

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

**Pirolisi termocatalitica del metano su
catalizzatori Fe/Al₂O₃ per produzione di
idrogeno**



Relatori

prof. Samir Bensaid

Enrico Sartoretti

Candidato

Piercosimo Vedele

Dicembre 2022

*Ai miei zii
Tattanu ed Elena*

Abstract

I combustibili fossili rappresentano l'attuale e principale fonte energetica di consistente sfruttamento da parte dell'uomo. Tuttavia l'utilizzo indiscriminato di tali fonti energetiche ha determinato l'emissione di elevate quantità di gas serra, principali responsabili del cambiamento climatico. Il passaggio dal fossile al rinnovabile potrebbe rappresentare un cambio di paradigma. Ciononostante impianti eolici, fotovoltaici e idroelettrici, per via della loro natura, generano uno scostamento tra la produzione di energia ed il suo consumo. Ecco perché, in una fase temporanea della transizione energetica, è necessaria la sostituzione della combustione delle fonti fossili con altre tecnologie che garantiscano una riduzione dell'impronta di carbonio accoppiata a una fornitura di energia programmabile. L'idrogeno in tal senso si inserisce nel solco dei vettori energetici più promettenti: il suo utilizzo garantisce un basso impatto ambientale e flessibilità del sistema energetico. Ad oggi le due principali tecnologie adottate per la produzione di idrogeno sono lo Steam Reforming del Metano e l'elettrolisi dell'acqua. Lo Steam Reforming del Metano (SMR) è la tecnica più diffusa ed economicamente vantaggiosa tuttavia è caratterizzata da elevate emissioni di gas serra. L'elettrolisi basata su fonti rinnovabili presenta un basso impatto ambientale ma costi di produzione elevati e una forte dipendenza dalle oscillazioni climatiche. Ne consegue la necessità, nel breve termine, di sviluppare tecniche a costi ridotti basate sullo sfruttamento dei combustibili fossili e con una bassa impronta di carbonio. In tal senso una soluzione tecnologica promettente è rappresentata dalla Pirolisi Termocatalitica del Metano (TPM). Tale processo si pone come principale mezzo di transizione verso una economia dell'idrogeno sostenibile. La TPM prevede la dissociazione della molecola di metano in idrogeno e carbonio elementare in presenza di catalizzatore. Pertanto il principale vantaggio di tale tecnica è la produzione di idrogeno pulito avendo carbonio solido come unico sottoprodotto. Il presente elaborato si propone di analizzare la produzione di idrogeno mediante TPM condotta su catalizzatori Fe-Al₂O₃. In particolare si sono studiate le prestazioni di due catalizzatori a base di ossido di ferro (40% wt.) su supporto di allumina (60% wt.) ottenuti mediante due differenti tecniche di sintesi quali *Wet-Impregnation* (WI) e *Solution Combustion Synthesis* (SCS). Diverse tecniche di caratterizzazione sono state implementate al fine di valutare la composizione e le proprietà strutturali (XRD, BET, Raman), morfologiche (FESEM) e chimiche (TPR) dei diversi campioni analizzati. Allo scopo di valutare le performance e le proprietà catalitiche delle due tipologie di catalizzatore, sono stati effettuati test di TPM a differenti condizioni operative. Risultati sperimentali mostrano come il catalizzatore ottenuto per impregnazione sia caratterizzato da attività inferiore ma al contempo maggiore stabilità rispetto al catalizzatore ottenuto per SCS. Dall'analisi delle immagini FESEM degli esausti si evince come si formino nanotubi di carbonio come principale prodotto solido del processo. Essi rappresentano un sottoprodotto ad alto valore aggiunto che può essere destinato a diverse applicazioni. Successivi studi possono essere condotti sulla separazione del prodotto carbonioso al fine di attuare la rigenerazione del catalizzatore in previsione di un nuovo utilizzo.

Abstract

Nowadays fossil fuels represent the main energy source of considerable exploitation by mankind. However, the indiscriminate use of these sources has led to the emission of large quantities of greenhouse gases, which are mainly responsible for climate change. The transition from fossil to renewable could represent a paradigm shift. Nevertheless wind, photovoltaic and hydroelectric plants, due to their nature, generate a difference between energy production and its consumption. In this way, in a temporary phase of the energy transition, it is necessary to replace the combustion of fossil fuels with other technologies that guarantee a reduction of carbon emissions and, at the same time, a programmable energy supply. In this sense, hydrogen represents one of the most promising energy carriers: its use guarantees a low environmental impact and flexibility of the energy system. Nowadays, the two main technologies adopted for the production of hydrogen are the Steam Reforming of Methane and the electrolysis of water. Steam Reforming of Methane (SMR) is the most widespread and economically advantageous technique. However it is characterized by high greenhouse gas emissions. Electrolysis based on renewable sources has a low environmental impact but high production costs and a strong dependence on climatic fluctuations. Therefore, in the short term, it is necessary to develop low-cost techniques based on the exploitation of fossil fuels with a low carbon footprint. In this sense, a promising technological solution is represented by the Thermocatalytic Pyrolysis of Methane (TPM). This process can be the main technology of energy transition towards a sustainable hydrogen economy. TPM involves the dissociation of the methane molecule into hydrogen and elemental carbon in the presence of a catalyst. The main advantage of this technique is the production of clean hydrogen with the formation of solid carbon as only by-product. The present thesis aims to analyze the production of hydrogen by TPM conducted on Fe-Al₂O₃ catalysts. In particular, the performance of two iron oxide-based catalysts (40% wt.) on alumina support (60% wt.), obtained through two different synthesis techniques such as Wet-Impregnation (WI) and Solution Combustion Synthesis (SCS), were studied. Different characterization techniques were carried out in order to evaluate the composition and structural (XRD, BET, Raman), morphological (FESEM) and chemical (TPR) properties of the different analyzed samples. TPM tests were carried out under different operating conditions in order to evaluate the performance and catalytic properties of the two types of catalyst. Experimental results show how the catalyst obtained by impregnation is characterized by lower activity and at the same time greater stability than the catalyst obtained through SCS. It is clear, from the analysis of the FESEM images of the exhausted samples, that carbon nanotubes are formed as main solid product of the process. Interestingly, they represent a high added value by-product that can be used for different applications. Subsequent studies can be conducted on the separation of the carbonaceous product in order restore the activity of the catalyst before of a new use.

Sommario

Indice Figure	v
Indice Tabelle	ix
1. Stato dell'arte della produzione energetica	1
2. Produzione di idrogeno: presente e futuro	7
2.1 Stato dell'arte della produzione di idrogeno	7
2.2 Stato dell'arte della Decomposizione Termica del Metano (TMD)	15
3. Metodologie sperimentali	25
3.1 Tecniche di sintesi	25
3.1.1 Wet Impregnation	25
3.1.2 Co-precipitation	26
3.1.3 Solution Combustion Synthesis (SCS)	28
3.2 Tecniche di caratterizzazione	29
3.2.1 Adsorbimento con azoto (metodo BET)	29
3.2.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)	31
3.2.3 Spettroscopia Raman	34
3.2.4 Temperature Programmed Reduction (TPR)	36
3.2.5 Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)	36
3.3 Test catalitici	37
3.3.1 Prova di pirolisi del metano	37
3.3.2 Prova di ossidazione del carbonio	40
4. Discussione dei risultati	41
4.1 Caratterizzazioni chimico-fisiche	41
4.1.1 Adsorbimento con azoto (metodo BET)	41
4.1.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)	42
4.1.3 Spettroscopia Raman	46
4.1.4 Temperature Programmed Reduction (TPR)	49
4.1.5 Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)	51
4.2 Termodinamica del processo	53
4.3 Cinetica di reazione	58
4.4 Cinetica di disattivazione	68
4.5 Test catalitici di pirolisi del metano	72
4.6 Test di ossidazione del carbonio	81

5. Metodologie di separazione	85
6. Conclusioni	87
Bibliografia	89

Indice Figure

Figura 1.1: Principali settori responsabili delle emissioni di gas clima-alteranti. Figura tratta da [3] con modifiche.

Figura 1.2: Andamento delle emissioni di CO₂eq a livello mondiale espresso in Gton. Figura tratta da [3] con modifiche.

Figura 1.3: Trend energia elettrica prodotta tramite fonti energetiche rinnovabili (FER) e idroelettrico nel quadriennio 2019-2022. Figura tratta da [5] con modifiche.

Figura 2.1: Domanda globale di idrogeno nel tempo e collocazione commerciale. Figura tratta da [3] con modifiche.

Figura 2.2: Schema di impianto utilizzato per la produzione di idrogeno mediante Steam Methane Reforming (SMR).

Figura 2.3: Rappresentazione schematica di una singola cella di elettrolizzatore (tipologia PEM) atta alla produzione di idrogeno.

Figura 2.4: Diagrammi entalpici di: a) Steam Methane Reforming (SMR); b) elettrolisi dell'acqua; c) pirolisi termica del metano. Le entalpie, ad eccezione di quelle di dissociazione, sono ricavate dal NIST (National Institute of Standards and Technology). Figura tratta da [13] con modifiche.

Figura 2.5: Meccanismi di reazione proposti per la reazione di pirolisi termocatalitica del metano.

Figura 2.6: Crescita dei filamenti di carbonio secondo meccanismo VLS a partire dalla decomposizione endotermica del metano su una particella di catalizzatore metallico. Figura tratta da [13] con modifiche.

Figura 2.7: Andamento delle pubblicazioni annuali a livello mondiale riguardanti la pirolisi del metano negli ultimi 20 anni (dati aggiornati al 17/11/2022).

Figura 3.1: Fasi di preparazione del catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – WI mediante tecnica di Wet Impregnation.

Figura 3.2: Fasi di preparazione del catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – CP mediante tecnica di co-precipitazione

Figura 3.3: Fasi di preparazione del catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – SCS mediante tecnica di Solution Combustion Synthesis.

Figura 3.4: Classificazione IUPAC delle sei categorie di isoterme di fisisorbimento. Figura tratta da [20].

Figura 3.5: Diffrazione di raggi X incidenti in piani reticolari paralleli e adiacenti di un cristallo. Figura tratta da [22] con modifiche.

Figura 3.6: Setup concettuale di un generico diffrattometro a raggi X.

Figura 3.7: Esempio di diffrattogramma tratto da analisi XRD di un campione esausto di Fe₄₀Al₆₀ – WI nel quale è possibile riconoscere i picchi caratteristici di tale metodo analitico.

Figura 3.8: Schema dei livelli energetici vibrazionali coinvolti nella spettroscopia Raman.

Figura 3.9: Esempio di spettro Raman di un campione esausto di Fe₄₀Al₆₀ – CP nel quale è possibile riconoscere i picchi caratteristici di tale metodo analitico.

Figura 3.10: *Flow-sheet* semplificato del sistema utilizzato in ambito di prova.

Figura 4.1: Isoterme di adsorbimento dei tre campioni analizzati mediante tecnica di fisisorbimento di azoto.

Figura 4.2: Diffrattogrammi delle tipologie di catalizzatore sintetizzate. Per ultimo è riportato lo spettro dell'allumina.

Figura 4.3: Confronto dei diffrattogrammi del catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – WI fresco ed esausto, testato alla temperatura di 800°C in assenza di silice.

Figura 4.4: Confronto dei diffrattogrammi del catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – SCS fresco ed esausto, testato alla temperatura di 800°C in assenza di silice.

Figura 4.5: Confronto dei diffrattogrammi dei catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS esausti, testati alla temperatura di 800°C in assenza di silice.

Figura 4.6: Spettri Raman relativi alle tre tipologie di catalizzatori freschi.

Figura 4.7: Spettri Raman relativi ai catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS esausti e confronto con spettro del Fe40Al60 – WI fresco.

Figura 4.8: Profili TPR per le tre tipologie di catalizzatore presi in esame al variare della temperatura.

Figura 4.9: Immagini FESEM della morfologia superficiale del catalizzatore Fe40Al60 – WI fresco a) - b) ed esausto c) - d).

Figura 4.10: Immagini FESEM della morfologia superficiale del catalizzatore Fe40Al60 – SCS fresco a) - b) ed esausto c) - d).

Figura 4.11: Diagramma di Francis. Figura tratta da [28] con modifiche.

Figura 4.12: Andamento della conversione termodinamica al variare della temperatura alla pressione parziale di metano di 0,004 bar e di 1 bar.

Figura 4.13: Confronto andamento della conversione termodinamica al variare della temperatura alla pressione parziale di metano di 0,004 bar tra report [31] e conclusioni presente lavoro di tesi.

Figura 4.14: Rette interpolanti il set di punti sperimentali mediante i quali è possibile ricavare l'ordine di reazione delle due diverse tipologie di catalizzatori testati.

Figura 4.15: Set sperimentale di punti ricavato a quattro diverse temperature al variare della portata la cui interpolazione lineare permette di ricavare la costante cinetica associata alla reazione alla temperatura a cui essa è condotta. Catalizzatore Fe40Al60 – WI.

Figura 4.16: Set sperimentale di punti ricavato a quattro diverse temperature al variare della portata la cui interpolazione lineare permette di ricavare la costante cinetica associata alla reazione alla temperatura a cui essa è condotta. Catalizzatore Fe40Al60 – SCS.

Figura 4.17: Diagramma di Arrhenius del $\ln(k)$ vs $1/T$ per i catalizzatori Fe40Al60 – SCS e Fe40Al60 – WI (ordine di reazione calcolato a 775 °C).

Figura 4.18: Fitting lineare (per le tre temperature campione) delle curve $\ln(C_{CH_4,0}/C_{CH_4})^{(1-d)}$ vs t a partire dalle quali è possibile ricavare l'ordine di disattivazione del catalizzatore Fe40Al60 – SCS.

Figura 4.19: Fitting lineare (per le tre temperature campione) delle curve $\ln(C_{CH_4,0}/C_{CH_4})^{(1-d)}$ vs t a partire dalle quali è possibile ricavare l'ordine di disattivazione del catalizzatore Fe40Al60 – WI.

Figura 4.20: Diagramma di Arrhenius del $\ln(k_d)$ vs $1/T$ per i catalizzatori Fe40Al60 – SCS e Fe40Al60 – WI per la cinetica di disattivazione.

Figura 4.21: Tipiche curve di consumo di idrogeno per i due catalizzatori testati durante la fase di pretrattamento.

Figura 4.22: Curve TPR di consumo di idrogeno in funzione del tempo per le tipologie di catalizzatore Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS.

Figura 4.23: Curve di concentrazione del metano in funzione del tempo per il catalizzatore Fe40Al60 – WI testato alle temperature di 750 – 775 - 800 °C (prove TOS).

Figura 4.24: Curve di concentrazione del metano in funzione del tempo per il catalizzatore Fe40Al60 – SCS testato alle temperature di 750 – 775 - 800 °C (prove TOS).

Figura 4.25: Curve di conversione del metano per il catalizzatore Fe40Al60 – WI testato alle tre temperature 750 -775 - 800 °C (prove TOS).

Figura 4.26: Curve di conversione del metano per il catalizzatore Fe40Al60 – SCS testato alle tre temperature 750 -775 - 800 °C (prove TOS).

Figura 4.27: Curve di concentrazione dell'idrogeno prodotto in funzione del tempo per il catalizzatore Fe40Al60 – WI testato alle temperature di 750 – 775 - 800 °C (prove TOS).

Figura 4.28: Curve di concentrazione dell'idrogeno prodotto in funzione del tempo per il catalizzatore Fe40Al60 – SCS testato alle temperature di 750 – 775 - 800 °C (prove TOS).

Figura 4.29: Andamento nel tempo della resa della reazione di pirolisi del metano per il catalizzatore Fe40Al60 – WI testato alle tre temperature 750 -775 - 800 °C (prove TOS).

Figura 4.30: Andamento nel tempo della resa della reazione di pirolisi del metano per il catalizzatore Fe40Al60 – SCS testato alle tre temperature 750 -775 - 800 °C (prove TOS).

Figura 4.31: Curva di ossidazione del prodotto carbonioso adeso sulla superficie di un catalizzatore Fe40Al60 – SCS precedentemente testato a 800 °C mediante prova TOS.

Figura 4.32: Confronto delle curve di conversione del catalizzatore Fe40Al60 – WI testato “fresco” a 800 °C e testato in seguito al processo di rigenerazione alla medesima temperatura.

Indice Tabelle

Tabella 2.1: Classificazione a colori dell'idrogeno sulla base di fonti di approvvigionamento, processo produttivo ed impatto ambientale.

Tabella 2.2: Costo di produzione dell'idrogeno in €/kg sulla base della classificazione a colori (dati aggiornati al 2019).

Tabella 2.3: Confronto tra le due principali tipologie di elettrolizzatori in uso in ambito industriale per la produzione di idrogeno.

Tabella 2.4: Analisi comparativa tra diverse tecnologie di produzione di idrogeno consolidate ed emergenti. I range di valori inseriti per l'elettrolisi esemplificano le caratteristiche di elettrolizzatori AEL e PEMEL. Il dato di richiesta energetica riferito a SMR&CCS è calcolato ipotizzando un processo di stoccaggio tramite lavaggio con ammine (MEA). I dati di emissioni relativi a Elettrolisi e TMD sono calcolati ipotizzando una fornitura energetica rinnovabile a zero impatto ambientale.

Tabella 2.5: Caratteristiche delle principali tecniche di pirolisi del metano.

Tabella 3.1: Parametri di processo dei test catalitici.

Tabella 4.1: Proprietà dei catalizzatori ricavate mediante adsorbimento con azoto.

Tabella 4.2: Dimensioni medie dei cristalliti (nm) calcolate mediante equazione di Scherrer per le tre tipologie di catalizzatore sintetizzate.

Tabella 4.3: Valori di ossigeno contenuto in ciascun campione e liberato in fase di riduzione.

Tabella 4.4: Ripartizione step di riduzione per ciascuna tipologia di catalizzatore.

Tabella 4.5: Valori di velocità di reazione del metano per le due tipologie di catalizzatore al variare della concentrazione iniziale.

Tabella 4.6: Parametri ricavabili da interpolazione lineare del set di punti sperimentali ottenuti mediante prova a varie concentrazioni di metano in ingresso.

Tabella 4.7: Caratteristiche delle rette ricavate mediante interpolazione lineare del set di dati sperimentali ottenuto dalle prove a varie temperature (costanti durante le prove) al variare della portata in ingresso per il catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – WI.

Tabella 4.8: Caratteristiche delle rette ricavate mediante interpolazione lineare del set di dati sperimentali ottenuto dalle prove a varie temperature (costanti durante le prove) al variare della portata in ingresso per il catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – SCS.

Tabella 4.9: Parametri cinetici ricavati da intercetta e pendenza delle rette di Arrhenius per i catalizzatori Fe₄₀Al₆₀ – SCS e Fe₄₀Al₆₀ – WI.

Tabella 4.10: Parametri utilizzati nell'ambito delle valutazioni sul mass transfer esterno per una particella di catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – WI e Fe₄₀Al₆₀ - SCS testati a 775 °C.

Tabella 4.11: Parametri utilizzati nell'ambito del calcolo del modulo di Thiele per i due catalizzatori testati a 775 °C.

Tabella 4.12: Parametri cinetici di disattivazione ricavati da intercetta e pendenza delle rette di Arrhenius per i catalizzatori Fe₄₀Al₆₀ – SCS e Fe₄₀Al₆₀ – WI.

Tabella 4.13: Idrogeno prodotto durante le prove TOS dai catalizzatori Fe₄₀Al₆₀ – WI e Fe₄₀Al₆₀ – SCS alle temperature 750 – 775 – 800 °C.

Tabella 4.14: Valori di selettività globali mediati nell'arco di 6 ore di test TOS ottenuti per i catalizzatori Fe₄₀Al₆₀ – WI e Fe₄₀Al₆₀ – SCS testati alle temperature di 750 – 775 – 800 °C.

Tabella 4.15: Percentuale di carbonio teoricamente depositata sulla superficie dei catalizzatori Fe₄₀Al₆₀ – WI e Fe₄₀Al₆₀ – SCS testati alle temperature di 750 – 775 – 800 °C a partire dal metano.

Tabella 4.16: Confronto tra la quantità di carbonio teorico calcolato sulla base del metano consumato e CO prodotto durante la pirolisi e la quantità di carbonio effettivamente presente su un campione Fe₄₀Al₆₀ – SCS precedentemente soggetto a pirolisi a 800°C per 6 ore (TOS).

Tabella 4.17: Confronto valori di idrogeno prodotto e percentuale di carbonio teoricamente depositata sulla superficie del catalizzatore Fe40Al60 – WI testato a 800 °C fresco e rigenerato.

1. Stato dell'arte della produzione energetica

I combustibili fossili rappresentano l'attuale e principale fonte energetica di consistente sfruttamento da parte dell'uomo. L'umanità nel suo complesso ha prosperato grazie alla loro relativa disponibilità e basso costo. Essi esemplificano il concetto stesso di vettore energetico: l'energia chimica contenuta è convertita con una certa efficienza in energia termica ed elettrica mediante centrali elettriche secondo la reazione di combustione. Ne è un esempio la reazione di combustione del metano (1.1):



I combustibili fossili sono il prodotto della sedimentazione di materiale organico (generalmente molto semplice come microrganismi unicellulari e pluricellulari) avvenuta milioni di anni fa. Le elevate pressioni a cui furono soggetti tali depositi, in particolar modo in corrispondenza dei fondali oceanici, hanno determinato una compattazione del sedimento ed una stratificazione degli stessi. Ciò ha impedito il passaggio di ossigeno all'interno dell'ambiente di contenimento del materiale organico che nel tempo è stato soggetto a progressiva degradazione (cracking) per mano di microrganismi anaerobi. Il periodo di formazione del giacimento ha determinato anche la natura del suo contenuto. Giacimenti più antichi sono caratterizzati da volumi maggiori di gas naturale per via del tempo necessario alla degradazione del materiale organico in molecole volatili e dunque molto semplici (catene idrocarburiche che vanno da 1 a 4 atomi di carbonio). Giacimenti più recenti sono caratterizzati da volumi maggiori di idrocarburi in fase liquida con catene idrocarburiche più o meno lunghe a seconda dell'età del deposito. Diverso il caso del carbone, generato dal decadimento e sedimentazione della vegetazione (materiale organico più complesso) avvenuti milioni di anni fa e generalmente associato a giacimenti terrestri [1]. A parità di energia ottenuta dalla combustione, il carbone rappresenta il combustibile fossile più inquinante con emissioni di gas serra il 26% superiori a quelle del petrolio ed il 45% superiori a quelle del gas naturale [2]. Si sottolinea come, per via della sua elevata disponibilità, facilità di utilizzo e convenienza economica, esso rappresenti oggi la principale fonte energetica di paesi in via di sviluppo nonché di grandi colossi dell'economia mondiale come Cina, India e Stati Uniti. Tuttavia le conseguenze dell'utilizzo del carbone per la salute e l'ambiente, in concomitanza con l'impiego del più economico gas naturale hanno contribuito al declino globale di questo combustibile ad eccezione dei paesi più economicamente fragili. Petrolio e gas naturale, a differenza del carbone, vedono crescere nel tempo la loro domanda. Per ciò che concerne il petrolio questo è imputabile non solo all'incremento dei trasporti, ma anche al suo utilizzo nell'ambito petrolchimico. Il gas naturale ha sfruttato invece le innovazioni tecnologiche atte all'estrazione di risorse che altrimenti in passato sarebbe stato troppo costoso raggiungere. Trattasi inoltre di un prodotto più pulito del carbone e del petrolio in termini di emissioni, ma pur sempre responsabile di un quinto delle emissioni totali mondiali.

Responsabile dei cambiamenti climatici è l'emissione di gas ad effetto serra i quali possono avere origine naturale o antropogenica. Le prime sono dovute ad attività vulcaniche, incendi forestali di origine naturale ed altri eventi non influenzati da attività antropiche. Le emissioni di origine antropogenica hanno origine da attività influenzate dall'uomo, in particolare emissioni derivanti da produzione energetica (generate dalla combustione dei combustibili), oppure scaturite da processi industriali, agricoltura, gestione degli ecosistemi o trattamento dei rifiuti. La metodologia per la stima delle emissioni dei gas ad effetto serra è elaborata dall'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) principale organismo internazionale per la valutazione dei cambiamenti climatici. I gas clima-alteranti GHG (GreenHouse Gases) ad effetto diretto sono:

- Diossido di carbonio (CO₂);
- Metano (CH₄);
- Protossido di azoto (N₂O);

Ad oggi in Italia, le principali fonti di emissione di GHG sono riconducibili, per oltre il 55%, alla combustione di combustibili fossili (**Error! Reference source not found..!Error! Reference source not found.**) per vari scopi ad eccezione del trasporto [3].

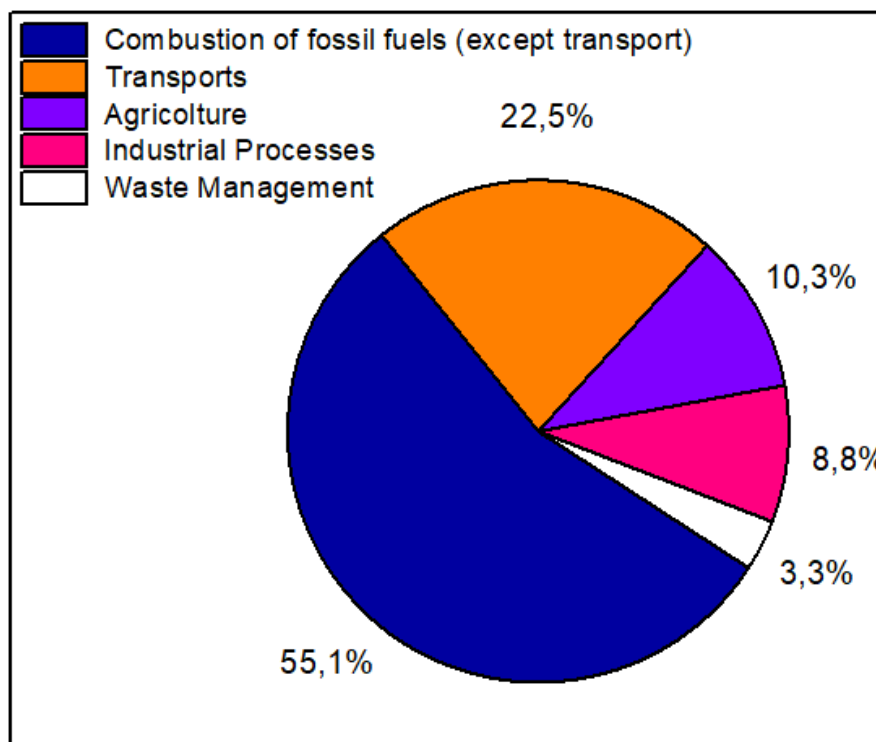


Figura 1.1: Principali settori responsabili delle emissioni di gas clima-alteranti. Figura tratta da [3] con modifiche.

Le emissioni di gas serra vengono stimate in ‘CO₂ equivalente’ (CO₂eq), parametro che esprime l’impatto sul riscaldamento globale di una certa quantità di gas serra rispetto alla stessa quantità di anidride carbonica. Ciascun gas che concorre all’aumento dell’effetto serra è considerato nel calcolo della CO₂eq in funzione del proprio potere clima-alterante GWP (Global Warming Potential) rispetto a quello della CO₂. Convenzionalmente all’anidride carbonica è associato un GWP pari a 1. Le emissioni di gas serra sono espresse come CO₂eq semplicemente tramite prodotto tra massa del gas serra preso in considerazione ed il GWP del medesimo gas. Per convenzione ci si riferisce ad un arco temporale per il quale vale il confronto tra gli effetti del gas serra in esame e dell’anidride carbonica (100 anni). Ad esempio, dato il GWP del metano pari a 24 in 100 anni, tale valore indica che l’emissione di 1 tonnellata di metano equivale, ai fini del riscaldamento globale, all’emissione di 24 tonnellate di anidride carbonica. Il maggiore consumo di energia, unito al ribasso dei prezzi dei combustibili fossili, ha determinato un progressivo incremento delle emissioni globali di CO₂ del settore energetico. Il mancato allineamento dei Paesi esterni all’Europa alle politiche di lotta al cambiamento climatico ha permesso il raggiungimento del picco massimo di emissioni annuali di CO₂eq nel 2018, pari a 33,3 Gton, trend confermato anche nel 2019 (**Error! Reference source not found.**). Nonostante il potere climalterante della CO₂ sia inferiore a quello degli altri gas ad effetto serra esso contribuisce al 99% delle emissioni di CO₂eq. Tale percentuale va letta alla

luce del fatto che le emissioni di CO₂ derivano principalmente dalla combustione di combustibili fossili ai fini energetici e di trasporto.

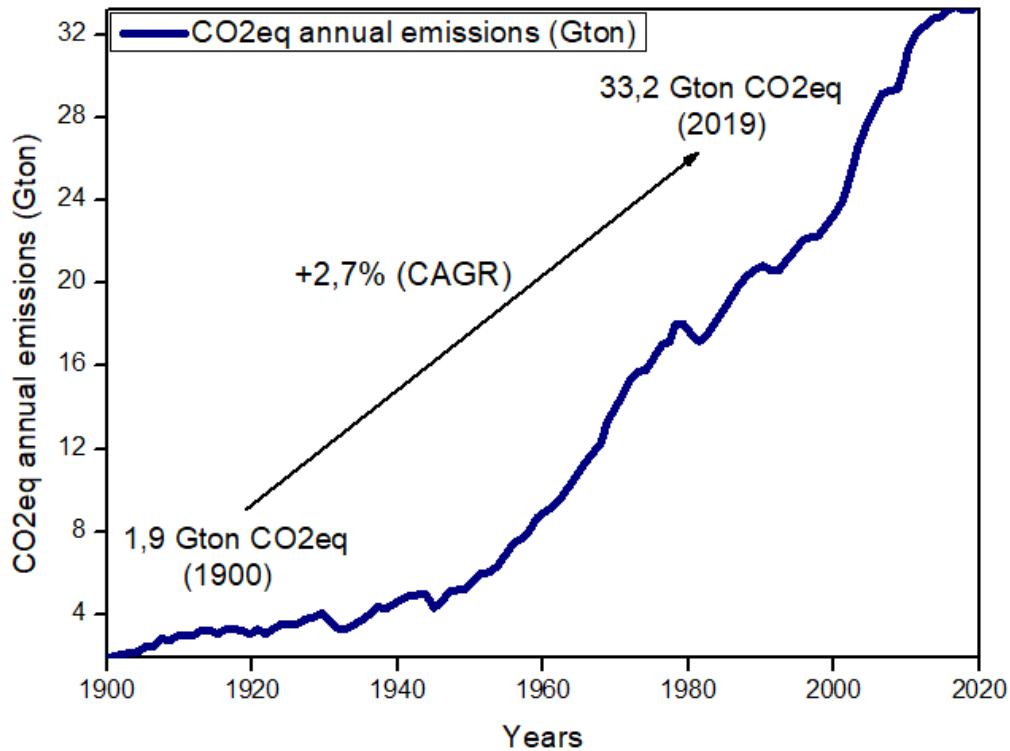


Figura 1.2: Andamento delle emissioni di CO₂eq a livello mondiale espresso in Gton. Figura tratta da [3] con modifiche.

Si osserva come, al 2015, la principale fonte di energia sia rappresentata dai combustibili fossili con l'82% e solo il 18% dell'energia sia ricavata dal rinnovabile e dal nucleare [3]. È evidente pertanto l'impatto che ha l'utilizzo indiscriminato di tali prodotti sull'ambiente. Parole chiave in questo senso sono 'riscaldamento globale' e 'cambiamento climatico', entrambe associate all'impronta antropica. A tal fine gli Accordi di Parigi COP21 del 2015 hanno rappresentato una prima valida risposta alla minaccia rappresentata dai cambiamenti climatici tenendo in considerazione le grandi differenze sociali ed economiche tra i diversi stati firmatari. I principali obiettivi che si pone il trattato sono:

- Mantenimento della temperatura media mondiale ben al di sotto di 2°C rispetto ai livelli preindustriali, proseguendo l'azione volta a limitare tale aumento a 1,5°C;
- Miglioramento delle capacità di adattamento agli effetti negativi dei cambiamenti, promuovendo uno sviluppo economico a basse emissioni di gas serra con modalità che non minaccino la produzione alimentare;
- Raggiungimento anticipato del picco di emissioni di gas serra, riconoscendo che questo richiederà tempi più lunghi per i paesi in via di sviluppo intraprendendo rapide riduzioni in seguito.

È evidente tuttavia come il confine tra successo e fallimento di tali trattati sia particolarmente labile. Se da un lato vi è stato per la prima volta il coinvolgimento di Cina, India e USA tra i paesi firmatari e lo stanziamento di una somma rilevante per le azioni di mitigazione del cambiamento, dall'altro non viene mai fatta menzione dei termini 'petrolio', 'carbone' e 'combustibili fossili'. Si evince a questo punto la principale problematica associata

al percorso di transizione energetica. Trattasi di una tematica prettamente politica ovvero l'incapacità dei governi mondiali di prendere contromisure drastiche (e impopolari) al cambiamento climatico. Basti semplicemente pensare al fatto che gli Accordi di Parigi siano definiti 'legalmente vincolanti' pur non costituendo un obbligo la loro osservanza da parte dei Paesi firmatari. Poiché nessuna istituzione sovranazionale (in questo caso l'ONU), ha la possibilità concreta di scavalcare la sovranità di un Paese, l'unica azione che è possibile intraprendere è rendere 'indirettamente coercitivo' il rispetto di determinati obiettivi e impegni. Un esempio è l'applicazione di sanzioni o l'esclusione da programmi comunitari come strumenti per perseguire gli obiettivi individuati dagli Accordi. Si giunge dunque ad una prima, importante, asserzione: i principali ostacoli alla transizione energetica sono di tipo politico-economico, non tecnologico. L'Accordo di Parigi prevede che i Paesi firmatari depositino dopo la ratifica i cosiddetti INDCs (Intended Nationally Determined Contributions), documenti contenenti gli impegni e le misure che ogni Paese assume per realizzare gli obiettivi del trattato. Analizzando gli INDCs depositati si rileva come, sulla base degli impegni assunti in concreto, nel 2040 il peso dei combustibili fossili possa scendere al solo 70% del totale dei consumi energetici globali. Un risultato distante dal 50% fissato dal trattato, soglia minima necessaria per contenere l'aumento delle temperature al di sotto dei due gradi entro la fine del secolo. Sulla base dei calcoli elaborati da Corrado Clini, ex direttore generale del ministero dell'ambiente italiano e successivamente Ministro, realizzare i modesti risultati degli INDCs ha un costo elevato: almeno 15.000 miliardi di dollari in investimenti per infrastrutture e tecnologie. Questo per il raggiungimento del solo 70% di dipendenza dai combustibili fossili succitato. Il conseguimento del 50%, fissato dagli Accordi richiederebbe oltre 45.000 miliardi di dollari secondo i calcoli effettuati dall'Agenzia Internazionale dell'Energia (AIE). La decarbonizzazione economica pertanto costerebbe nei prossimi venticinque anni tra il 20% e il 60% del totale degli investimenti che l'AIE prevede sarebbero comunque destinati ai settori energetici tradizionali. Senza contare ovviamente le spese necessarie al risanamento dei danni provocati dal cambiamento climatico e l'adattamento alle mutate condizioni ambientali [4].

Ecco allora che si inserisce il discorso politico necessario alla transizione. Solo un'azione coordinata di tutti gli attori della comunità internazionale può assicurare la realizzazione di interventi di tale importanza. Esempio classico di cooperazione internazionale è il Protocollo di Montréal del 1987 sulla salvaguardia e protezione dello strato di ozono. Il prevalere degli egoismi nazionali e delle scelte a breve termine dettate dalla mera politica rappresentano dunque il principale ostacolo al cambiamento di tale paradigma. Un primo passo è l'introduzione di una tassa sulle emissioni globali (carbon tax) e l'eliminazione dei sussidi per le fonti fossili. L'istituzione di una tassa sulle emissioni avrebbe il duplice vantaggio: impedire la concorrenza sleale sul mercato globale dell'energia (delocalizzazione verso Paesi con politiche ambientali meno stringenti) e al contempo stimolerebbe la competizione tecnologica. Un progressivo incremento di tale tassa obbligherebbe le aziende più impattanti dal punto di vista ambientale ad effettuare una transizione che ora, dal punto di vista economico, è considerata poco conveniente. L'aspetto più controverso riguarda ovviamente le ripercussioni che avrebbe uno shift energetico. Si andrebbe infatti a modificare la matrice energetica dell'economia, nonché i modelli di produzione e consumo di beni e servizi. Si consideri semplicemente l'aviotrasporto. Negli ultimi ventiquattro anni il traffico aereo è aumentato dell'80% e della stessa percentuale sono aumentate le emissioni di anidride carbonica. Nel 2017, con 4,1 miliardi di passeggeri, si era registrato un aumento del 7,1% del traffico rispetto al 2016. Mantenendo invariato tale trend di crescita si assisterebbe ad un ulteriore aumento del 45% delle emissioni di anidride carbonica entro il 2035 [4]. L'effetto della carbon tax sul settore del trasporto aereo determinerebbe un incremento del prezzo dei biglietti, riducendo il numero di passeggeri e, conseguentemente le emissioni associate. Indipendentemente dall'istituzione

di una tassa globale sul carbonio, è dunque la sostenibilità dei modelli di consumo ad essere messa in discussione.

La vita secondo gli attuali standard di benessere, che va dalla mera quotidianità del singolo individuo, dalla collettività pubblica sino all'ambito squisitamente lavorativo, si basa, come ampiamente dimostrato, sulla capacità di soddisfare il fabbisogno energetico. Un fabbisogno caratterizzato da una richiesta variabile durante l'anno, tenendo in considerazione eventuali picchi. L'imperativo riguardo la capacità di soddisfare tale richiesta energetica è stato, sino ad ora, unico: produzione di energia a qualsiasi costo al minimo costo.

L'interpretazione data a tale frase è semplice, ovvero sopperire al fabbisogno energetico mondiale al minor costo economico possibile. Tale visione miope della società non tiene tuttavia in considerazione le ripercussioni che ha la combustione indiscriminata di fonti fossili come principale fonte energetica. In primis per l'impatto ambientale che ha la produzione di gas clima-alteranti generati dalla combustione ed in secundis a causa della non rinnovabilità di tali sostanze. I combustibili fossili infatti sono una fonte di energia non rinnovabile per via della loro caducità intrinseca, degli elevati tempi di rinnovo e della limitata disponibilità. La non rinnovabilità rappresenta un problema sia dal punto di vista chimico che dal punto di vista energetico e questo perché tali sostanze sono caratterizzate da alta densità energetica e quindi difficilmente sostituibili. Solo in alcune piccole e sporadiche eccezioni è possibile sostituire il loro utilizzo con biomasse di recupero, tuttavia sono necessarie ingenti quantità ed il processo spesso non è sostenibile economicamente. Nell'ambito dei trasporti (ed in particolar modo nell'aviotrasporto, citato precedentemente) è quasi impossibile sostituire tali combustibili con fonti alternative data la loro elevata densità energetica in volumi contenuti. Diverso è il contesto dei trasporti via mare o su strada, su cui già si sta lavorando da decenni, e soprattutto della produzione di energia elettrica. In Italia in media circa il 39% della richiesta energetica totale è soddisfatta dal rinnovabile, di cui ben il 38% dall'idroelettrico [5]. Si tratta comunque di percentuali variabili nel tempo che dipendono dalle condizioni ambientali e dunque su cui è difficile fare affidamento. L'accezione negativa riservata al concetto stesso di 'fonte non rinnovabile' è associata anche e soprattutto alle ripercussioni che tali sorgenti hanno sull'ecosistema. È importante sottolineare come ad essere inquinanti non siano i combustibili fossili in quanto tali ma l'utilizzo che se ne fa nell'ambito della produzione di energia. Va da sé che la generazione di energia mediante centrali elettriche che sfruttino la combustione delle fonti fossili sia impattante dal punto di vista ambientale ma al contempo garantisca una flessibilità di produzione che le fonti rinnovabili tradizionali non hanno. Eolico e solare sono tecnologie 'meteopatiche', fortemente condizionate dalle condizioni climatiche perché caratterizzate da variabilità e non predicibilità. Lo stesso stoccaggio dell'energia tramite batterie è cruciale per i futuri sistemi energetici ma non rappresenta una soluzione allo sbilanciamento tra domanda e richiesta energetica. Lo stesso idroelettrico, da sempre una delle risorse che offrono una maggiore flessibilità, sicurezza e sostenibilità, è minacciato da fenomeni siccitosi sempre più frequenti. Basti pensare che in Italia la quota di idroelettrico sulla produzione energetica tramite fonti rinnovabili (**Error! Reference source not found.**) è calata dal 35% nel 2019 al 26,5% nel 2022 [5].

Il passaggio dal fossile al rinnovabile rappresenta pertanto un cambio di paradigma. Da un modello di generazione di energia del tutto programmabile ma poco sostenibile dal punto di vista ambientale, si va verso uno scenario la cui caratteristica intrinseca è la non programmabilità. Per mancanza di programmabilità delle fonti rinnovabili si intende che la continuità di flusso energetico e disponibilità non sono soggette a preventiva decisione e non sempre coincide con la domanda energetica. La gestione energetica odierna e futura è improntata sulla flessibilità, ovvero la capacità di far fronte ad alterazioni improvvise dell'equilibrio domanda-offerta, stress di rete e situazioni eccezionali. Impianti eolici,

fotovoltaici e, in futuro, anche idroelettrici, per via della loro natura generano uno scostamento tra produzione di energia e il suo consumo. Ecco perché, in una fase temporanea della transizione energetica, è necessaria la sostituzione della combustione delle fonti fossili con altre tecnologie che garantiscano da un lato una riduzione dell'impronta di carbone, dall'altro una fornitura di energia programmabile. Fino a quando l'utilizzo delle energie rinnovabili non sarà sufficientemente diffuso, i processi basati sullo sfruttamento di risorse fossili continueranno ad essere fondamentali, proseguendo la ricerca di tecnologie pulite che possano essere implementate a livello industriale.

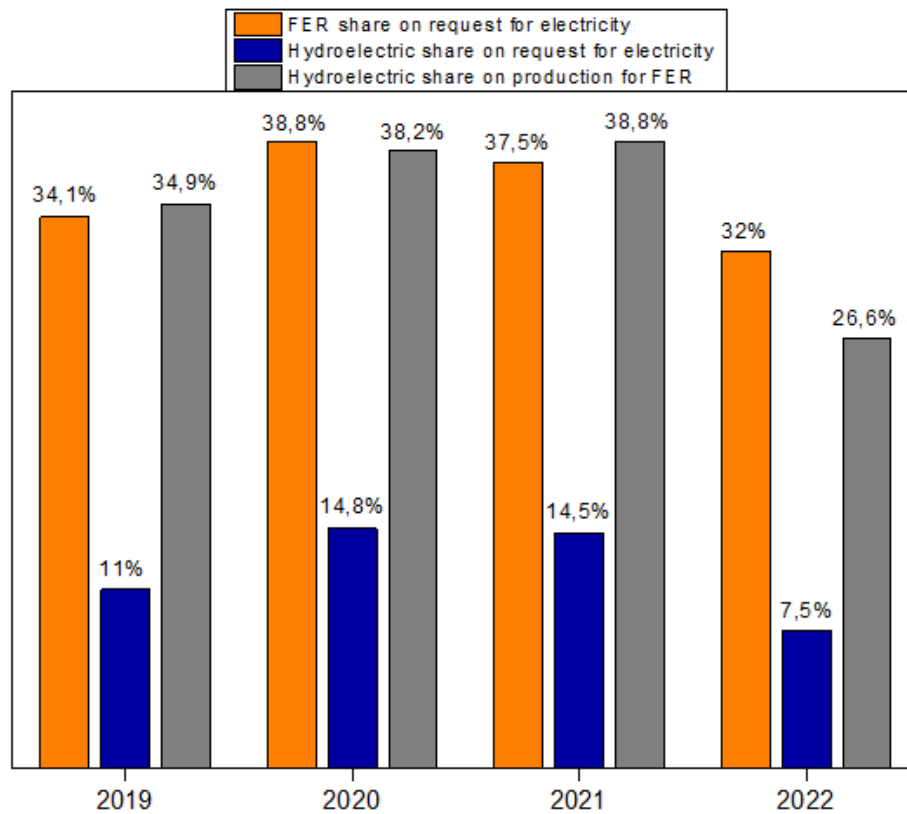


Figura 1.3: Trend energia elettrica prodotta in Italia tramite fonti energetiche rinnovabili (FER) e idroelettrico nel quadriennio 2019-2022. Figura tratta da [5] con modifiche.

2. Produzione di idrogeno: presente e futuro

Da qui nasce l'esigenza di valutare sistemi o vettori energetici alternativi che garantiscano il corretto apporto energetico e al contempo non impattino sull'ecosistema. L'idrogeno in tal senso si inserisce nel solco dei vettori energetici in grado di veicolare energia senza avere ripercussioni negative sull'ambiente. Si tratta di una molecola biatomica ad alta densità energetica e, tra tutti gli elementi che compongono la materia, è il più leggero e abbondante. Sulla Terra si trova principalmente in forma combinata (con l'ossigeno sotto forma di acqua o con il carbonio sotto forma di idrocarburi) ma anche direttamente in forma gassosa. È proprio in questa forma che costituisce il 90% della massa visibile dell'universo. Tra i combustibili convenzionali è quello con il massimo contenuto di energia per unità di peso (tre volte superiore alla benzina) e, combinato con l'ossigeno nelle celle a combustibile, può essere utilizzato per la produzione di energia elettrica e acqua. Tuttavia, poiché sulla Terra è presente prevalentemente in forma combinata, per produrlo sono necessarie o tecnologie impattanti dal punto di vista ambientale o tecnologie particolarmente energivore. Per le sue caratteristiche l'idrogeno può avere un ruolo decisivo nel processo di decarbonizzazione ma vi sono ancora alcuni usi finali che ad oggi rendono più difficile la transizione tramite elettrificazione diretta. Trattasi di settori 'Hard to abate' e consistono principalmente nel settore industriale, aviazione e marittimo. Come accennato, sulla Terra l'idrogeno non è disponibile in natura singolarmente bensì in forma combinata e l'estrazione prevede di sostenere costi economici e ambientali. Il contributo di un'altra forma di energia per la sua produzione rende l'idrogeno un vettore energetico e non una fonte energetica (come invece sono definite quella eolica o solare). Esso presenta tre caratteristiche chiave che lo rendono un vettore energetico promettente per il futuro:

- Permette la decarbonizzazione, da un lato tramite zero emissioni negli usi finali, dall'altro attraverso processi di produzione dello stesso totalmente decarbonizzati o ad emissioni molto ridotte;
- Garantisce flessibilità e resilienza al sistema energetico, riducendo picchi di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili e sostenendo la diffusione delle rinnovabili non programmabili;
- Può essere trasportato attraverso la rete del gas esistente permettendo di collegare i poli di produzione e domanda, riducendo i costi di fornitura e garantendo sicurezza e continuità dell'approvvigionamento.

2.1 Stato dell'arte della produzione di idrogeno

Nonostante le caratteristiche enunciate, l'idrogeno non presenta ancora un ruolo definito all'interno del mix energetico ma, ad oggi, è utilizzato prevalentemente come feedstock ovvero come materia prima. Si inserisce infatti nei processi chimici di produzione di ammoniaca, metanolo, concimi per l'agricoltura e prodotti petroliferi. La domanda globale di tale prodotto è passata da 18,2 milioni di tonnellate nel 1975 a 73,9 milioni di tonnellate nel 2018 (**Figura 2.1**) e si stima, per il futuro, una crescente importanza come vettore energetico nel settore dei trasporti, industriale e residenziale [3].

È importante sottolineare come non tutte le tipologie di idrogeno siano uguali ma sono classificate attraverso colorazione specifica sulla base della fonte di estrazione e dell'impatto che ha tale produzione (**Tabella 2.1**):

- Idrogeno 'viola', ricavato dall'acqua tramite elettrolisi. L'energia elettrica necessaria all'estrazione proviene da centrali nucleari. Le emissioni di CO₂ sono nulle, tuttavia vanno considerate nel computo le scorie generate dai processi nucleari;

- Idrogeno ‘grigio’, ricavato dal metano mediante reazione di steam reforming (SMR). Trattasi della principale tipologia di produzione di idrogeno e caratterizzato da elevate emissioni di anidride carbonica (sia dal processo di riscaldamento che dalla reazione stessa);
- Idrogeno ‘blu’, ricavato dal metano ma, in questo caso, la metodologia di estrazione è accoppiata al processo di Carbon Capture Storage (CCS). L’anidride carbonica prodotta è ‘fisicamente’ sequestrata mediante tecniche di purificazione del flusso gassoso in uscita dall’impianto di produzione e successivamente stoccata;
- Idrogeno ‘verde’, ricavato tramite elettrolisi dell’acqua. In questo caso la fonte di energia elettrica necessaria per portare avanti il processo presenta origine rinnovabile.

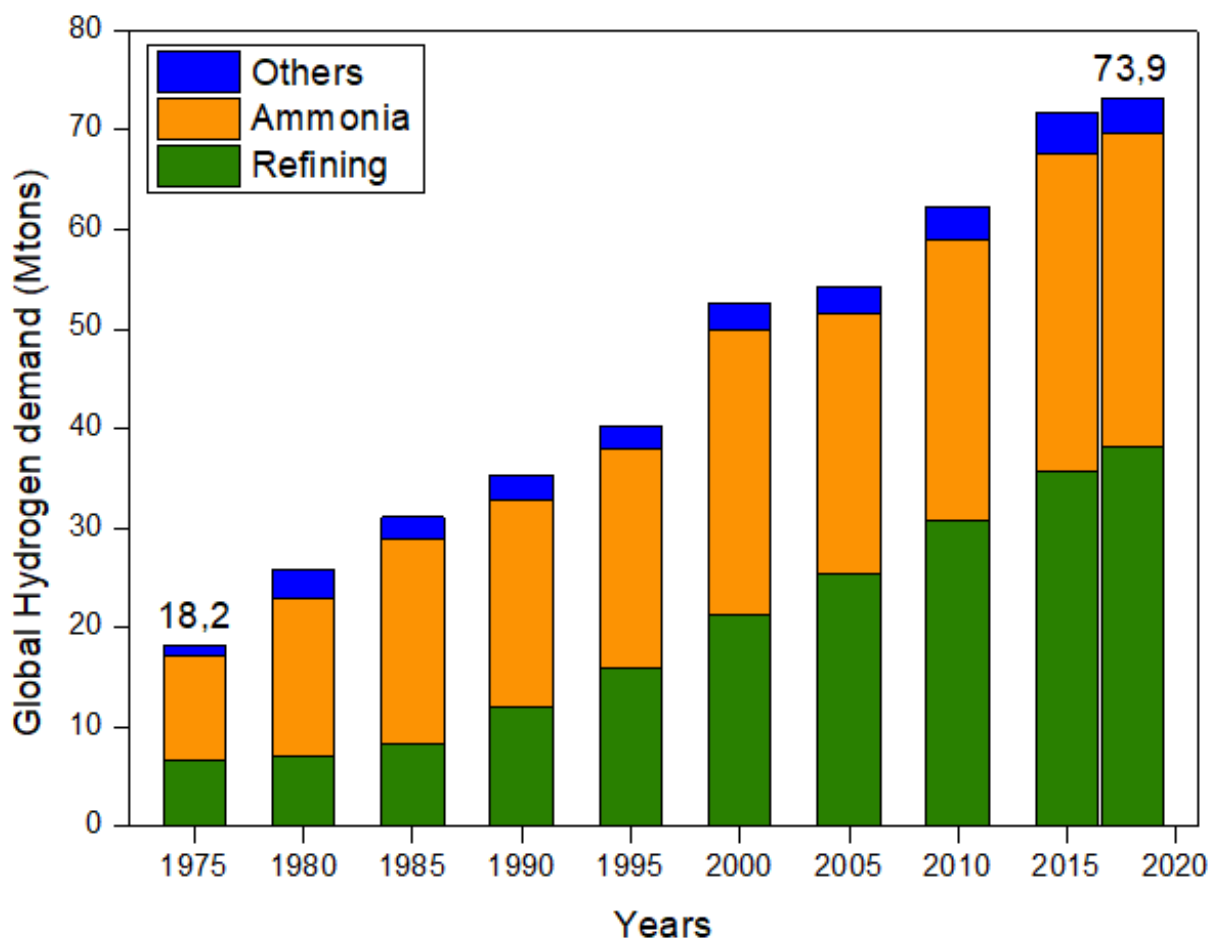


Figura 2.1: Domanda globale di idrogeno nel tempo e collocazione commerciale. Figura tratta da [3] con modifiche.

Trattasi chiaramente di classificazioni non univoche. Esistono tonalità cromatiche intermedie a seconda dell’origine della sorgente dell’idrogeno. Oltre al metano di origine fossile, ad esempio, è possibile sfruttare ‘biometano’ il quale garantisce sempre una produzione di idrogeno grigio ma la cui matrice non avrà origine non rinnovabile. In Italia esistono circa 2.500 fattorie incentrate sulla generazione di biometano dalla fermentazione biologica di residuati agricoli, deiezioni animali e rifiuti urbani. Il biometano agricolo proveniente da cicli naturali è considerato rinnovabile e ad impatto ambientale nullo. Infatti il quantitativo di CO₂ rilasciato nel processo di produzione dell’idrogeno equivale alla quantità di anidride carbonica assorbita dalla pianta nel suo ciclo-vita mediante fotosintesi. Analogamente se l’elettricità

impiegata nell'elettrolisi dell'acqua fosse prodotta mediante sistema energetico di combustione delle biomasse.

Tabella 2.1: Classificazione a colori dell'idrogeno sulla base di fonti di approvvigionamento, processo produttivo ed impatto ambientale.

	Idrogeno Grigio	Idrogeno Blu	Idrogeno Verde
Fonte	Gas Metano	Gas Metano	Energia elettrica rinnovabile
Processo produttivo	SMR	SMR con CCS	Elettrolisi
Pro	Basso costo materia prima; Tecnologia matura e diffusa sul mercato	Forte riduzione delle emissioni	Emissioni nulle
Contro	Emissioni elevate	Costo di produzione superiore	Costo elevato delle tecnologie; Attuale capacità installata inferiore al fabbisogno
Emissioni (kgCO₂/kgH₂)	9-10	>5;	0

Da qui nasce anche la differenza di costo tra le diverse tipologie di idrogeno prodotto (**Tabella 2.2**):

- Nel caso dell'idrogeno grigio ottenuto tramite steam reforming del metano, oltre ai costi di impianto, occorre considerare che il prezzo dell'energia contenuta dal metano è circa 0,025 €/kWh. Data la quantità di energia necessaria per produrre con reforming 1 kg di idrogeno, ovvero 50 kWh, otterremo un costo dell'idrogeno grigio compreso tra 0,5-1,5 €/kg [6];
- Nel caso dell'idrogeno blu, nel computo totale, occorre considerare anche il costo di sequestro dell'anidride carbonica, aspetto che fa lievitare le spese di impianto. L'efficienza del processo di produzione si riduce dal 75-80% del grigio a circa il 70%. Il costo di produzione dell'idrogeno in questo caso aumenta sino a circa 2 €/kg [6];
- Nel caso dell'idrogeno verde diversi sono gli indici che incidono sul costo totale, ovvero il costo degli elettrolizzatori e dell'energia elettrica da fonti rinnovabili. L'efficienza di un impianto di elettrolisi (elettrolizzatore PEM) è dell'ordine del 60%, per produrre 1 kg di idrogeno necessitano 56-60 kWh di energia elettrica ed infine il prezzo è 12 €/kWh. Ne consegue che il costo dell'idrogeno verde sia 7-8 €/kg. Nel lungo periodo si prevede che l'efficienza degli elettrolizzatori aumenti al 67-74% postando l'idrogeno nel 2030 ad un costo di 3,1-5,2 €/kg. Altro aspetto che può incidere positivamente è la riduzione del costo dell'elettricità da rinnovabile che potrebbe portare il costo dell'idrogeno verde a circa 2,6 €/kg [6]. Ne consegue comunque che il costo di tale tipologia di idrogeno sarebbe comunque superiore rispetto ai due competitors.

Tabella 2.2: Costo di produzione dell'idrogeno in €/kg sulla base della classificazione a colori (dati aggiornati al 2019).

Costo Produzione H₂ grigio (aggiornato al 2019)	Costo Produzione H₂ blu (aggiornato al 2019)	Costo Produzione H₂ verde (aggiornato al 2019)
(€/kg)	(€/kg)	(€/kg)
0,5-1,5	2	7-8

Si evince dunque come pur puntando a lungo termine ad una produzione di idrogeno verde in volumi maggiori, nel breve-medio periodo l'idrogeno blu può rappresentare il principale catalizzatore verso una transizione energetica sostenibile. In questa fase di transizione infatti il costo di produzione dell'idrogeno rappresenta una componente di fondamentale importanza. Nel confronto tra le varie 'tonalità' di idrogeno, nonché tra l'idrogeno stesso e altri vettori energetici non va considerato solo il costo di produzione dello stesso, bensì anche il costo sociale del loro utilizzo, in particolare in termini di emissioni di gas clima-alteranti. Bilanciando i due costi, sociale e di produzione, l'idrogeno incrementa la propria competitività. Sul solco della decarbonizzazione tramite produzione di idrogeno si inserisce la Strategia Europea per l'idrogeno, rilasciata dalla Comunità Europea nel luglio 2020 e che si pone come obiettivo la completa decarbonizzazione dell'economia e la neutralità climatica entro il 2050. Tale testo si sviluppa in tre successive fasi temporali che prevedono la nascita, sviluppo e diffusione di un mercato dell'idrogeno la cui produzione possa essere definita *verde* entro il 2050. Argomento centrale della Strategia Europea dell'idrogeno è lo sviluppo di infrastrutture per il trasporto e stoccaggio dello stesso sia tramite efficientamento degli attuali gasdotti che con la costruzione di reti dedicate nonché di meccanismi di trasporto alternativi. In questo senso l'idrogeno *blu* è cruciale nelle prime due fasi di transizione verso un mercato dell'idrogeno. L'adesione delle misure proposte dalla Strategia garantirebbe un incremento dell'utilizzo di idrogeno nei consumi finali dal 2% al 14%, permettendo di raggiungere 500 GW di capacità di elettrolizzatori installata entro il 2050 (contro gli attuali 1 GW) [7].

Diversi sono i settori finali che possono andare incontro alla decarbonizzazione tramite l'utilizzo dell'idrogeno:

- Uno dei principali settori definiti 'Hard to Abate' è quello dei trasporti, responsabile in Italia del 22% delle emissioni di GHG. In tale ambito l'idrogeno costituisce la più promettente opzione di decarbonizzazione. Inoltre, rispetto alla mobilità elettrica, l'idrogeno offre una soluzione alla questione legata alla gestione delle batterie a fine vite, potenziale causa di inquinamento. Alla base del processo di transizione vi è l'utilizzo di 'fuel cells' che, combinando idrogeno e ossigeno in presenza di catalizzatore, generano l'elettricità necessaria per azionare un motore elettrico avendo acqua come unico prodotto di scarto. Nell'ambito dei trasporti pesanti ad esempio è facile intuire come all'aumentare del peso del veicolo e della lunghezza dei tratti percorsi, l'utilizzo dell'idrogeno risulti più conveniente grazie a una minore incidenza in peso e volume rispetto ai sistemi a batteria e si minori tempi di ricarica.
- Il settore industriale rappresenta un terzo dei consumi finali di energia nonché produce un quarto delle emissioni di CO₂ a livello mondiale. L'aspetto più critico è legato alle applicazioni termiche, ovvero al raggiungimento di elevate temperature atte a condurre

i processi industriali. L'idrogeno presenta il potenziale per sostituire i combustibili fossili nella produzione di calore ad alte temperature (anche superiori a 650°C) tramite combustione diretta in specifici bruciatori. Settori che richiedono elevato apporto termico sono le industrie chimiche, il settore cartario, metallurgico e siderurgico, i settori tessili, 'automotive' e di produzione di gomme e plastica.

- L'idrogeno rappresenta anche la materia prima utilizzata in determinati processi produttivi. La decarbonizzazione in tale ambito ha il duplice effetto di sostituire l'idrogeno grigio come fonte primaria con idrogeno verde (oppure prodotto tramite Carbon Capture Storage) e di introdurre l'idrogeno in applicazioni che, ad ora, prevedono l'utilizzo di carbon coke (es. nei processi siderurgici). Il settore chimico a livello globale è quello maggiormente coinvolto nell'impiego di idrogeno per la produzione di ammoniaca e metanolo. Il settore di raffinazione è il secondo per volumi di idrogeno utilizzato nell'industria, in particolare nei processi di 'hydrotreating' e 'hydrocracking' per la produzione di carburanti a bassissimo tenore di zolfo.
- Infine, nell'ambito degli utilizzi civili l'idrogeno rappresenta una valida alternativa alle pompe di calore elettriche, soprattutto nelle regioni più fredde (dove il rendimento della macchina sarà inferiore). Il settore civile è responsabile del 23% delle emissioni globali di CO₂, dovuto soprattutto alla scarsa efficienza energetica degli edifici (elevate dispersioni di calore nelle residenze più datate) e all'utilizzo dell'energia per scopi domestici come illuminazione, funzionamento degli elettrodomestici, produzione di acqua calda [3].

Trattasi chiaramente di una tecnologia ancora acerba e non esente da incognite. Una delle principali problematiche tecniche inerenti all'idrogeno è lo stoccaggio dello stesso. L'idrogeno presenta, in condizioni standard, una bassa densità (0,09 kg/m³) a fronte di un potere calorifico di 141,9 MJ/kg. Per fare un confronto, il metano presenta una densità di 0,73 kg/m³ ed un potere calorifico di 55,53 MJ/kg. Se da un lato l'idrogeno presenta una elevata densità energetica dal punto di vista massico, dall'altro presenta una densità energetica volumica molto bassa (12,77 MJ/m³, tre volte inferiore rispetto a quella del metano). Per poter essere stoccato è dunque necessario incrementarne considerevolmente la densità. Un esempio è lo stoccaggio in forma gassosa, sottoponendo l'idrogeno a pressioni di 700 bar. Trattasi di pressioni elevate (gli attuali serbatoi di metano per autotrazione raggiungono pressioni di esercizio di 220 bar) che richiedono l'utilizzo di bombole costituite da materiali compositi o di particolari acciai. Un'alternativa è rappresentata dallo stoccaggio in forma liquida. È tuttavia necessario il raggiungimento di temperature criogeniche (inferiori alla temperatura di evaporazione dell'idrogeno pari a -253°C) di difficile mantenimento per lunghi periodi poiché l'idrogeno è instabile a tali temperature. Al contempo il rendimento che tale tipologia di stoccaggio garantisce è superiore rispetto allo stoccaggio in pressione, permettendo una densità energetica superiore. Infine non è quasi mai preso in considerazione lo stoccaggio in fase solida mediante formazione di idruri metallici. La motivazione è da ricercare nella bassissima capacità di stoccaggio (non supera il 2% del peso del serbatoio stesso).

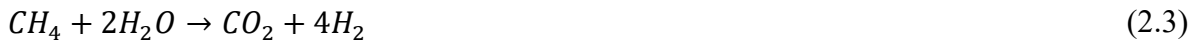
Le due principali tecnologie adottate per la produzione di idrogeno sono lo Steam Reforming del Metano e l'elettrolisi dell'acqua. Lo Steam Reforming del Metano (SMR) è la tecnica più diffusa e soddisfa circa il 48% della produzione globale [8]. Tale metodo è applicato convenzionalmente al metano ma esistono impianti che sfruttano la decomposizione di etano e nafta. Non possono essere utilizzati idrocarburi più pesanti perché l'elevata concentrazione di impurità potrebbe comportare la repentina disattivazione dei catalizzatori (per tali composti è adottata convenzionalmente l'ossidazione parziale). Lo SMR implica la reazione di metano e vapore in presenza di catalizzatori (generalmente nichel-allumina) con produzione di idrogeno e monossido di carbonio (2.1):



Tale processo è generalmente accoppiato alla reazione di Water Gas Shift (WGS) mediante la quale il CO prodotto dalla precedente reazione è fatto reagire con acqua al fine di ricavare una ulteriore molecola di idrogeno (2.2):



Poiché la reazione SMR è altamente endotermica ($\Delta H_{SR} = 206 \text{ kJ/mol}$) e la WGS debolmente esotermica ($\Delta H_{WGS} = -41 \text{ kJ/mol}$), nel computo energetico totale trattasi certamente di un processo endotermico ($\Delta H_{TOT} = 165 \text{ kJ/mol}$) [9], necessitando elevate quantità di calore per sostenere la reazione e garantire una temperatura costante (2.3).



Dal punto di vista impiantistico distinguiamo quattro diverse unità: una prima sezione di addolcimento del gas in ingresso (desolforazione), una seconda sezione nella quale è condotto lo Steam Reforming del metano, la successiva sezione di Water Gas Shift ed infine la sezione di trattamento dei gas in uscita mediante una unità PSA (Pressure Swing Adsorption). Le condizioni operative a cui opera il reattore di Steam Reforming prevedono un intervallo di temperatura compreso tra 800°C e 900°C a pressioni di 20-30 bar. La reazione è condotta in un reattore multitubolare impaccato con flusso a pistone. L'impaccamento del letto è costituito dal catalizzatore e l'intero reattore è inserito all'interno della camera di combustione di un forno industriale al fine di garantire le alte temperature. Per ciò che concerne la reazione di WGS questa è condotta a livello industriale in due stadi a differenti temperature. Il primo stadio, definito HTS (High Temperature Steam), prevede alte temperature (circa 350°C) e l'utilizzo di catalizzatori a base Fe. Il secondo stadio, definito LTS (Low Temperature Steam), prevede basse temperature (circa 250°C) e l'utilizzo di catalizzatori a base Cu (**Figura 2.2**).

Il rendimento globale del processo oscilla tra 0,6 e 0,8 ed è ricavato come rapporto tra la quantità di calore ottenibile dalla combustione dell'idrogeno rispetto alla spesa energetica in termini di metano consumato, calore fornito e potenza elettrica spesa. Nel computo totale della reazione si osserva come per ogni mole di metano convertita vengono prodotte 4 moli di idrogeno ed è rilasciata una mole di anidride carbonica. Il metano inoltre è utilizzato anche nel processo di riscaldamento del reattore tramite combustione diretta, processo che libera elevate quantità di CO₂. Lo SMR in assenza di Carbon Capture Storage pertanto è un processo che emette la stessa quantità di GHG del processo di combustione diretta del metano e determina la produzione di quello che è stato definito 'idrogeno grigio'. L'utilizzo di tecniche CCS per lo stoccaggio del carbonio garantisce la riduzione di emissioni di gas serra ma al contempo riduce l'efficienza del processo di SMR al 60%.

La produzione diretta di 'idrogeno verde' è effettuata invece tramite elettrolizzatori. Tali impianti prevedono il passaggio di corrente elettrica attraverso due elettrodi collegati tramite un elettrolita (liquido o solido a seconda della tecnologia). Le celle singole sono assemblate in 'stack' congiungendole in serie, con piatti di separazione tra anodo e catodo adiacenti, il tutto costituito da materiale elettricamente conduttivo. Nel caso degli elettrolizzatori PEM (Proton Exchange Membrane Electrolyzers) l'elettrolita è rappresentato da una membrana polimerica altamente selettiva (**Figura 2.3**).

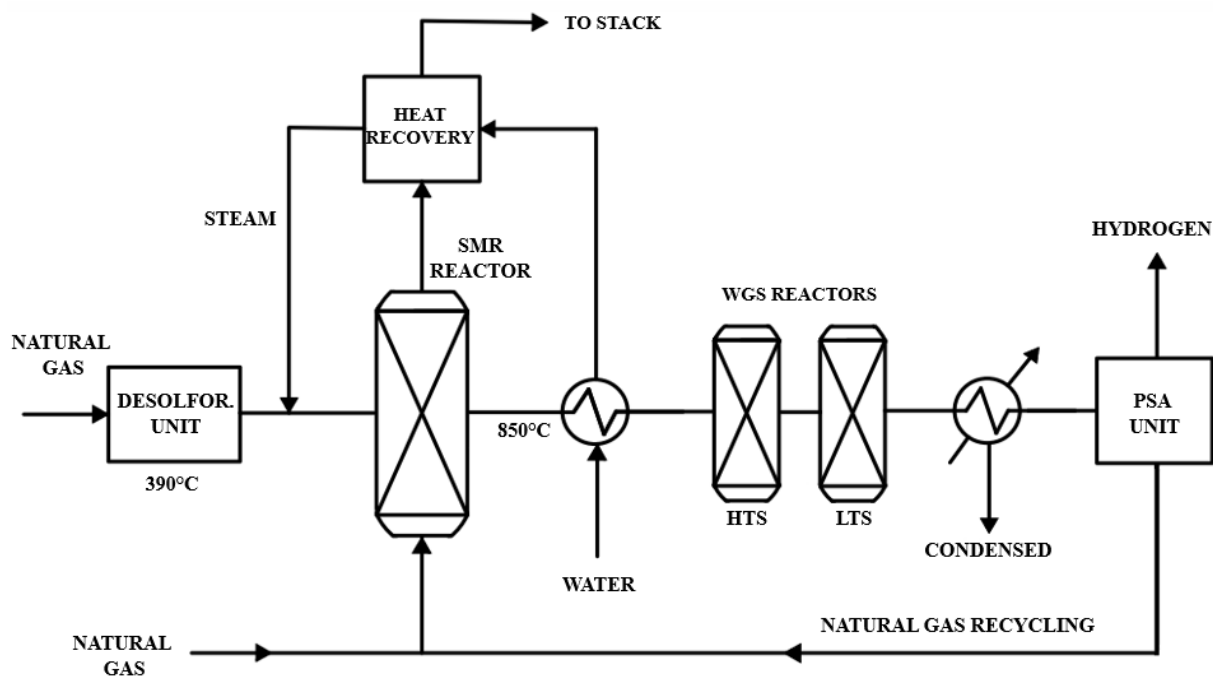


Figura 2.2: Schema di impianto utilizzato per la produzione di idrogeno mediante Steam Methane Reforming (SMR).

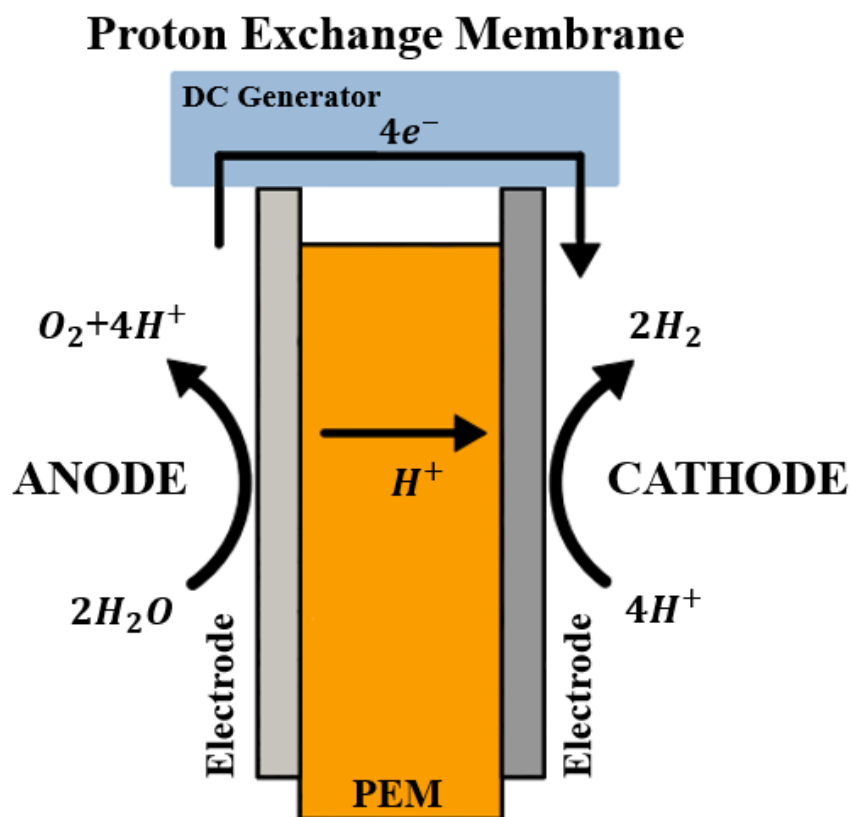
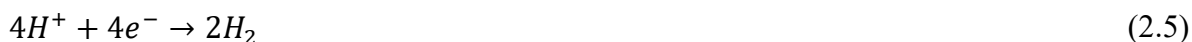


Figura 2.3: Rappresentazione schematica di una singola cella di elettrolizzatore (tipologia PEM) atta alla produzione di idrogeno.

Le molecole d'acqua sono scisse in corrispondenza dell'anodo (2.4) producendo ioni idrogeno (positivi) e ioni ossigeno (negativi).



La membrana polimerica garantisce il passaggio degli ioni idrogeno dall'anodo al catodo e al contempo impedisce lo spostamento delle molecole di ossigeno da una parte all'altra della cella. Infine al catodo gli ioni idrogeno si ricombinano con gli elettroni provenienti dal circuito elettrico esterno producendo idrogeno gassoso (2.5).



Il funzionamento avviene a bassa temperatura (50-70°C) con 'stack' estremamente compatti grazie allo spessore ridotto, al funzionamento ad alta densità di corrente e alla media-alta pressione di esercizio. La principale criticità legata all'utilizzo di tale tecnologia è la necessità di metalli preziosi (platino, iridio) che rendono elevato il costo dell'impianto e, conseguentemente, più bassa la diffusione in ambito industriale. Gli elettrolizzatori PEM pertanto sono disponibili solo su scala ridotta per una produzione di massimo 100 Nm³/hr di idrogeno. Per capacità superiori (oltre 1000 Nm³/hr) sono disponibili elettrolizzatori alcalini, i più utilizzati principalmente per applicazioni stazionarie. L'elettrolita in questo caso è liquido, tipicamente una soluzione acquosa di NaOH, che lambisce due elettrodi di materiale metallico (generalmente leghe di Nichel). In questo modo è garantito il trasferimento degli ioni OH⁻ tra catodo e anodo a temperature di 60-80°C. È presente un diaframma che, come la membrana polimerica della precedente tecnologia, impedisce il passaggio dell'ossigeno da un polo all'altro della cella. Il flusso di idrogeno ed elettrolita al contrario, giunto al catodo, è inviato ad un separatore gas-liquido da cui l'elettrolita è ricircolato. Il gas successivamente sarà ulteriormente purificato e inviato all'utilizzo finale. Anche in questo caso il rendimento complessivo dell'impianto è valutato come rapporto tra il contenuto energetico del flusso di idrogeno uscente e la potenza elettrica richiesta per ottenere tale portata. Generalmente il rendimento degli elettrolizzatori si attesta tra il 60-70% con punte dell'80% nel caso di elettrolizzatori ad alta temperatura (**Tabella 2.3**).

Tabella 2.3: Confronto tra le due principali tipologie di elettrolizzatori in uso in ambito industriale per la produzione di idrogeno.

	AEL	PEMEL
Elettrolita	Soluzione acquosa di idrossido di potassio (20-40% KOH)	Membrana polimerica
Ione trasferito	OH ⁻	H ⁺
Materiali impiegati	Ni, leghe Ni-Mo, Ni-Co, acciaio inox	Pt, Pt-Pd, RuO ₂ , IrO ₂ , leghe di Ti
Temperatura operativa (°C)	60-80	50-70
Pressione operativa (bar)	200	15 - 30
Densità di corrente (A/cm²)	0,2-1,2	0,6-3,0
Rendimento elettrico (%)	45-75	50-70
Impianto di capacità massima dimostrato o in costruzione (MW)	100	10-20
Vita ufficiale dimostrata (h)	60000-90000	30000-80000

Ovviamente l'energia necessaria per portare avanti il processo di elettrolisi deve avere origine rinnovabile per poter definire 'verde' l'idrogeno prodotto tramite tale tecnica.

Il processo di Steam Reforming è più conveniente, in termini economici, rispetto all'elettrolisi. Infatti il costo di produzione dell'idrogeno grigio è 1,5-2 €/kg a fronte di 8 €/kg legati alla produzione di 'idrogeno verde' tramite elettrolizzatori. Il punto critico è, ovviamente, associato alle elevate emissioni di CO₂ del SMR al quale si pone rimedio tramite CCS (che va però ad inficiare il rendimento finale del processo). D'altro canto la produzione di idrogeno tramite elettrolizzatore può essere definita sostenibile dal punto di vista ambientale solo se l'energia elettrica necessaria a tale generazione è di origine rinnovabile. Nonostante la rapida crescita tuttavia si stima che l'elettrolisi non possa essere applicata su larga scala alla produzione di idrogeno prima della seconda metà del XXI secolo.

2.2 Stato dell'arte della Decomposizione Termica del Metano (TMD)

La promozione della transizione ecologica che abbia come fondamento una economia dell'idrogeno passa per soluzioni alternative che garantiscano elevate produttività e basse emissioni di gas clima-alteranti a costi sostenibili. La necessità di ridurre le emissioni di anidride carbonica dalla combustione di combustibili fossili ha reso pertanto di fondamentale importanza l'utilizzo dell'idrogeno per scopi energetici. Una soluzione in tal senso è rappresentata dalla Decomposizione Termica del Metano (*Thermic Methane Decomposition*, TMD). La pirolisi del metano rappresenta una valida alternativa ai sistemi di produzione tradizionali grazie alla formazione di idrogeno e carbonio solido come unici prodotti di reazione e prevenendo la formazione di CO₂ durante la reazione stessa. La sola impronta carboniosa del processo è rappresentata dall'anidride carbonica prodotta dai processi di riscaldamento (può essere annullata con l'utilizzo di fonti energetiche sostenibili) e durante la fase di estrazione e trasporto del metano. Si tratta comunque di emissioni nettamente inferiori in relazione a quelle dei competitors legati alla produzione di idrogeno. La reazione completa di decomposizione del metano è (2.6):



La conversione del metano e le proprietà del prodotto carbonioso dipendono dai parametri di reazione (temperatura, tempo di reazione, tipologia di catalizzatore) e saranno presentate successivamente. In ambito industriale la pirolisi termica del gas naturale è stata utilizzata per la prima volta attorno al 1930 per la produzione di *carbon black* di elevata qualità. La resa di produzione del carbonio era di circa il 40% e le correnti gassose in uscita (idrogeno e prodotti di scarto) erano utilizzati come combustibili per riscaldare i reattori. Secondo uno studio condotto da Dufour et al. [10] tale tecnica permette, a parità di consumo di metano, un impatto ambientale inferiore allo Steam Reforming con *carbon capture*. Uno studio analogo [11] afferma che il consumo di idrogeno, prodotto con tecnologia TMD, per produzione energetica mediante fuel cells potrebbe potenzialmente ridurre le emissioni globali di anidride carbonica del 27% rispetto al contesto attuale. Il carbonio in questo caso è catturato in forma solida, non in fase gassosa (come CO₂) per poi essere soggetto a successive trasformazioni. Non meno importante è il vantaggio associato allo sfruttamento dell'attuale linea del gas naturale, garantendo una soluzione immediata alla produzione, distribuzione e consumo di idrogeno. I principali vantaggi processistici associati a tale tecnologia in relazione allo Steam Reforming sono:

- Assenza di specie ossidanti (es. H₂O o O₂);
- Mancata formazione di ossidi di carbonio;

- Assenza di stadi di Water Gas Shift e rimozione della CO₂;
- Possibile produzione di carbonio solido ad alto valore aggiunto (MWNT, ovvero nanotubi di carbonio) e netto abbattimento delle emissioni di anidride carbonica.

Dal punto di vista prettamente chimico si osserva come la pirolisi del metano (2.6) produca due molecole di idrogeno per ogni molecola di metano convertita. Lo Steam Reforming (2.1) accoppiato alla reazione di Water Gas Shift (2.2) garantisce una produzione di idrogeno doppia rispetto alla pirolisi, al netto però della emissione di una molecola di CO₂. La Decomposizione Termica del Metano inoltre è una reazione moderatamente endotermica: l'energia termica necessaria per la produzione di una mole di idrogeno molecolare è 37.8 kJ/mol, inferiore all'energia richiesta dallo SMR (63 kJ/mol) tenendo in considerazione anche l'entalpia di vaporizzazione dell'acqua (44 kJ/mol di H₂O). Ciò significa che il processo di TMD è energeticamente favorito rispetto alla reazione di SMR (**Figura 2.4**). Si noti inoltre come quest'ultima operi a pressioni elevate (30-40 bar), a differenza della pirolisi condotta a pressioni prossime a quella atmosferica. Nel 2016 Machhammer et al. hanno stimato un costo di produzione dell'idrogeno tramite TMD compreso tra 2,6 e 3,2 €/kg (a seconda dei possibili profitti dal carbonio di scarto). Tale costo va confrontato con i circa 2 €/kg di idrogeno prodotto tramite SMR [12]. Di seguito è indicata la tabella di raffronto delle diverse tecnologie adottate in ambito industriale e accademico per la produzione di idrogeno (**Tabella 2.4**).

Tabella 2.4: Analisi comparativa tra diverse tecnologie di produzione di idrogeno consolidate ed emergenti. I range di valori inseriti per l'elettrolisi esemplificano le caratteristiche di elettrolizzatori AEL e PEMEL. Il dato di richiesta energetica riferito a SMR&CCS è calcolato ipotizzando un processo di stoccaggio tramite lavaggio con ammine (MEA). I dati di emissioni relativi a Elettrolisi e TMD sono calcolati ipotizzando una fornitura energetica rinnovabile a zero impatto ambientale.

	SMR	SMR&CCS	Elettrolisi	TMD
Pressione (bar)	20 - 30	20 - 30	30 - 200	1
Temperatura (°C)	800-900	800-900	50 - 80	900 - 1500
Richiesta energetica (kJ/mol H₂)	63,4	63,4 + CCS	285,8	37,7
Efficienza (%)	60 - 80	60	60 - 80	80
Emissioni (kgCO₂eq/kgH₂)	12,9	5,3	0	0
Prezzo (€/kgH₂)	1,5 - 2	1 - 2,5	8	2,6 - 3,2
Stato dell'arte	Consolidata	Emergente	Emergente	Emergente

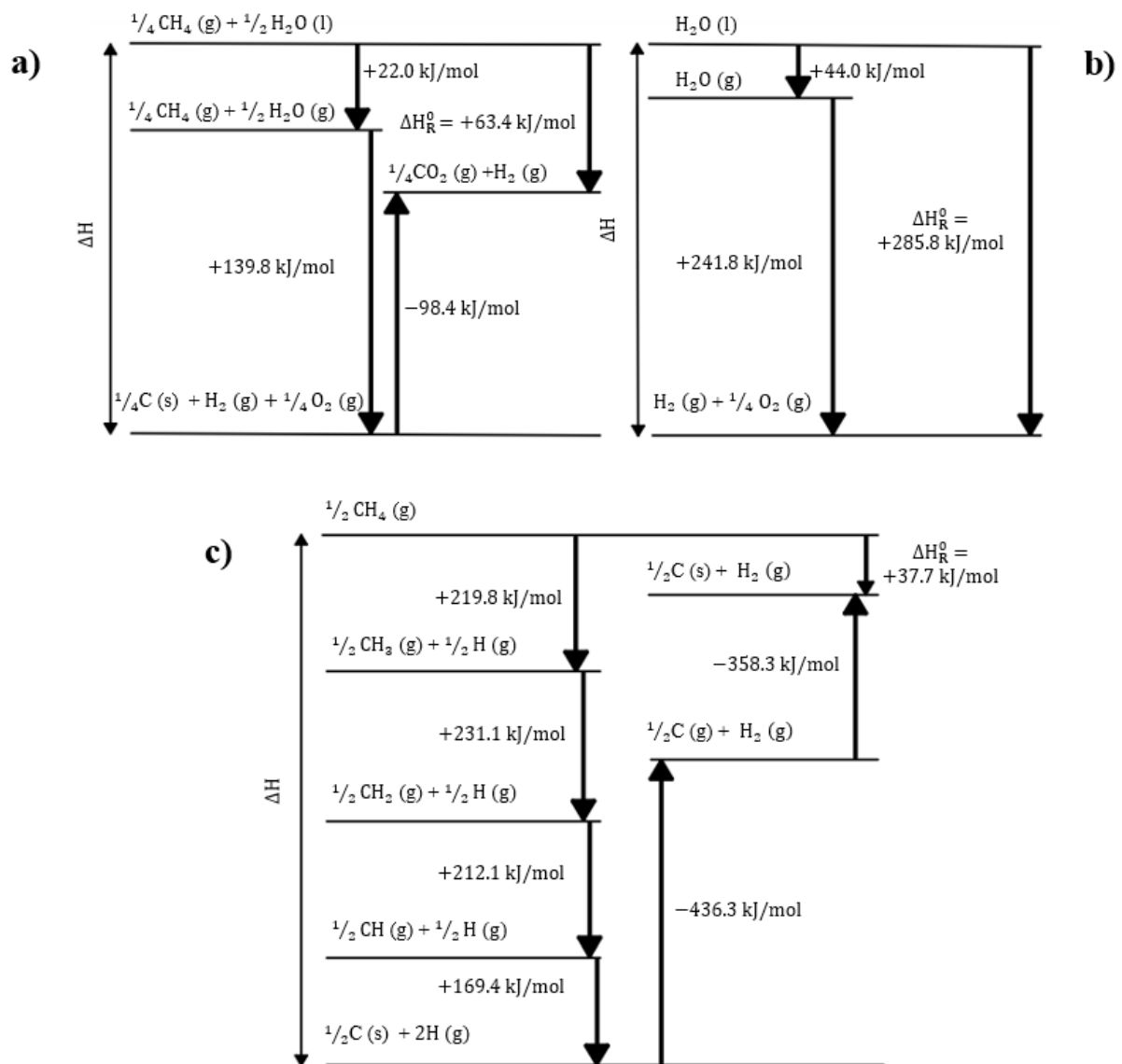


Figura 2.4: Diagrammi entalpici di: a) Steam Methane Reforming (SMR); b) elettrolisi dell'acqua; c) pirolisi termica del metano. Le entalpie, ad eccezione di quelle di dissociazione, sono ricavate dal NIST (National Institute of Standards and Technology). Figura tratta da [13] con modifiche.

Il metano, principale componente del gas naturale, rappresenta una delle fonti primarie di idrogeno per via dell'elevato rapporto H/C rispetto ad altre tipologie di idrocarburi. Tuttavia è importante sottolineare come in ambito industriale la materia prima del processo di TMD (e ovviamente anche di SMR) sia rappresentata dal gas naturale e non dal metano. Considerazioni teoriche (nonché prove di laboratorio) sono condotte utilizzando come fonte principale il metano (es. nell'elaborazione di tale lavoro di tesi), tralasciando eventuali pattern di reazione alternativi. Il gas naturale contiene un numero elevato di composti quali CO_2 , H_2O , idrocarburi a catena lunga e mercaptani, molecole che possono avere una certa influenza nella velocità di conversione e selettività sotto le condizioni estreme con cui è condotto il processo di pirolisi. Pertanto l'utilizzo di gas naturale come materia prima necessita di particolare attenzione dal punto di vista della qualità del gas prodotto, del ciclo-vita del catalizzatore e della tipologia di solidi depositatisi sul reattore [9]. La tecnologia TMD per la produzione di idrogeno rappresenta un processo ancora in fase di sviluppo, i cui studi sono condotti prevalentemente da start-up figlie di percorsi di ricerca accademica. Non esiste pertanto un

leader del settore ma aziende che, singolarmente, lavorano allo studio dello scale-up di tale tecnica. Tre sono i processi elaborati nell'ambito della pirolisi del metano (**Tabella 2.5**):

- La tecnologia più matura prevede la pirolisi mediante torcia al plasma a basse temperature (1000 °C) o alte temperature (2000 °C). La temperatura a cui è condotto il processo influenza il valore di conversione del metano (rispettivamente 50% e 90% di conversione a seconda che sia condotta con plasma freddo o plasma caldo). Principale leader del settore della pirolisi al plasma è la *Monolith Materials*, azienda che sfrutta il cosiddetto processo Kvaerner elaborato dalla compagnia norvegese allora omonima (ora *Aker Solutions*). È di proprietà della Monolith Materials il più grande impianto che sfrutta la pirolisi del metano al plasma a livello globale (Olive Creek II, Nebraska, produttività di 600 kg/hr di H₂);
- La pirolisi termica del metano consiste nell'esposizione del gas a temperature comprese tra 1000-1500 °C necessari per attivare la cinetica della reazione. Diverse sono le alternative impiantistiche, alcune delle quali brevettate dalle aziende BASF e TNO;
- La Pirolisi Termocatalitica del Metano (*Thermocatalytic Methane Pyrolysis*, TPM) è condotta a temperature inferiori rispetto alla precedente con l'ausilio di un catalizzatore principalmente a base di nickel o di ferro. Leader del settore è l'azienda australiana *Hazer Group*, compagnia che sfrutta un reattore a letto fluidizzato operante a 850°C. Trattasi, anche in questo caso, di un sistema processistico implementato ancora in scala laboratoriale ma che rappresenta una delle più promettenti soluzioni al problema di produzione sostenibile di idrogeno [14].

Tabella 2.5: Caratteristiche delle principali tecniche di pirolisi del metano.

	Termica	Plasma	Catalitica
Sviluppatori	BASF, TNO, KIT / IASS	Kvaerner, Monolith Materials	Hazer Group, UOP, Tomsk - Gazprom
Tipologia reattoristica	Letto fluidizzato, colonna a bolle	Torcia al plasma	Letto fisso, letto fluidizzato
Temperatura (°C)	1200 - 1500	2100	800 - 900
Stato dell'arte	Scala di laboratorio, progetto R&D per lo scale-up	Impianto di produzione, impianto pilota	Scala di laboratorio

Come accennato, la pirolisi termica richiede temperature elevate per raggiungere conversioni sufficienti, data la natura endotermica della reazione. La motivazione va ricercata nell'elevata stabilità del legame C-H e nella elevata simmetria della struttura molecolare del metano. Pertanto l'utilizzo di catalizzatori eterogenei metallici o carboniosi garantisce un incremento della cinetica di reazione riducendo la temperatura a cui è condotta la stessa. Il presente lavoro di tesi si inserisce nel solco della Pirolisi Termocatalitica del Metano, motivo per il quale tecniche di decomposizione alternative a quella catalitica non sono state prese in considerazione. La successiva rigenerazione del catalizzatore esausto a causa del *cocking* (deposizione di carbonio solido) rappresenta una delle principali sfide future, in particolar modo nell'ambito della riuscita economica del processo. Dal punto di vista del bilancio massico (es. da 1 ton di CH₄ si ottengono 250 kg di H₂ e 750 kg di carbonio solido), il carbone rappresenta il principale prodotto della pirolisi. Grafene, nanotubi di carbonio, nanoparticelle e nanofibre

rappresentano un ‘prodotto di scarto’ ad alto valore aggiunto per via dei loro utilizzi. Nella sfera di influenza dell’idrogeno ad esempio possono essere sfruttati per la costruzione di supercapacitori ed elettrodi per celle a combustibile. Tipologia e qualità del carbonio dipendono fortemente dalle condizioni di reazione e dal catalizzatore applicato. La formazione di nanotubi e nanofibre di carbonio avviene su catalizzatori metallici. Dimensioni e lunghezze dei filamenti si riducono all’aumentare della temperatura. Inoltre il grado di cristallinità aumenta con la temperatura. Nickel, cobalto e ferro sono i principali metalli utilizzati come catalizzatori per la TPM. Catalizzatori al nickel sono caratterizzati da maggiore attività ma disattivano velocemente a oltre 600°C a causa del fenomeno di *cocking*. I catalizzatori al cobalto presentano caratteristiche simili al nickel ma si distinguono per l’elevata tossicità e costi di produzione superiori. Catalizzatori al ferro sono meno attivi rispetto ai precedenti ma presentano maggiore resistenza alla disattivazione per *cocking* e sono maggiormente stabili a temperature più elevate (700-1000°C). Tale maggiore stabilità a temperature più elevate è associata ad una maggiore velocità di diffusione del carbonio nei pori del catalizzatore rispetto ad altri catalizzatori metallici. Una velocità di diffusione più elevata limita il *clogging* dei pori del catalizzatore aumentandone la vita utile. Pertanto, per via delle loro caratteristiche di resistenza, bassa tossicità e costi ridotti, i catalizzatori al ferro sono i principali candidati al conseguimento del processo di pirolisi su scala industriale [8]. Le differenti performance dipendono non solo dalla natura stessa del metallo, ma anche dall’eventuale presenza di promotori e supporti utilizzati nella sintesi del catalizzatore. Le interazioni chimico-fisiche tra metallo e promotore (es. Ni, Co) hanno un effetto positivo sulla sintesi di particelle di dimensione controllata e sulla dispersione delle stesse. I principali materiali utilizzati come supporti sono titania, allumina, magnesia e supporti carboniosi [15]. Il legame catalizzatore-supporto è un parametro che influenza la dispersione e la riducibilità delle specie metalliche e, conseguentemente, l’attività catalitica. Una interazione forte previene il *sintering* delle particelle metalliche, preserva la superficie del metallo nel corso della reazione e ne favorisce una dispersione omogenea sul supporto stesso, incrementando la stabilità del catalizzatore. Al contempo, se eccessiva, ostacola la riduzione dell’ossido metallico impedendo la formazione di siti attivi, influenzandone l’attività catalitica. Una congrua interazione tra specie metalliche e supporto pertanto garantisce il giusto compromesso tra dispersione e riducibilità degli ossidi [8]. La principale tipologia di supporto adottata per catalizzatori al ferro è l’allumina (Al₂O₃) il cui utilizzo aumenta la stabilità del sistema catalitico bilanciando deposizione del carbonio e diffusione dello stesso attraverso i pori.

Per ciò che concerne il meccanismo di reazione di pirolisi termocatalitica del metano sono due gli schemi reattivi proposti, entrambi caratterizzati da un fenomeno di decomposizione radicalica [13]. La prima tipologia reattiva generalmente accettata prevede un meccanismo di adsorbimento molecolare secondo lo schema:

- a) Chemisorbimento del metano sulla superficie del catalizzatore;
- b) Dissociazione del metano chemisorbito in un radicale metilico e uno ione idrogeno:



- c) Dissociazioni in serie del radicale metilico:



d) Aggregazione degli ioni idrogeno in idrogeno molecolare:



e) Nucleazione del carbonio e crescita del deposito dello stesso.

Nel meccanismo di adsorbimento molecolare il metano è inizialmente adsorbito sul sito attivo del catalizzatore e successivamente soggetto a step progressivi di deidrogenazione. Il secondo schema reattivo proposto è il modello di adsorbimento dissociativo nel quale il metano dissocia in CH_3^* e H^* prima che avvenga l'adsorbimento. Successivamente il radicale metilico è adsorbito sulla superficie del catalizzatore e segue un percorso dissociativo analogo al precedente meccanismo descritto (**Figura 2.5**).

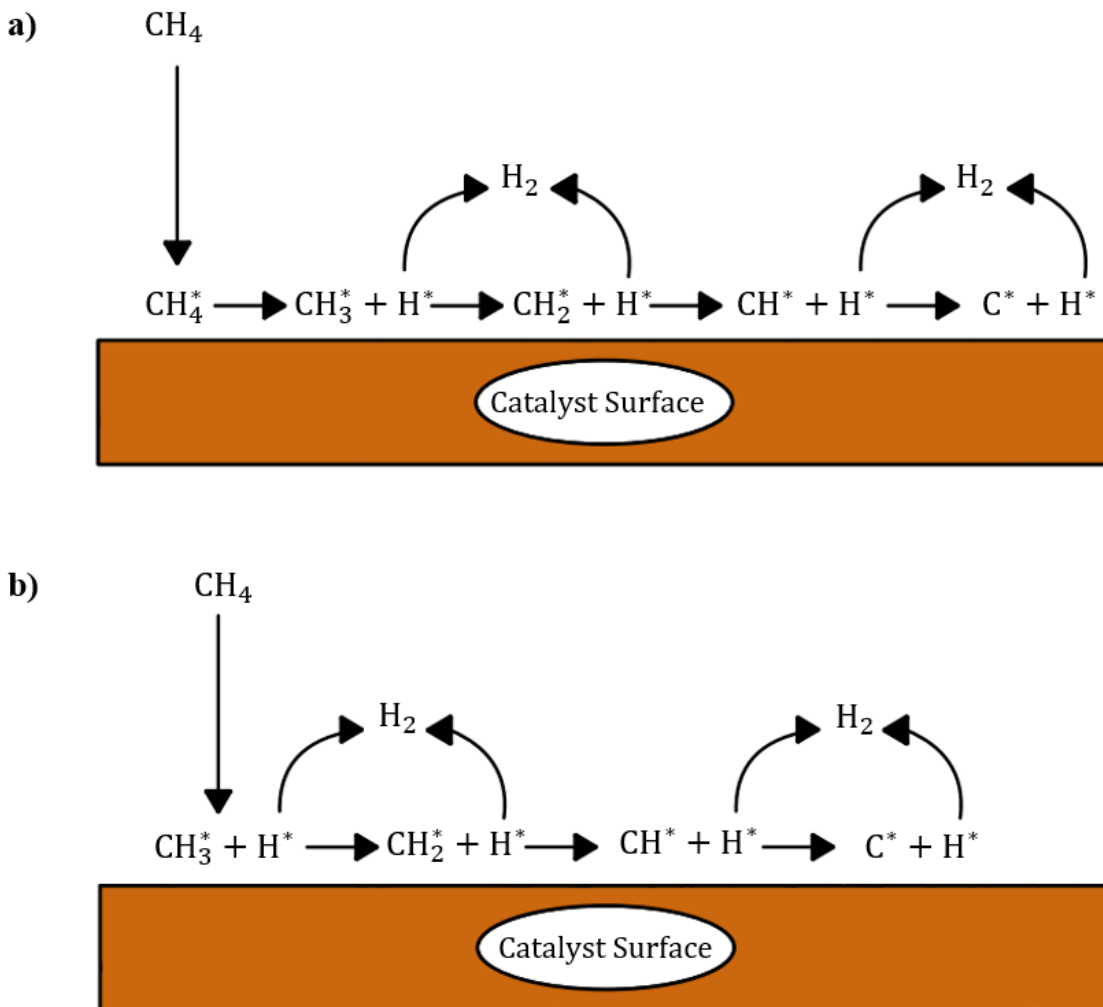


Figura 2.5: Meccanismi di reazione proposti per la reazione di pirolisi termocatalitica del metano. a) Meccanismo di adsorbimento molecolare; b) Meccanismo di adsorbimento dissociativo. Figura tratta da [13] con modifiche.

Nell'ambito del meccanismo di adsorbimento molecolare si considera il primo stadio di dissociazione del metano in radicale metilico come cineticamente limitante (2.7), tuttavia in passato si riteneva non solo che il primo stadio della reazione non fosse quest'ultimo ma anche che esso non fosse lo stadio limitante. Uno step iniziale di reazione alternativo proposto a partire dai primi anni '60 fu:



Tali risultati controversi possono essere spiegati tenendo in considerazione i due diversi range di temperatura a cui sono state condotte le prove di pirolisi. Per prove condotte a intervalli più bassi (900-1400°C) il meccanismo di decomposizione proposto è rappresentato dalla (2.7). Per intervalli di temperatura superiori (1400-1900°C) si ritiene che lo step iniziale sia (2.12). Anche per ciò che concerne il meccanismo dissociativo sono in essere pareri discordanti sullo stadio cineticamente limitante. Secondo alcuni autori la velocità di reazione è limitata dalla iniziale dissociazione del metano; secondo altri la deidrogenazione del radicale metilico rappresenta lo step limitante della reazione. Nonostante il meccanismo radicalico sia generalmente accettato come percorso di sviluppo della reazione di pirolisi catalitica, solo pochi studi sono stati suffragati da dati sperimentali. I parametri cinetici di ciascuno step intermedio di reazione sono tutt'ora sconosciuti e non è stato chiarito quale sia lo step cineticamente limitante (la dissociazione del metano in radicale metilico e ione idrogeno, la diffusione dei depositi di carbonio attraverso il catalizzatore, ecc.). Nell'ambito dei sistemi reattivi, svolge un ruolo di primaria importanza anche il processo di formazione dei nanotubi di carbonio (principale coprodotto della pirolisi catalitica condotta su catalizzatori metallici). La dinamica di formazione del nanotubo è considerata una estensione del fenomeno di deposizione VLS (*Vapour-Liquid-Solid*) di idrocarburi. Il meccanismo di produzione segue uno dei due sistemi indicati in precedenza (adsorbimento molecolare/adsorbimento dissociativo) motivo per il quale la molecola di metano (o il radicale metilico) è adsorbito sulla superficie del catalizzatore. La reazione di dissociazione avviene in corrispondenza dell'angolo di contatto tra particella metallica e supporto generando un atomo di carbonio solido. Questo diffonde esclusivamente lungo la superficie del catalizzatore stesso e determina la formazione di un layer cavo che segue il profilo della particella metallica. La progressiva produzione di carbonio incrementa la dimensione assiale del nanotubo causando il distacco della particella metallica dal supporto. Tale meccanismo di crescita è generalmente definito come *tip-growth* ed è responsabile della produzione di filamenti di carbonio cavi all'interno [13].

Si sottolinea come tale sistema di crescita dei filamenti di carbonio, tipico della pirolisi endotermica, si differenzi dal meccanismo proprio di processi pirolitici esotermi ove la particella di carbonio diffonde attraverso il bulk e si deposita sulla faccia opposta della particella metallica generando un filamento non cavo. In entrambi i processi di formazione del nanotubo l'interazione tra carbonio e ferro genera un carburo metallico metastabile che partecipa attivamente al processo reattivo. Tale carburo è situato in corrispondenza della superficie della particella metallica ed è frutto della decomposizione del metano. Successivamente è soggetto a un processo di dissociazione con formazione di atomi di carbonio che determinano la sovrasaturazione del metallo. Al raggiungimento della concentrazione critica di saturazione ha origine la fase grafitica a partire dalla quale avviene la crescita dei filamenti di carbonio. La crescita di tali filamenti è una conseguenza del processo di diffusione del carbonio grafitico per effetto di gradienti di concentrazione. Il meccanismo di crescita del filamento per un generico catalizzatore metallico è descritto di seguito:

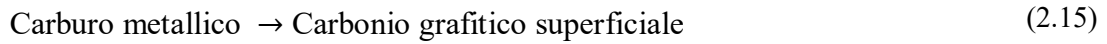
- a) Decomposizione del metano sulla superficie del catalizzatore e formazione di carbonio e idrogeno secondo reazione di pirolisi:



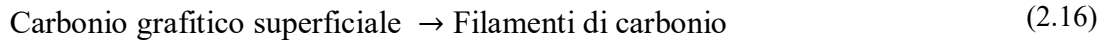
- b) Diffusione atomi di carbonio e formazione del carburo metallico:



c) Carbonio grafítico a partire dal carburo metallico:



d) Origine di filamenti di carbonio da grafite superficiale:



Si osserva pertanto come il carburo metallico svolga un ruolo attivo nella pirolisi del metano e nella crescita dei filamenti di carbonio. Studi condotti sulla crescita dei nanotubi su cristalli di ferro hanno evidenziato inoltre come a temperature superiori a 600°C lo step limitante di crescita sia dettato dalla decomposizione superficiale del metano con formazione di carbonio e non dalla diffusione dello stesso sulla superficie del catalizzatore [16] (**Figura 2.6**).

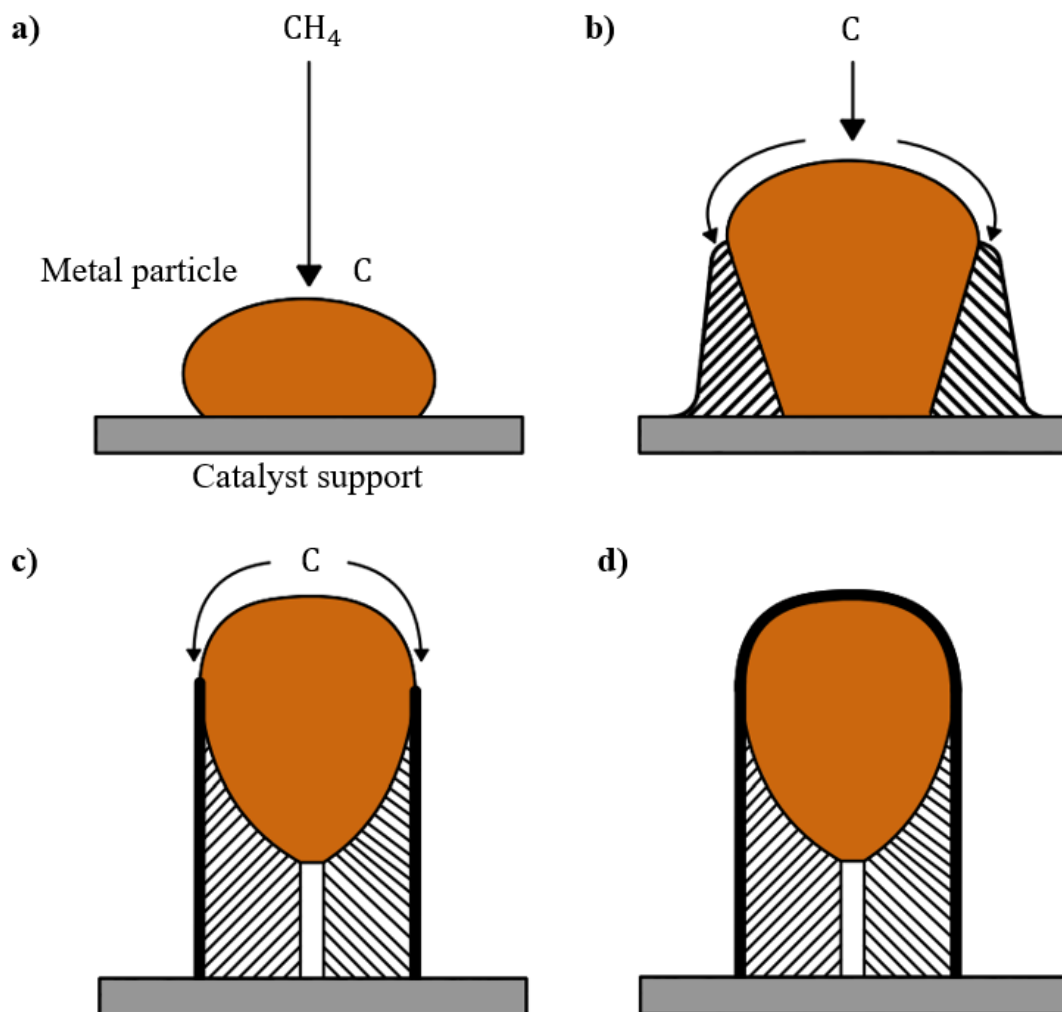


Figura 2.6: Crescita dei filamenti di carbonio secondo meccanismo VLS a partire dalla decomposizione endotermica del metano su una particella di catalizzatore metallico. Figura tratta da [13] con modifiche.

Nel tempo l'interesse verso tale sistema reattivo è progressivamente aumentato e lo dimostra l'incremento del numero di pubblicazioni annuali a livello globale inerenti alla pirolisi del metano (**Figura 2.7**). Si osserva come la ricerca scientifica riguardo quest'ultima tecnica

sia quasi raddoppiata nel triennio 2019-2022. La motivazione è da ricercare ovviamente nel rinnovato interesse verso una tipologia di combustibile non impattante dal punto di vista ambientale e il cui costo di produzione possa essere ricondotto a valori competitivi con le altre tipologie produttive. Si sottolinea tuttavia come il numero di studi compiuti non siano assolutamente comparabile con quello di elaborazioni inerenti altre tipologie impiantistiche per produzione di idrogeno come elettrolisi o Steam Reforming con CCS. Basti pensare come al 2022 la produzione scientifica su Steam Methane Reforming conti il 27% degli elaborati complessivi su produzione di idrogeno a fronte del 1,2% associato allo studio della pirolisi del metano. Se da un lato dunque la ricerca si è concentrata maggiormente su altre tipologie impiantistiche, dall'altro, studi più approfonditi possono essere condotti su un campo, ad oggi, quasi inesplorato.

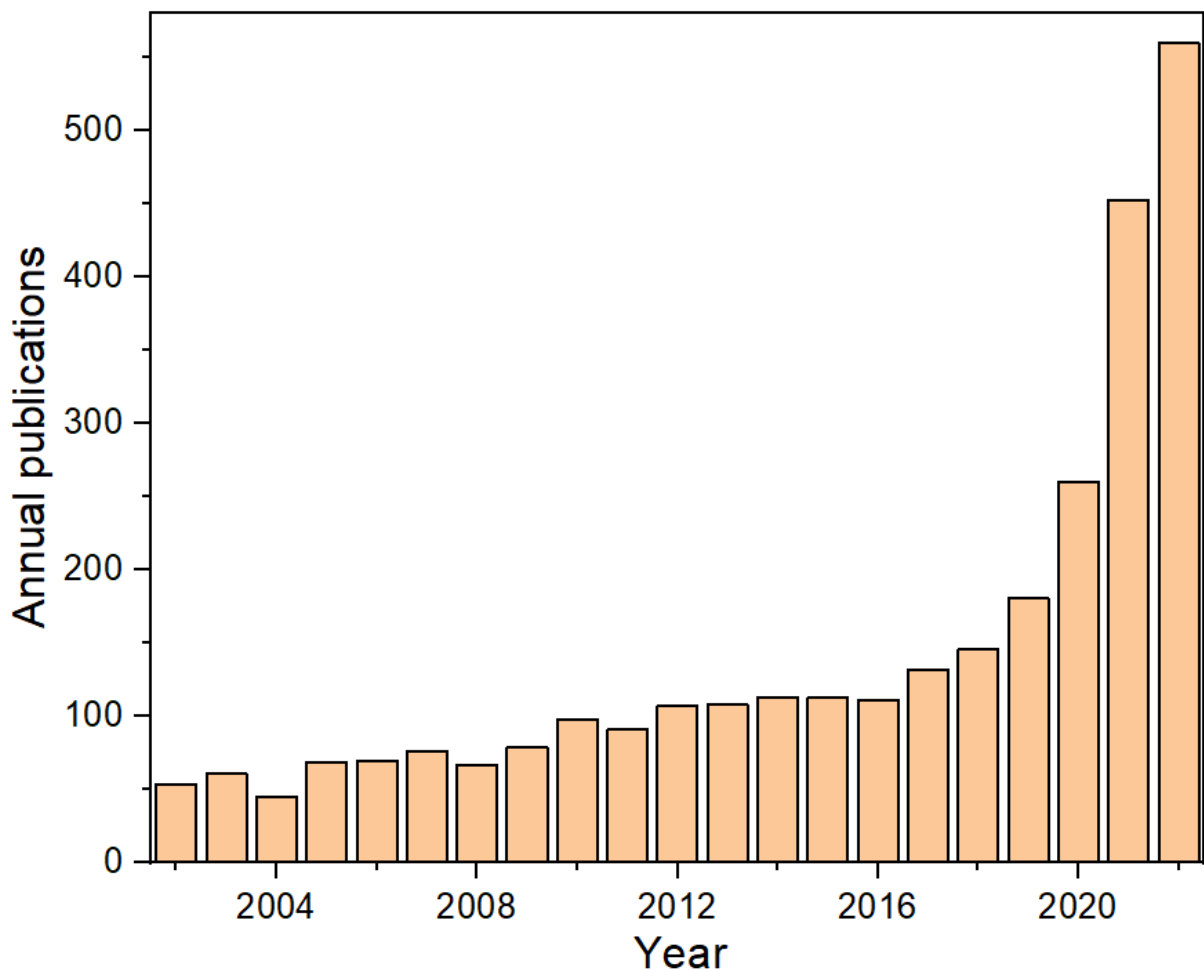


Figura 2.7: Andamento delle pubblicazioni annuali a livello mondiale riguardanti la pirolisi del metano negli ultimi 20 anni (dati aggiornati al 17/11/2022).

3. Metodologie sperimentali

Alla base del seguente lavoro di tesi vi è la necessità di sviluppare catalizzatori in grado di condurre la reazione di Pirolisi Termocatalitica nonché lo studio delle caratteristiche che influenzano il corretto andamento della reazione. In tale sezione saranno approfondite le tecniche di sintesi dei catalizzatori, la loro caratterizzazione ed il set-up sperimentale, ponendo l'accento sulla standardizzazione del modus operandi tenuto durante le fasi di lavoro.

3.1 Tecniche di sintesi

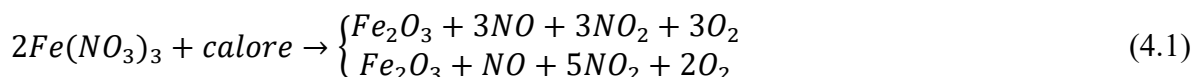
Punto focale del lavoro di tesi è stato la preparazione di un'unica tipologia di catalizzatore a base di ossido di ferro (40% ponderale) e allumina (60% ponderale). La scelta di tale composizione è dettata dall'attività di ricerca bibliografica effettuata ai primordi dell'incarico. Basandosi inizialmente sullo studio di ricerca condotto da Ibrahim A. A. et al. [17] si è valutato inizialmente quali fossero le principali tipologie di catalizzatore utilizzate al fine di condurre la pirolisi in ambito laboratoristico. Ferro e alluminio, a differenza di catalizzatori a base di nichel e cobalto, sono caratterizzati da tossicità trascurabile, motivo per il quale maggiormente gestibili in laboratorio. Il rapporto ponderale tra i due ossidi, fisso nell'arco di tutto il periodo di lavoro, rappresenta un punto di inizio a partire dal quale sarà possibile in futuro effettuare studi ulteriori sull'attività del catalizzatore in funzione della sua composizione ponderale. Oggetto di studi sono state le prestazioni di tre catalizzatori caratterizzati dalla medesima composizione ma ottenuti con differenti tecniche di sintesi. La nomenclatura adottata nella definizione di ciascuna tipologia di catalizzatore è la seguente:

- Fe40Al60-WI: trattasi del campione costituito da ossido di ferro al 40% ponderale e allumina al 60% ponderale ottenuto tramite tecnica di impregnazione (*Wet Impregnation*, WI);
- Fe40Al60-CP: trattasi del campione costituito da ossido di ferro al 40% ponderale e allumina al 60% ponderale ottenuto tramite tecnica di coprecipitazione (*Coprecipitation*, CP);
- Fe40Al60-SCS: trattasi del campione costituito da ossido di ferro al 40% ponderale e allumina al 60% ponderale ottenuto tramite tecnica di sintesi per autocombustione da soluzione (*Solution Combustion Synthesis*, SCS);

3.1.1 *Wet Impregnation*

Trattasi di una delle tecniche maggiormente utilizzate in ambito di laboratorio per la facilità di esecuzione e le piccole quantità di refluvi residui. Alla base di tale tecnica vi è il contatto tra un precursore metallico (generalmente sali inorganici di metalli) ed un supporto poroso. Il principale solvente per sali inorganici è l'acqua per via dell'alta solubilità con essi. Nella preparazione del catalizzatore si è utilizzato nitrato ferrico nonaidrato ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) come precursore e γ -allumina ($\gamma-Al_2O_3$) come supporto poroso. Con l'obiettivo di produrre 2 g di catalizzatore Fe40Al60-WI, le quantità previste di nitrato ferrico e allumina sono state introdotte nel becher e solvate con 50 ml di acqua deionizzata. Tramite un'ancoretta magnetica è stata garantita la corretta agitazione della soluzione. Questa è stata successivamente riscaldata a 80°C sino a completa evaporazione dell'acqua al fine di ottenere la precipitazione del ferro sull'allumina. Il catalizzatore è successivamente soggetto a essiccazione per una notte a 70 °C e infine calcinato a 650 °C per 4 ore (**Figura 3.1**). Durante il processo di essiccazione i precursori metallici in soluzione possono migrare per capillarità e/o diffusione distribuendosi sul supporto di allumina. La formazione degli ossidi metallici avviene principalmente durante

la fase di calcinazione ed il passaggio dal precursore metallico alla specie attiva avviene secondo la reazione (4.1):



Il materiale, completamente disidratato, è stato rimosso dal becher e ridotto in polvere tramite pestello e mortaio. La quantità di catalizzatore ottenuto al termine della procedura è 1,775 g con una resa dell'88,75%.

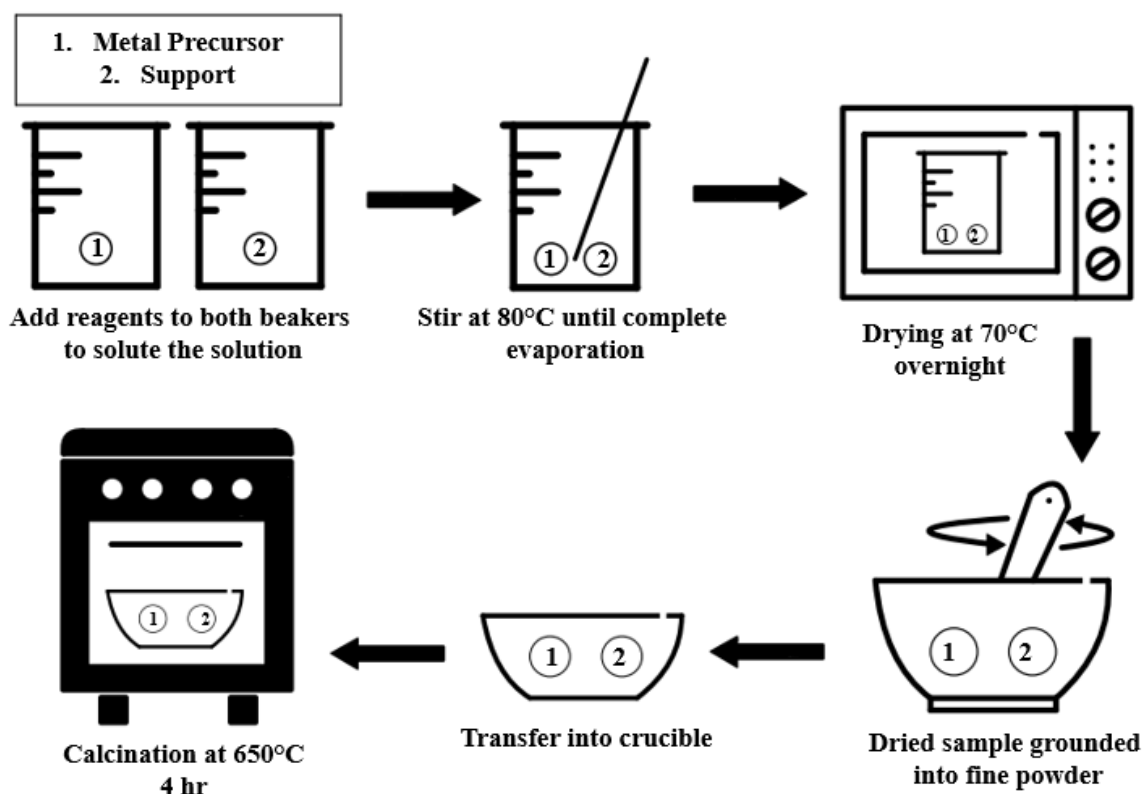


Figura 3.1: Fasi di preparazione del catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – WI mediante tecnica di Wet Impregnation.

3.1.2 Co-precipitation

La co-precipitazione è una tecnica di sintesi basata sulla variazione di condizioni operative come temperatura e pH o dall'evaporazione di un solvente (**Figura 3.2**). Essa rappresenta una delle tecniche più utilizzate nella produzione dei catalizzatori nichel-allumina utilizzati per lo Steam Reforming. I sali della specie attiva (precursore metallico) e i sali del supporto sono disciolti e miscelati contestualmente. Alla base del processo vi è la nucleazione e la crescita di cristalli in un unico step e che andranno incontro a precipitazione. I precursori utilizzati sono specie altamente solubili (nitrati, clorati, ecc.) e, miscelati con reagenti basici (carbonati alcalini, idrossidi, ecc.) danno origine a carbonati metallici o a idrossidi metallici insolubili in soluzione. L'insolubilità di tali composti rappresenta la principale causa di precipitazione.

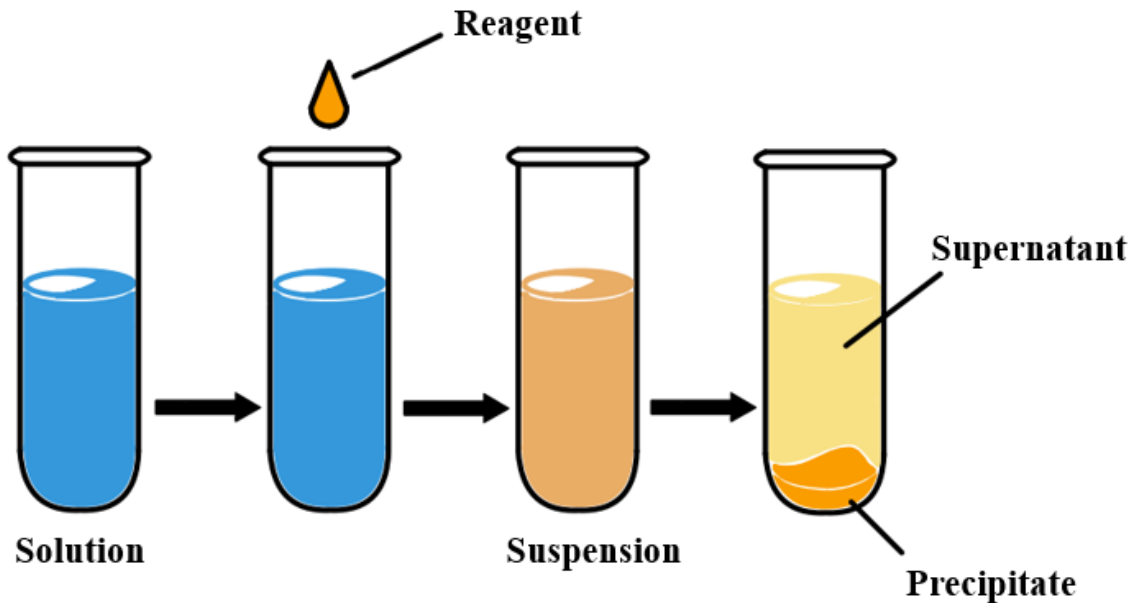
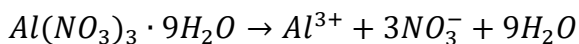
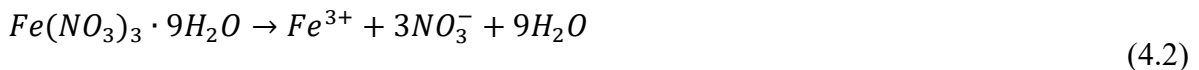
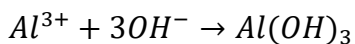
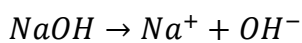


Figura 3.2: Fasi di preparazione del catalizzatore Fe40Al60 – CP mediante tecnica di co-precipitazione

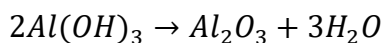
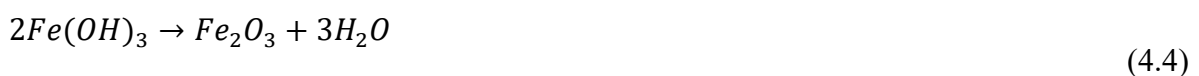
Particolare attenzione richiedono le condizioni operative in quanto gradienti di temperatura, miscelazione non corretta e fluttuazioni di concentrazione possono causare percorsi di nucleazione e di crescita non desiderati o precipitazioni della specie attiva e del supporto in fasi differenti [18]. Nella preparazione del catalizzatore Fe40Al60-CP sono stati utilizzati nitrato di ferro nonaidrato ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) e nitrato di alluminio nonaidrato ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) con l'obiettivo di produrre 2 g di catalizzatore. I nitrati sono disciolti in 50 ml di acqua deionizzata (4.2):



Tramite un imbuto gocciolatore, la soluzione di nitrati è fatta gocciolare in 150 ml di soluzione basica di NaOH (pH 14). L'incremento di pH dettato dalla miscelazione delle due soluzioni determina la precipitazione dell'idrossido metallico (4.3):



La soluzione contenente idrossidi è soggetta a due lavaggi successivi. Un primo lavaggio con 25 ml di etanolo ed un secondo lavaggio con 40 ml di acqua. Dopo ogni lavaggio si centrifuga la soluzione con velocità 5000 rpm, a temperatura ambiente per 5 minuti. La soluzione contenente il precipitato è successivamente soggetta a calcinazione a 650°C per 4 ore al fine di ottenere gli ossidi metallici coprecipitati (4.4):



Al termine della sintesi la quantità di catalizzatore Fe40Al60-CP recuperata è 0,8 g, una quantità esigua rispetto a quella teorizzata di 2 g. La motivazione va ricercata in una incompleta precipitazione dei precursori metallici.

3.1.3 Solution Combustion Synthesis (SCS)

Trattasi di una delle tecniche di sintesi più semplici, efficaci ed economiche tra quelle utilizzate nell'ambito della chimica *leggera*. Alla base del processo SCS vi è una reazione redox che coinvolge un combustibile e un ossidante in presenza di cationi metallici. Generalmente il ruolo dell'ossidante è svolto dagli stessi precursori metallici (es. nitrati). Il combustibile è costituito invece da materiali organici come acido citrico, urea e glicina, permettendo la formazione di composti che coinvolgano lo ione metallico di interesse [19]. Tale tecnica prevede inizialmente la creazione di una miscela combustibile (soluzione acquosa saturata di nitrati), la successiva formazione di un gel (a circa 80 °C) ed infine la combustione di quest'ultimo secondo lo schema (**Figura 3.3**):

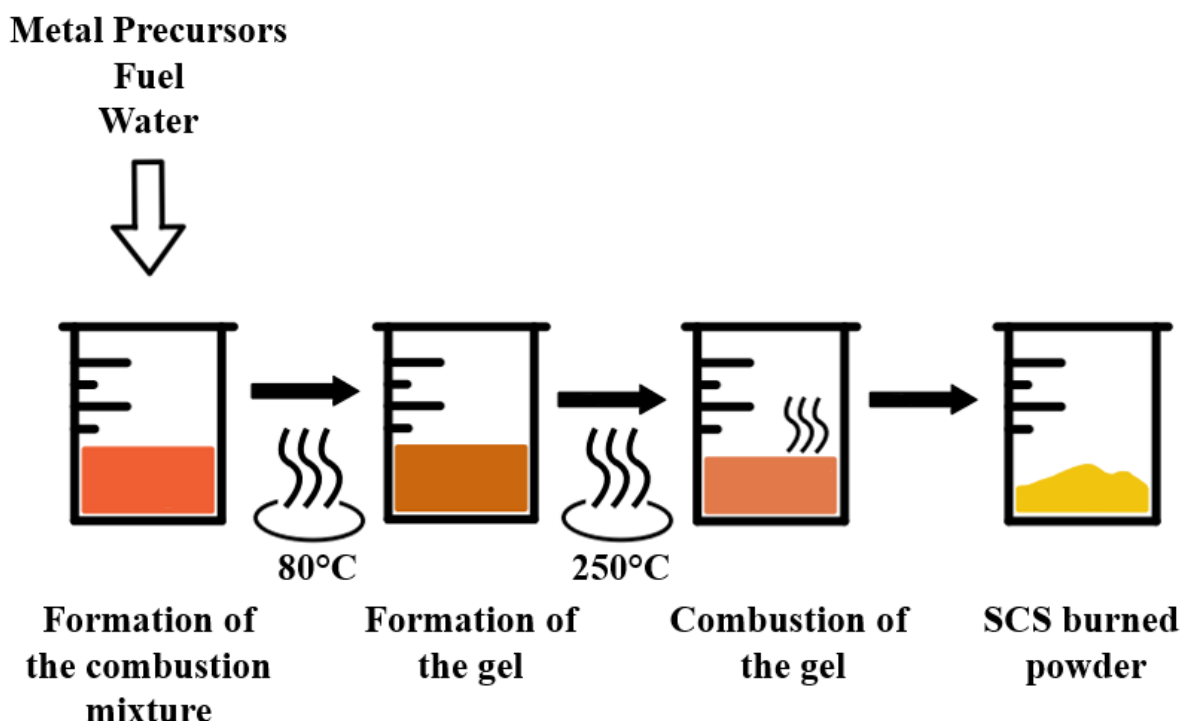
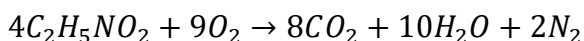
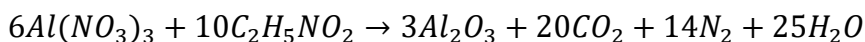


Figura 3.3: Fasi di preparazione del catalizzatore Fe40Al60 – SCS mediante tecnica di Solution Combustion Synthesis.

Il comburente utilizzato nel presente lavoro di tesi è rappresentato dai nitrati nonaidrati di ferro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) e alluminio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Al fine di ottenere 2 g di catalizzatore, le quantità previste di precursori metallici e di combustibile (glicina) sono miscelati in 60 ml di acqua deionizzata. La soluzione acquosa, previa miscelazione, è posta in forno a 250 °C per 2 ore (rampa da 5 °C/min). L'evaporazione del liquido dettata dalle elevate temperature determina la formazione di un gel e, al raggiungimento di temperature più elevate, la sua combustione secondo la reazione redox (4.5):





Si innesca pertanto una reazione esotermica autopropagante, capace di generare temperature sufficientemente elevate da decomporre il materiale organico e i nitrati. Tale decomposizione deve avvenire preferibilmente in un unico step in maniera uniforme, rapida e in un range di temperature ristretto. La motivazione è da ricercare nel gas generato dalla reazione che, nel liberarsi dal liquido bollente, deve produrre una porosità uniforme in tutto il catalizzatore. Il catalizzatore così ottenuto è stato successivamente macinato in un mortaio, ridotto finemente in polvere e soggetto a calcinazione per 650 °C. Date le ridotte dimensioni delle particelle ottenute e la compattezza del letto catalitico (aspetto che influenza notevolmente perdite di carico e ritardi dell'analizzatore), si è deciso di pellettizzare e setacciare il catalizzatore producendo particelle di dimensione controllata (212-300 µm).

3.2 Tecniche di caratterizzazione

Le tecniche di caratterizzazione di un catalizzatore permettono di studiarne la morfologia superficiale, la composizione strutturale e le caratteristiche strutturali intrinseche correlando tali proprietà all'attività catalitica del materiale e consentendo un confronto onesto tra le varie tipologie di catalizzatore.

3.2.1 Adsorbimento con azoto (metodo BET)

Lo studio della superficie specifica è di primaria importanza nell'ambito della catalisi. La capacità di un catalizzatore di favorire una reazione dipende dalla relativa disponibilità di un sito attivo. Convenzionalmente tali siti attivi, nel caso di solidi massivi, sono disposti in corrispondenza della superficie del solido stesso. Nel caso di solidi porosi, tipicamente utilizzati in ambito catalitico, i siti attivi sono localizzati prevalentemente nei pori del materiale stesso. Ne consegue che, affinché la reazione benefici della presenza del catalizzatore, i reagenti diffondano all'interno dei pori per entrare a contatto con il sito attivo. Definita quindi la superficie specifica del materiale come il rapporto tra la superficie *effettiva* e la massa del solido, tanto maggiore è la superficie specifica, tanto più elevata sarà la disponibilità di siti attivi. Tale proprietà è convenzionalmente misurata come metro quadrato di superficie per grammo di sostanza. Se la sintesi del catalizzatore è condotta correttamente la quantità di siti attivi coinvolti nella reazione è maggiore (ovvero è inferiore il numero di siti attivi contenuti in pori ciechi, irraggiungibili dai reagenti). La superficie specifica può essere determinata studiando l'adsorbimento di un gas sulla superficie di un materiale di massa o di volume noto. Tale adsorbimento avviene ad una temperatura fissata e in un certo intervallo di pressione. La tecnica più utilizzata è la metodologia BET (acronimo di *Brunauer-Emmett-Taller*, scienziati ideatori della tecnica) basata sulla misura della quantità di azoto necessaria alla formazione di un monolayer di tale gas in corrispondenza della superficie del solido. L'utilizzo di azoto, gas notoriamente inerte, è associato alla necessità di non alterare le proprietà chimico-fisiche del solido. La natura dell'adsorbimento è fisica (fisisorbimento) per cui solido e adsorbato interagiscono secondo interazioni deboli di tipo van der Waals. Tale metodo è considerato una estensione del modello di Langmuir al caso dell'adsorbimento multimolecolare e capace di descrivere più fedelmente il fenomeno di fisisorbimento:

- La superficie solida è considerata omogenea;
- L'adsorbimento sulla superficie può avvenire in un numero di layers infiniti;
- Lo strato più superficiale è in equilibrio con la fase gas;

- I siti attivi superficiali sono tutti uguali tra loro e presentano la medesima energia necessaria all'adsorbimento;
- Non esistono interazioni laterali tra molecole di adsorbato;

Nella metodologia BET l'azoto (definito gas *sonda*) interagisce con la superficie solida determinando dapprima la formazione di un unico strato molecolare e successivamente di più strati. Poiché l'energia di interazione tra la fase gas e il layer di adsorbato è prossima all'energia di interazione gas-solido, si avrà la formazione di un multilayer. Conseguenza di ciò è il passaggio delle molecole di adsorbato dalla fase gas alla fase liquida. La formazione di più strati avviene quando la temperatura del solido è inferiore alla temperatura critica delle molecole di gas (-196°C per l'azoto). A seguito di ciò si ha la condensazione capillare delle molecole sonda che, in fase liquida, diffondono attraverso i pori. Dal punto di vista fisico tale transizione di fase avviene al di sotto della tensione di vapore di saturazione del liquido. Nella teoria BET l'adsorbimento su più strati avviene quando ciascuno strato è in equilibrio con l'altro e ogni layer sottostante agisce da superficie adsorbente per le molecole dello strato superiore. La teoria segue l'equazione (4.6):

$$\frac{P_0/P}{n \left[1 - (P_0/P) \right]} = \frac{c - 1}{n_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{n_m c} \quad (4.6)$$

ove P e P_0 rappresentano rispettivamente la pressione e la pressione di saturazione dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento, n rappresenta la quantità di gas adsorbita alla pressione relativa P/P_0 e n_m la quantità di gas adsorbita in un monolayer. La costante c , definita anche costante BET, è calcolata a partire dall'esponenziale delle entalpie di adsorbimento del primo strato e degli strati successivi [20]. I grafici BET riportano in ordinata il primo membro dell'equazione (4.6) ed in ascissa il rapporto P/P_0 . Generalmente si ha una dipendenza lineare nell'intervallo $0,05 < P/P_0 < 0,30$. A partire dalla regione lineare, noti pendenza e intercetta della retta e calcolata la quantità di gas adsorbita in un monolayer n_m , è possibile stimare la superficie specifica a_s secondo la (4.7):

$$a_s = n_m \cdot L \cdot \sigma_m / m \quad (4.7)$$

ove L è il numero di Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$), σ_m è l'area media occupata da una singola molecola di N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$) e m è la massa della singola molecola. La procedura operativa seguita prevede di portare un campione di massa nota alla temperatura di ebollizione dell'azoto. L'analita è successivamente investito da un flusso di azoto e si va a misurare come varia il volume di azoto adsorbito in funzione della pressione parziale di azoto. La curva ottenuta è definita *isoterma di adsorbimento* e permette di valutare sia il volume di azoto adsorbito all'aumentare della pressione parziale, sia il volume di azoto desorbito quando tale pressione è ridotta. L'eventuale presenza di isteresi indica una maggiore resistenza da parte dei pori del solido al desorbimento dell'azoto fisisorbito ed è tipico di solidi mesoporosi con pori di diametro compreso tra 2 e 50 nm. La forma dell'isteresi pertanto fornisce informazioni sulla morfologia dei pori date le diverse capacità di desorbimento al variare della forma. In natura esiste una vasta gamma di isteresi di adsorbimento, classificate dalla IUPAC in sei categorie (**Figura 3.4**) [21]. L'isoterma di tipo IV(a) è tipica di solidi mesoporosi (dimensione dei pori comprese tra 2-50 nm) ed è caratterizzata da un tratto circa lineare (in un range di pressioni citate in precedenza) dalla cui pendenza è possibile ricavare la quantità di gas adsorbita in un monolayer. Il punto in cui si ha il cambiamento di pendenza tra il tratto concavo ed il tratto lineare rappresenta il momento in cui si ha la completa formazione del primo strato e la genesi degli strati successivi. Nel caso in questione la valutazione della superficie specifica è stata condotta tramite Micromeritics ASAP 2020 applicando il metodo BET sopracitato.

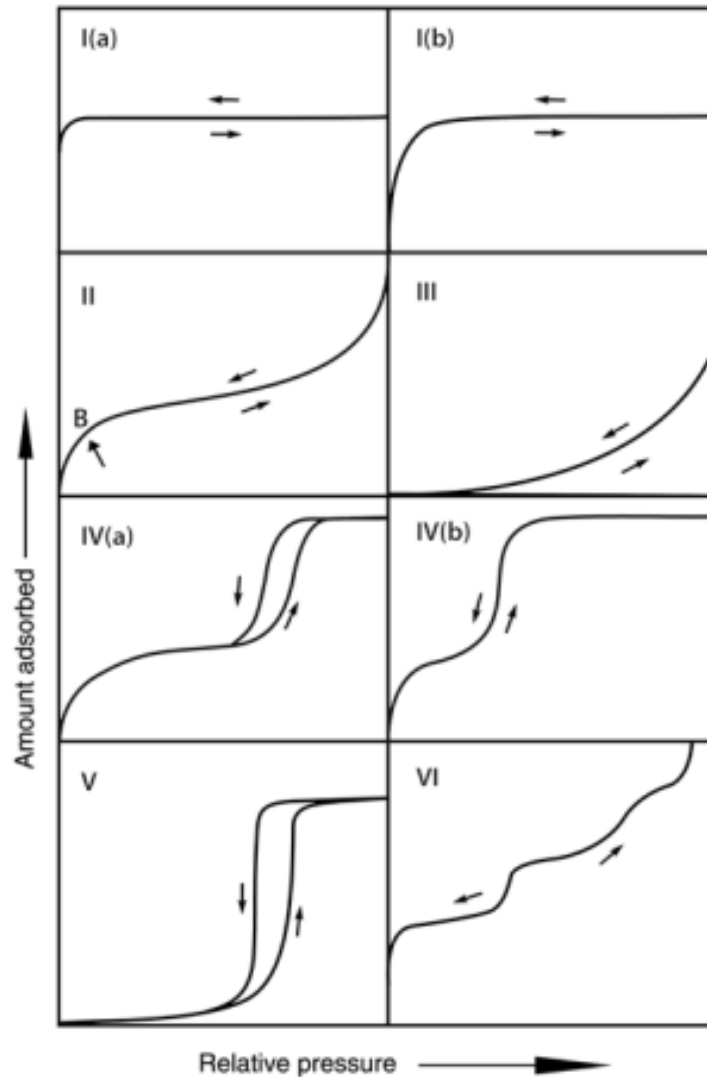


Figura 3.4: Classificazione IUPAC delle sei categorie di isoterme di fisisorbimento. Figura tratta da [20].

A partire dall'isoterma di adsorbimento è possibile determinare anche la dimensione media dei pori mediante metodo BJH (metodo *Barret-Joyner-Halenda*) basato sull'equazione di Kelvin (estensione della formula della pressione di Laplace) (4.8):

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma\tilde{V}_l}{R_mRT} \quad (4.8)$$

Note la tensione di vapore dell'azoto P_0 , la tensione superficiale del liquido γ , il volume molare del liquido \tilde{V}_l e la temperatura del sistema, è possibile calcolare il raggio di curvatura medio R_m in funzione della pressione P a cui il gas condensa.

3.2.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (*X-Ray Diffraction*, XRD) è una tecnica non distruttiva convenzionalmente utilizzata per la caratterizzazione superficiale e strutturale dei materiali. Tale tecnica si avvale dell'emissione di raggi X, radiazioni elettromagnetiche ad alta energia e con lunghezza d'onda compresa tra 10^{-9} - 10^{-12} m. La radiazione, nell'interagire con il materiale sarà riflessa, trasmessa, rifratta e assorbita, ciascuna con specifiche percentuali sulla base delle caratteristiche della radiazione stessa e delle proprietà ottiche dell'oggetto. Il fenomeno alla

base del metodo analitico è la rifrazione dell'onda elettromagnetica, meccanismo per cui la radiazione attraversa una fenditura (di dimensioni confrontabili con la lunghezza dell'onda) modificando la propria direzione di propagazione ad ogni interfaccia. Nei catalizzatori solidi caratterizzati da reticolo cristallino, le distanze interatomiche tra i diversi piani reticolari sono dell'ordine dell'Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), di dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda dei raggi X. Un reticolo cristallino pertanto contiene al suo interno un elevato numero di fenditure che agiscono da reticolo di diffrazione nell'interazione con una radiazione X. Le estremità di tali fenditure (ovvero gli atomi del reticolo) fungono sorgenti di radiazioni sferiche principalmente a causa dell'interazione onda-elettroni. In questo modo gli elettroni oscillano sotto l'influenza dei raggi X e diventano sorgente secondaria di onde elettromagnetiche. Tale fenomeno è definito *scattering elastico* ed è caratterizzato dalla generazione di una serie regolare di onde sferiche. Nella maggior parte delle direzioni si avrà la cancellazione di tali onde a causa di interferenza distruttiva (le onde non sono in fase tra loro). In alcune specifiche direzioni tuttavia è possibile la somma di tali onde (interferenza costruttiva). Le direzioni lungo le quali avviene un'interferenza costruttiva possono essere calcolate mediante la legge di Bragg (4.9) che correla la lunghezza d'onda della radiazione alla distanza interplanare mediante l'angolo di diffrazione:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.9)$$

ove d è lo spazio tra due piani reticolari adiacenti, θ è l'angolo incidente, n è un numero intero che esprime l'ordine di interferenza ($n = 0, 1, 2, \dots$) e λ è la lunghezza d'onda della radiazione X (**Figura 3.5**)**Figura 3.5:** Diffrazione di raggi X incidenti in piani reticolari paralleli e adiacenti di un cristallo. Figura tratta da con modifiche..

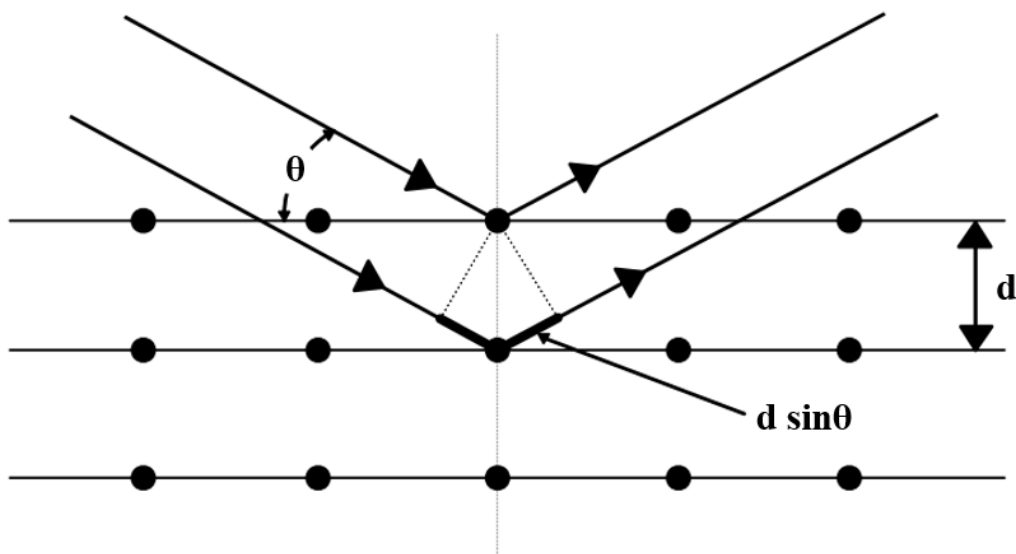


Figura 3.5: Diffrazione di raggi X incidenti in piani reticolari paralleli e adiacenti di un cristallo. Figura tratta da [22] con modifiche.

Definito il secondo membro dell'equazione di Bragg (4.9) come la differenza di cammino ottico tra due raggi incidenti su due piani paralleli adiacenti, si evince come l'interferenza costruttiva tra le due radiazioni sia possibile solo se la differenza di cammino ottico è pari alla lunghezza d'onda moltiplicata per un numero intero. Per ciò che concerne il funzionamento di un diffrattometro nel caso di polveri, fissata la posizione della sorgente di onde elettromagnetiche X, il campione da analizzare è ruotato di θ rispetto al fascio luminoso e ruota con frequenza angolare θ/min mentre il detector ha frequenza $2\theta/\text{min}$ ed è ruotato di 2θ rispetto

alla sorgente (per conservare l'allineamento con i raggi diffratti) [23]. Variando progressivamente l'angolo di rifrazione 2θ si è in grado di valutare le diverse direzioni nelle quali le radiazioni sono rifratte (data l'orientazione randomica dei piani cristallini della polvere) (**Figura 3.6**). Il grafico ottenuto indica l'intensità del segnale ottenuto in funzione dell'angolo di rifrazione 2θ . Dalla legge di Bragg, nota λ posso ricavare il valore di d per ogni valore di angolo di rifrazione al quale corrisponde un picco di intensità osservabile.

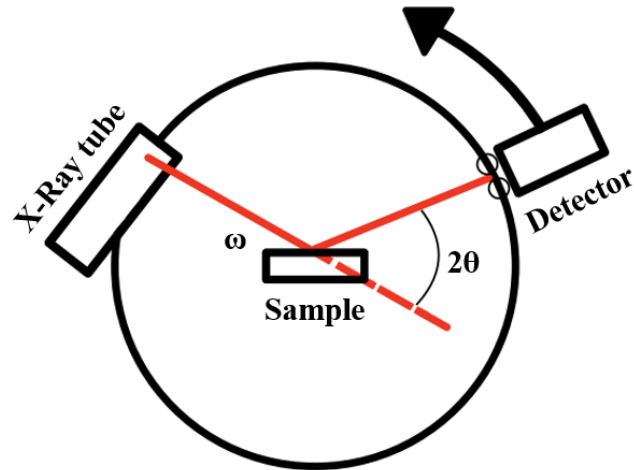


Figura 3.6: Setup concettuale di un generico diffrattometro a raggi X.

I diffrattogrammi di diverse tipologie di elementi e composti sono tabulati in apposite librerie. Ogni composto è caratterizzato da una specifica combinazione di picchi con precise intensità e angolo di diffrazione. Confrontando i picchi che si ottengono dall'analisi XRD del campione in esame con i picchi riportati in letteratura pertanto è possibile risalire alla composizione della polvere da caratterizzare. Inoltre l'area sottesa da ciascun picco è correlabile con la quantità di fase presente nel campione (**Figura 3.7**).

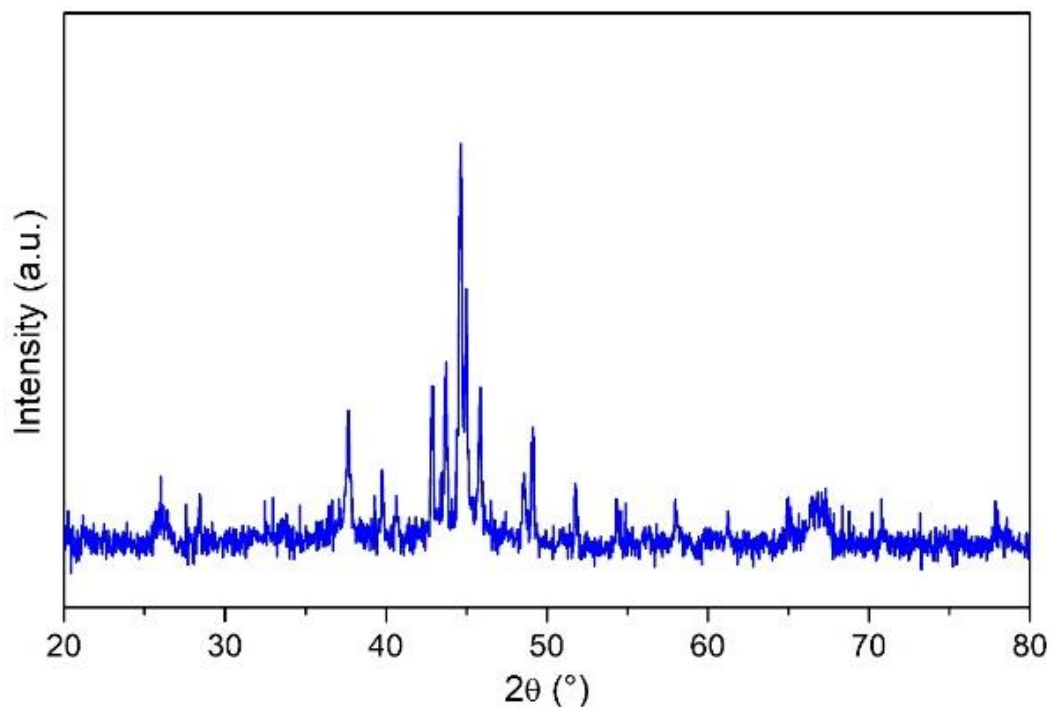


Figura 3.7: Esempio di diffrattogramma tratto da analisi XRD di un campione esausto di Fe40Al60 – WI nel quale è possibile riconoscere i picchi caratteristici di tale metodo analitico.

Altra importante applicazione associata alla tecnica XRD è lo studio delle dimensioni dei cristalliti (grani, cristalli di piccole dimensioni) con l'ausilio dell'equazione di Scherrer (4.10):

$$L_s = \frac{\kappa\lambda}{\beta_s \cos\theta} \quad (4.10)$$

ove κ è un fattore geometrico che dipende dalla morfologia del cristallita (es. $\kappa \approx 0.92$ per cristalliti di forma cubica e $\kappa \approx 1.18$ per cristalliti di forma sferica), β_s è la larghezza del picco a metà altezza e all'angolo di Bragg θ corrispondente [24]. La caratterizzazione tramite fisisorbimento di azoto è stata effettuata con l'ausilio di un diffrattometro Philips X'Pert PW3040 utilizzando una radiazione $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \cdot 10^{-10}$ m) variando l'angolo 2θ tra 20° e 70° alla velocità di 0.05° ogni 0,2 s. I diffrattogrammi ottenuti sono stati successivamente confrontati con i grafici contenuti in una libreria internazionale.

3.2.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica analitica convenzionalmente utilizzata per la caratterizzazione di un materiale. Rientra nella categoria della spettroscopia vibrazionale la quale, sfruttando l'interazione tra un fascio di luce di frequenza nota e il campione, permette di ottenere informazioni su struttura e caratteristiche del materiale. Gli spettri elaborati forniscono specifiche informazioni sulle vibrazioni intra e inter molecolari e sono confrontati, come nel caso della tecnica XRD, con i grafici contenuti in librerie internazionali al fine di valutare la corretta identità dell'analita. Le principali applicazioni di tale tecnica riguardano lo studio di composizione e proprietà di un campione, la valutazione di cristallinità e polimorfismi nonché la presenza di contaminanti e difetti. Il meccanismo di funzionamento si basa sulla diffusione di una radiazione monocromatica incidente di frequenza nota ν_0 . L'utilizzo di un fascio monocromatico è legato alla necessità di ridurre al minimo gli spostamenti in frequenza della radiazione diffusa. Quando il fascio interagisce con le molecole del campione, la maggior parte dei fotoni è diffuso in tutte le direzioni alla stessa frequenza (e dunque energia, dalla relazione $E = h\nu$) della luce incidente. Tale fenomeno è denominato diffusione elastica o diffusione di Rayleigh. Una frazione minima di fotoni (circa 1 fotone su 10^6) è diffusa cedendo o acquisendo energia nell'interazione con il campione. Quest'ultimo processo è detto diffusione anelastica o *effetto Raman*. L'interazione tra il fotone e le molecole del solido determinano l'eccitazione della molecola stessa ed il passaggio ad un livello energetico vibrazionale superiore. Nel ricadere ad un livello energetico differente da quello iniziale, la molecola emette un fotone a diversa energia da quello incidente. La differenza di energia tra il fotone incidente ed il fotone diffuso è definita *Raman shift* (spostamento Raman) ed è espressa in cm^{-1} . Se la molecola assorbe parte dell'energia del fotone incidente per passare ad uno stato eccitato, il fotone emesso avrà minore energia di quello incidente generando le cosiddette righe Stokes dello spettro Raman. Il caso opposto è quello per cui il fotone emesso abbia più energia di quello incidente, dando origine alle cosiddette righe anti-Stokes [25]. A temperatura ambiente lo stato vibrazionale fondamentale è più popolato del primo stato eccitato, il passaggio dal livello energetico più basso a quello più alto è più probabile e pertanto le righe Stokes sono maggiormente intense (**Figura 3.8**).

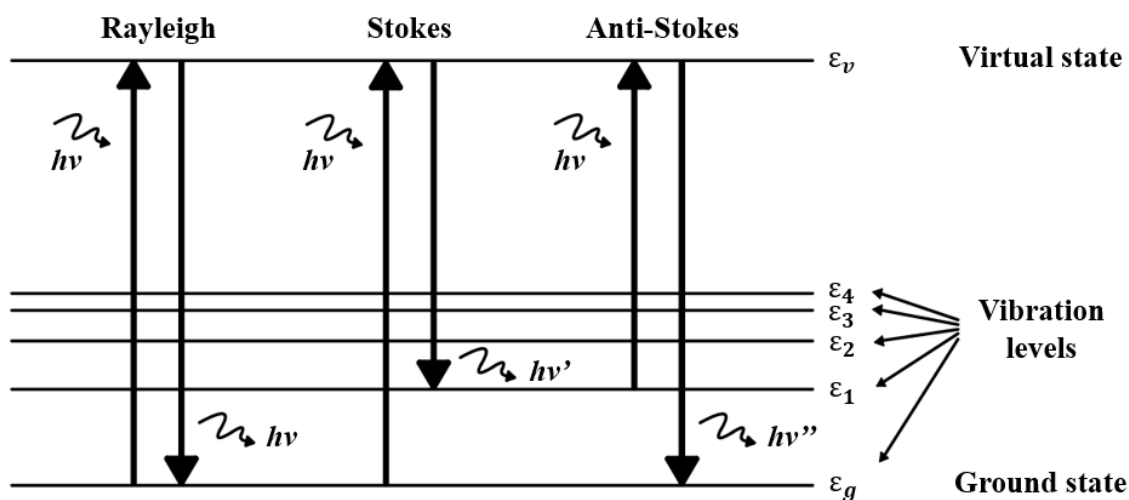


Figura 3.8: Schema dei livelli energetici vibrazionali coinvolti nella spettroscopia Raman.

Si sottolinea come non tutte le molecole siano Raman attive e questo perché la spettroscopia Raman si basa sulle variazioni di polarizzabilità dei legami molecolari. L'interazione fotone-molecola può indurre una deformazione della nube elettronica di quest'ultima, ovvero una variazione della polarizzabilità della stessa. Tali variazioni di polarizzabilità sono associate a specifiche transizioni energetiche che rendono la molecola Raman attiva. Ne consegue che tanto maggiore è la variazione di polarizzabilità, tanto più gli stati vibrazionali della molecola sono Raman attivi. Gli spettri Raman indicano in ascissa il Raman shift (cm^{-1}), ovvero la differenza in numero d'onda ($1/\lambda$) tra fotone incidente e fotone emesso e in ordinata l'intensità del segnale (**Figura 3.9**).

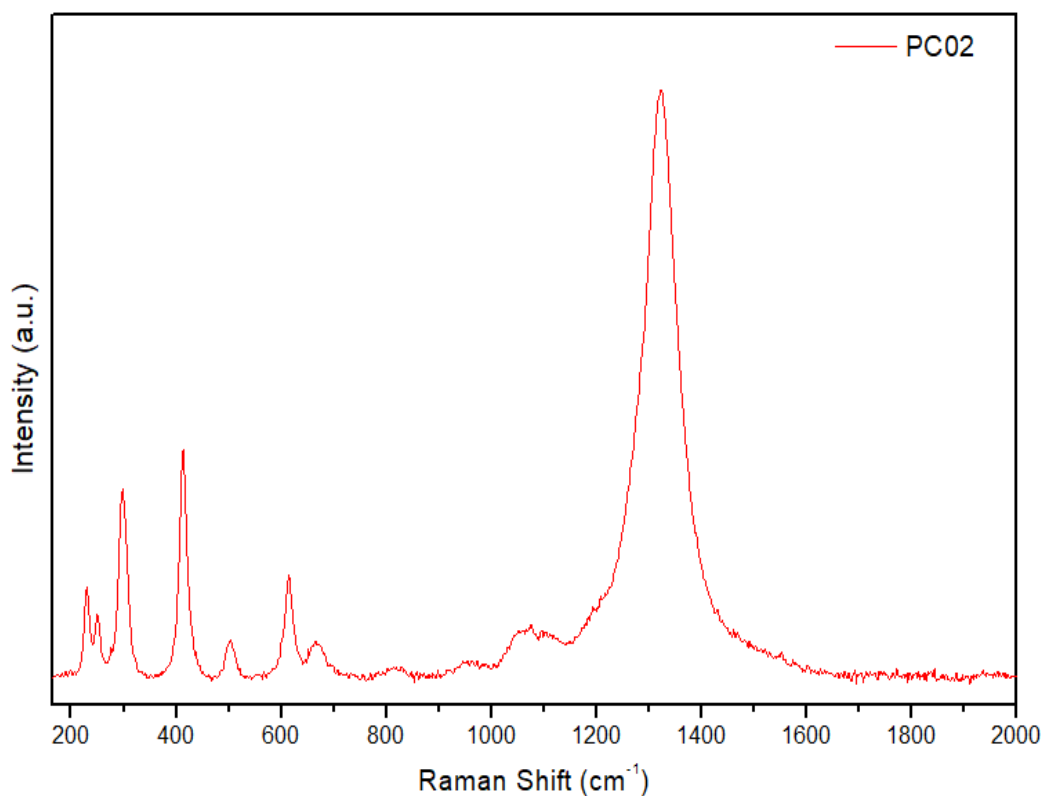


Figura 3.9: Esempio di spettro Raman di un campione esausto di Fe40Al60 – CP nel quale è possibile riconoscere i picchi caratteristici di tale metodo analitico.

La campagna sperimentale è stata condotta con l'ausilio di uno spettrometro micro-Raman Renishaw InVia Reflex equipaggiato con un laser a stato solido capace di emettere luce monocromatica di lunghezza d'onda 514,5 nm e con potenza di 10mW.

3.2.4 *Temperature Programmed Reduction (TPR)*

La riduzione a temperatura programmata (*Temperature Programmed Reduction*, TPR) è una tecnica analitica che permette di caratterizzare le proprietà ossido-riduttive di catalizzatori massivi o supportati. Tale tecnica si basa sulla riduzione di una quantità nota di campione soggetta ad un flusso riducente (generalmente idrogeno) e, contestualmente, variando linearmente la temperatura del sistema in un campo di valori di interesse. È convenzionalmente utilizzata in ambito industriale per la simulazione delle dinamiche operative di un catalizzatore studiandone le caratteristiche chimiche e strutturali durante le condizioni d'uso. Le principali informazioni che è possibile ricavare mediante TPR sono il numero e la quantità di specie riducibili presenti nel campione, la temperatura di riduzione di tali specie, il tipo e il numero di siti attivi presenti sulla superficie catalitica e misure qualitative delle proprietà chimico-fisiche del composto analizzato. Un esempio di studio qualitativo è l'analisi dei diversi stati di ossidazione della stessa specie chimica sulla base del numero di picchi ottenuti durante la caratterizzazione. Ma è possibile ricavare anche informazioni quantitative come la quantità di campione ridotta calcolando l'idrogeno consumato dall'area sottesa dalla curva TPR.

La tecnica analitica utilizzata per la caratterizzazione consta di due differenti fasi di trattamento del campione (le fasi sono condotte tramite due circuiti indipendenti):

- Fase di trattamento preliminare nella quale il campione è esposto ad un flusso di gas inerte (He, 20 ml/min) a 500°C (rampa da 10°C/min) per 60 min al fine di rimuovere eventuale acqua non legata o contaminanti presenti sulla superficie;
- Fase di riduzione nella quale sul campione è flussata una corrente di idrogeno (5%) in He da 20 ml/min alla temperatura di 900°C (rampa da 10°C/min) per 60 min.

Il campione da analizzare (40 mg) è posto all'interno di un reattore a letto fisso (tubo di quarzo) e introdotto in un forno dotato di regolatore di temperatura programmabile (TCP). La misura della temperatura è effettuata con l'ausilio di una piccola termocoppia posta all'interno del letto catalitico e l'analisi è condotta con l'implementazione di una rampa di temperatura. Il gas proveniente dai circuiti distinti è portato alla temperatura di riferimento e successivamente attraversa il letto catalitico. L'acqua eventualmente generata durante la fase di riduzione è catturata mediante una trappola apposita. L'analisi delle concentrazioni è effettuata tramite analizzatore a conducibilità termica (*Thermal Conductivity Detector*, TCD). Il gas passa attraverso il TCD prima di essere inviato al reattore e successivamente misura la composizione del gas in uscita al termine del trattamento a partire dalla differenza di conducibilità tra il gas in ingresso alla cella di riferimento ed il gas in uscita dallo strumento [26]. L'utilizzo di un detector a conducibilità termica TCD necessita una scelta accurata della composizione della miscela riducente affinché possano essere correttamente misurate differenze di conducibilità termica tra ingresso e uscita. L'andamento della concentrazione di idrogeno è valutato e plottato istantaneamente a monitor in funzione della temperatura del sistema e sarà caratterizzato dalla presenza di uno o più picchi associati al consumo di idrogeno a specifiche temperature. L'analisi è effettuata in una apparecchiatura TPD/R/O 1100 ThermoQuest (*Catalytic Surface Analyzer*) dotato di detector a conducibilità termica TCD.

3.2.5 *Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)*

Il microscopio elettronico a scansione con emissione di campo (*Field-Emission Scanning Electron Microscope*, FESEM) è uno strumento comunemente utilizzato nell'ambito della

chimica, biologia e fisica per lo studio di strutture di dimensioni dell'ordine dei nanometri e la visualizzazione di dettagli morfologici di superfici solide. Il principio di funzionamento della tecnica è basato sull'emissione di elettroni a partire da una sorgente elettronica ed accelerati tramite campo elettrico. Tali elettroni sono anche definiti elettroni primari. Dopo aver praticato il vuoto (10^{-3} bar) gli elettroni sono focalizzati e deflessi con l'ausilio di un sistema di lenti elettroniche al fine di produrre un raggio di scansione che incide sulla superficie di studio. Affinché si possa visualizzare la superficie del campione con buona risoluzione, è necessario che il diametro del raggio elettronico sia minore della dimensione della regione di spazio ove è effettuata l'analisi. L'angolo di deflessione e la velocità acquisita degli elettroni dipendono dalle caratteristiche superficiali dell'oggetto. Gli elettroni generati dall'interazione tra materia e raggio elettronico sono detti elettroni secondari. Successivamente questi ultimi sono catturati da un detector, convertiti in segnali elettronici che saranno amplificati e visualizzati come immagine bianco-nero ad alta risoluzione su un monitor. Per effettuare l'analisi si è impiegato un microscopio elettronico a scansione Zeiss Supra.

3.3 Test catalitici

Al fine di valutare le performance e le proprietà catalitiche delle tre tipologie di catalizzatore, sono state effettuate due differenti prove: pirolisi del metano su catalizzatore fresco e ossidazione del carbonio su catalizzatore esausto. Nei seguenti paragrafi sono illustrate le condizioni operative adottate in ciascun test, il setup sperimentale e la sequenza di operazioni standardizzate eseguite nel corso della campagna sperimentale.

3.3.1 Prova di pirolisi del metano

Diverse sono le tipologie di prove eseguite su catalizzatore fresco al fine di valutare stabilità e attività di ciascun campione nonché i parametri cinetici che dominano la reazione. Le principali prove atte allo studio della pirolisi termocatalitica del metano sono le seguenti:

- *Time On Stream* (TOS), test catalitico più comune per valutare la disattivazione nel tempo del catalizzatore stesso, conducendo la prova per un certo periodo di tempo definito (generalmente alcune ore) al fine di valutare l'andamento della concentrazione di reagenti e prodotti. Nell'ambito della pirolisi del metano tale concentrazione andrà incontro ad una decrescita per effetto della disattivazione del catalizzatore dovuta a fenomeni di *sintering* (coalescenza delle particelle di catalizzatore che causa riduzione irreversibile della superficie specifica ed è dovuta alle alte temperature di esercizio) e di *cocking* (deposizione di carbonio solido sulla superficie del catalizzatore impedendo l'interazione tra sito attivo e reagenti);
- Test catalitici al variare della concentrazione sono effettuati con l'obiettivo di valutare l'ordine di reazione del processo di pirolisi. Fissata la temperatura si varia la concentrazione di metano in ingresso attendendo stabilità ad ogni concentrazione. Al termine della prova è ripetuto il test di pirolisi sulla concentrazione iniziale per valutare l'effetto della disattivazione. Se la disattivazione non ha inciso eccessivamente sul test, le concentrazioni di metano in uscita dal reattore per la prima concentrazione impostata all'inizio e al termine della prova sono simili;
- Test catalitici al variare della portata di metano sono effettuati con l'obiettivo di valutare i parametri cinetici della reazione. Fissata la temperatura si varia la portata di metano in ingresso attendendo stabilità ad ogni portata impostata. Al termine della prova è ripetuto il test di pirolisi sulla portata iniziale per valutare l'effetto della disattivazione. Se la disattivazione non ha inciso eccessivamente sul test, le concentrazioni di metano in

uscita dal reattore per la prima portata impostata all'inizio e al termine della prova sono simili;

Il reattore rientra nella categoria dei reattori a letto fisso (*fixed bed reactor*) ed è costituito da un tubo di quarzo a U con diametro interno di 4 mm ove è inserita una miscela di 50 mg di catalizzatore e 150 mg di silice amorfa. La scelta di miscelare il catalizzatore a un inerte come la silice è legata alla necessità di aumentare la porosità del letto, riducendo le perdite di carico che, nel corso della prova, aumentano a causa della deposizione del carbonio. A tal fine inoltre si è deciso di pellettizzare i catalizzatori ottenuti dal processo di sintesi, setacciando successivamente le polveri (diametro 212-300 μm). La stabilità del letto catalitico è garantita da un supporto di lana di quarzo inserito all'interno del tubo ad U e sul quale è adagiato il letto stesso. La misura della temperatura è effettuata mediante termocoppia di tipo K la cui estremità è generalmente posta a circa 1 mm dall'apice del letto. Il reattore è quindi inserito all'interno di un forno elettrico (controllore PID) col quale è effettuato il test (previa verifica di perdite tramite acqua saponata). La misurazione delle concentrazioni è effettuata con l'ausilio degli analizzatori *Emerson XStream* (per CO_2 , H_2 , CH_4 e O_2) e *ABB Analyzer AO2020* (per CO e CO_2). La procedura operativa adottata è standardizzata a tutti i test di pirolisi termocatalitica condotti. Il controllo delle portate è effettuato mediante mass flow controller *El-Flow Select (Bronkhorst High-Tech)*. A valle del reattore è posta una trappola (*silice orange*) per la cattura dell'acqua formatasi in seguito a indesiderata reazione di combustione. Il flow-sheet dell'impianto è rappresentato in **Figura 3.10**.

Al bypass si è flussata inizialmente una corrente di azoto (portata di 120 ml/min) al fine di inertizzare la linea dalle eventuali infiltrazioni di ossigeno. Attesa la stabilità del sistema, nell'eventualità in cui le concentrazioni di CO_2 , H_2 , CH_4 e O_2 siano non nulle, si è imposto lo zero. La corrente di azoto con la medesima portata è successivamente inviata al reattore al fine di inertizzare la linea, valutare i ritardi di misura degli analizzatori ed effettuare test di tenuta (verifica fughe con acqua saponata in corrispondenza delle giunture tra reattore e linee di ingresso-uscita). Al bypass si è inviata una corrente di metano in azoto (concentrazione 0,399%, portata di 120 ml/min) allo scopo di valutare la corretta calibrazione degli analizzatori. Attesa la stabilità, nel caso in cui la concentrazione rilevata sia diversa dal set-point, si è imposto lo *span* sul metano. Infine si è inviata una corrente di idrogeno in azoto (concentrazione 5%, portata 120 ml/min) al fine di valutare la corretta calibrazione degli analizzatori. Attesa la stabilità, nel caso in cui la concentrazione rilevata sia diversa dal set-point, si è imposto lo *span* sull'idrogeno.

In seguito ai test di tenuta del reattore si è effettuata l'attivazione del catalizzatore, procedimento standardizzato e comune a tutte le prove di pirolisi termocatalitica del metano oggetto di tesi. La specie attiva capace di catalizzare la reazione di pirolisi è rappresentata dal ferro metallico (Fe^+), aspetto che rende necessario uno step iniziale di riduzione delle specie ossidate del catalizzatore (ossidi di ferro e di alluminio). La fase di pretrattamento è condotta mediante una corrente di idrogeno (5%) in azoto alla portata di 120 ml/min e alla pressione di 1 bar. Si è incrementata la temperatura del letto catalitico a 900°C con rampa di $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La riduzione a 900°C è condotta per 40 min, giusto compromesso tra una buona attivazione dei siti attivi del catalizzatore e la disattivazione dello stesso per *sintering* causato dalla elevata temperatura. Dall'analisi della curva di consumo dell'idrogeno si osserva come l'andamento ricalchi esattamente il profilo di concentrazione elaborato dalle caratterizzazioni TPR. Successivamente si è ridotta la temperatura del reattore al valore desiderato ed inviata una corrente di metano (0,399%) in azoto alla portata e concentrazione desiderate. La durata e temperatura della prova variano in funzione della tipologia di test da effettuare. Prove TOS sono state condotte generalmente per una durata di 6 hr monitorando nel tempo la disattivazione

del catalizzatore. Prove a portate e concentrazioni variabili sono state condotte modificando le variabili succitate e attendendo la stabilità del sistema per un periodo di tempo limitato.

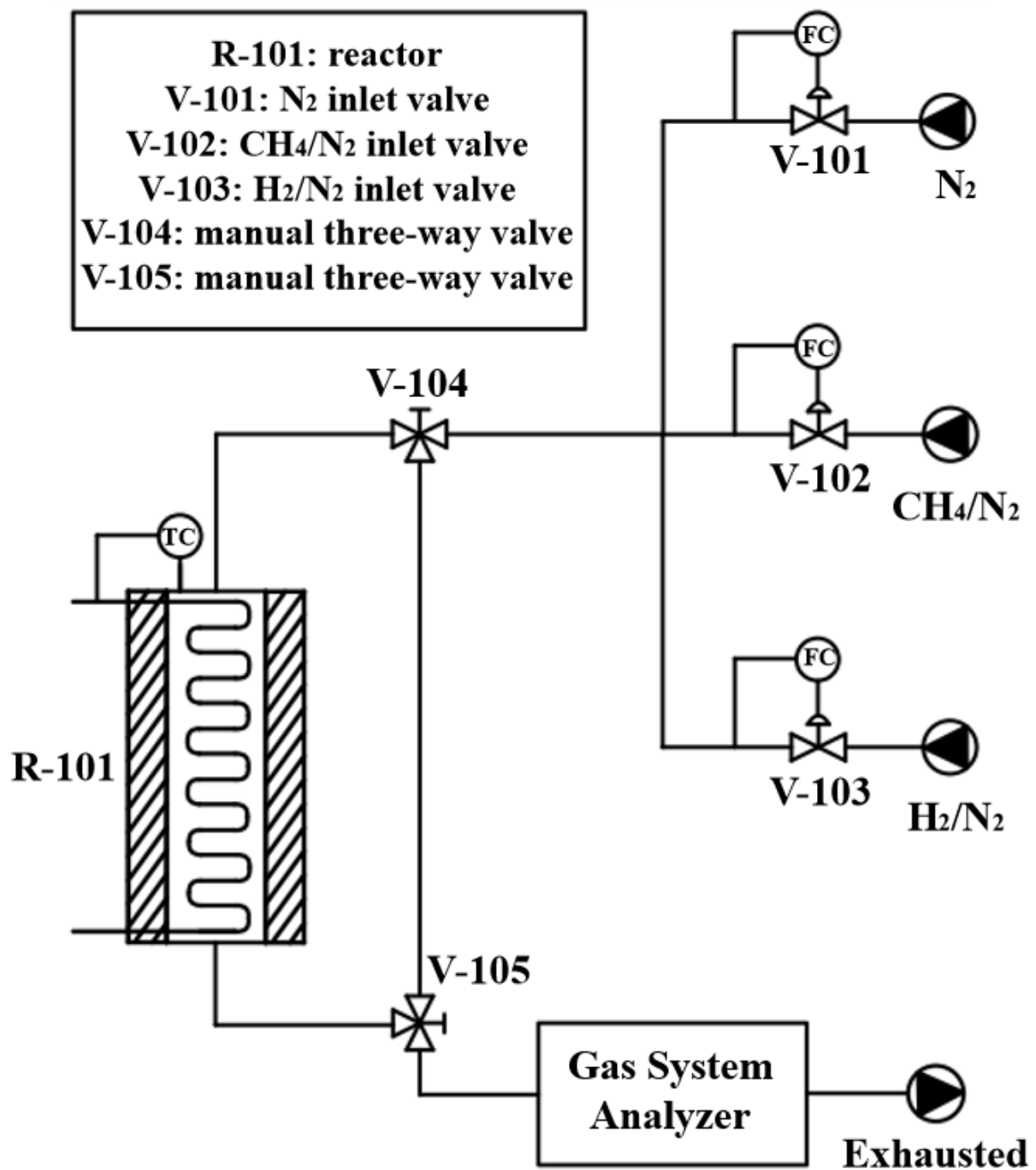


Figura 3.10: *Flow-sheet* semplificato del sistema utilizzato in ambito di prova.

3.3.2 Prova di ossidazione del carbonio

La prova di ossidazione del carbonio, definita anche *Temperature Programmed Combustion* (TPC), è una prova convenzionalmente condotta in ambito di laboratorio per la caratterizzazione del particolato carbonioso artificialmente depositato sui catalizzatori per testarne la rigenerazione. La TPC, analogamente alla TPR, studia le diverse temperature alle quali avviene l'ossidazione di tale particolato. Essendo il *soot* un solido generato dalla combustione di differenti specie chimiche (miscela idrocarburica) e dunque caratterizzato da una certa complessità, il profilo TPC presenterà differenti picchi di ossidazione esemplificazione della combustione di più specie chimiche a temperature differenti. Nell'ambito della pirolisi termocatalitica oggetto di tesi il reagente utilizzato è il semplice metano pertanto il deposito solido sul catalizzatore è rappresentato esclusivamente da carbonio grafítico (in forme allotropiche diverse) ed il profilo di ossidazione è caratterizzato da un solo picco. La combustione del carbonio genera una corrente di CO₂ (e in quantità trascurabili di monossido di carbonio). La somma degli integrali delle curve TPC permette di risalire alla quantità di carbonio effettivamente depositato sulla superficie del catalizzatore. Il setup sperimentale adottato nell'ambito della TPC è il medesimo delle prove di pirolisi con alcuni accorgimenti dettati dalle peculiarità della prova. Il reattore utilizzato è un tubo ad U di quarzo al cui interno è contenuto il catalizzatore esausto oggetto della prova. Per evitare contaminazioni del campione la prova è condotta sul medesimo reattore nel quale è stata effettuato il test di pirolisi TOS evitando la rimozione dell'apparato al termine del test. Analogamente alle prove di pirolisi il reattore è inertizzato con un flusso continuo di N₂ (120 ml/min) al fine di inertizzare la linea. Test di tenuta idraulica sono condotti allo scopo di escludere possibili infiltrazioni di aria nel circuito. Una miscela di gas ossidante (5% di O₂ in azoto) con portata di 140 ml/min è inviato al reattore, il quale è portato alla temperatura di 800°C con rampa di 10°C/min. Aspetto comune alle diverse prove di ossidazione parziale condotte è il termine della prova, generalmente conclusa ben prima del raggiungimento della temperatura di set-point (chiusura della curva TPC a 550-600°C).

Di seguito sono indicati i parametri di processo dei diversi test catalitici condotti sulle tre tipologie di catalizzatore sintetizzati (**Tabella 3.1**):

Tabella 3.1: Parametri di processo dei test catalitici.

	Temperatura (°C)	Pressione (bar)	Gas (-)	Portata (ml/min)	Tempo (min)
Pretrattamento	900	1	5% H ₂ / N ₂	120	160
TOS	750	1	0,4% CH ₄ / N ₂	120	360
	775				
	800				
Ossidazione carbonio	800	1	5% O ₂ / N ₂	140	80

4. Discussione dei risultati

Nel seguente capitolo saranno presentati e discussi i risultati frutto dell'elaborazione dei dati sperimentali. In una prima sezione sono illustrati gli esiti delle caratterizzazioni indicate nel capitolo precedente. Le sezioni successive sono dedicate alla discussione delle prove catalitiche e dei risultati che ne conseguono.

4.1 Caratterizzazioni chimico-fisiche

In tale sezione sono illustrati i principali risultati relativi alle analisi condotte mediante metodologia BET, spettroscopia XRD, spettroscopia Raman, analisi XPS e riduzione a temperatura programmata H₂-TPR.

4.1.1 Adsorbimento con azoto (metodo BET)

Con l'ausilio della metodologia BET (fisisorbimento di azoto) si è ricavata la superficie specifica S_{BET} dei catalizzatori presi in esame. Diametro medio dei pori (D_P) e volume totale dei pori (V_P) sono stati ottenuti mediante algoritmo BJH presentato nel paragrafo (3.2.1). Di seguito sono indicate le succitate proprietà ricavate mediante fisisorbimento di azoto (**Tabella 4.1**) e le isoterme di adsorbimento ottenute con tale tecnica analitica (**Figura 4.1**):

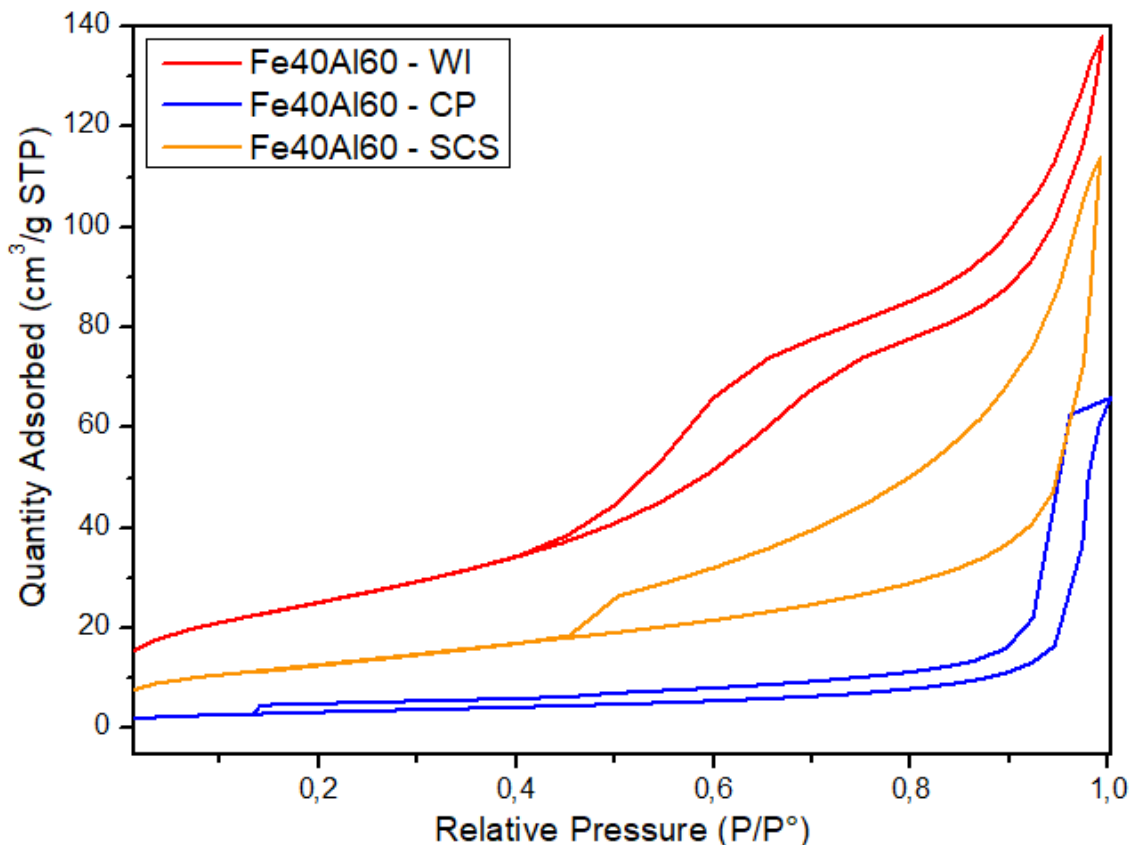


Figura 4.1: Isoterme di adsorbimento dei tre campioni analizzati mediante tecnica di fisisorbimento di azoto.

Dall'analisi dei dati ottenuti mediante fisisorbimento di azoto si osserva come la superficie specifica dei campioni sia molto diversa a seconda della tecnica di sintesi. In particolar modo si evince come la tecnica di co-precipitazione determini una S_{BET} decisamente

inferiore rispetto alle controparti. Tale aspetto, unito al fenomeno della mancata completa precipitazione del supporto di allumina in fase di sintesi, ha determinato basse prestazioni del catalizzatore Fe40Al60 - CP se posto in relazione alle due alternative. Trattasi di un risultato atteso ed in linea con i valori ottenuti da letteratura [27].

Tabella 4.1: Proprietà dei catalizzatori ricavate mediante adsorbimento con azoto.

Campione	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_P (nm)
Fe40Al60 - WI	91,8	0,18	8
Fe40Al60 - CP	11,8	0,05	19
Fe40Al60 - SCS	46,5	0,11	9,9

Per ciò che concerne la superficie specifica dei catalizzatori ottenuti per *Wet Impregnation* e *Solution Combustion Synthesis* si osserva come il primo presenti un valore di superficie doppio rispetto al campione SCS. Il diametro medio dei pori dei tre catalizzatori rientra nel range di valori tipico dei solidi mesoporosi (2-50 nm), deduzione che rende corretto l'utilizzo della tecnica BET per l'analisi dell'area superficiale specifica. In particolare dall'analisi delle isoterme di adsorbimento (**Figura 4.1**) si evince come le tre isoterme rientrino a pieno titolo nella categoria IV(a) osservata in (**Figura 3.4**). Ciò che si osserva dal punto di vista fisico è la formazione del monolayer e la crescita di spessore all'aumentare della pressione relativa P/P_0 . Al termine del tratto lineare, dopo aver completato il monolayer, si assiste alla formazione del multilayer il quale aumenta di spessore all'interno dei mesopori sino alla condensazione capillare del gas. Tale fenomeno coinvolge dapprima i mesopori più piccoli e successivamente quelli di dimensioni maggiori al crescere della pressione. Pertanto, per via delle caratteristiche morfologiche indicate in (**Tabella 4.1**), si osservano isoterme di adsorbimento diverse che ricalcano esattamente la caratteristica di superficie specifica dei catalizzatori. In particolare si sottolinea come il campione Fe40Al60 – WI presenti una curva spostata verso quantità maggiori di gas adsorbito a differenza del catalizzatore Fe40Al60 – CP la cui quantità di gas adsorbita è la più bassa tra i tre campioni presi in esame.

4.1.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)

I seguenti diffrattogrammi, riportati in (**Figura 4.2**), sono frutto dell'analisi XRD effettuata sui tre campioni sintetizzati.

Dall'analisi degli spettri dei campioni Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – CP si osserva come i picchi più intensi ($2\theta = 24,3^\circ; 33,3^\circ; 35,7^\circ; 41^\circ; 49,6^\circ; 54,2^\circ; 57,7^\circ; 62,6^\circ; 64,1^\circ; 72,3^\circ; 75,6^\circ$) siano nelle stesse posizioni e siano associati all'ossido di ferro. Si è notato come lo spettro relativo al campione Fe40Al60 – CP non presenti picchi rilevanti attribuibili alla presenza di allumina ($2\theta = 37,4^\circ; 45,6^\circ; 61^\circ; 67^\circ$), primo importante segnale che la sintesi del catalizzatore per co-precipitazione non sia andata a buon fine (l'allumina non è precipitata). Il campione Fe40Al60 – SCS ottenuto per combustione da soluzione presenta uno spettro ben diverso dai precedenti, nel quale si osserva la presenza dei picchi di allumina più intensi (come nel caso del campione Fe40Al60 – WI). In particolare si evince come tale sintesi abbia determinato la formazione di un ossido misto di ferro e alluminio ($2\theta = 31,6^\circ; 35,7^\circ; 58,9^\circ; 64,2^\circ$).

Sono state calcolate le dimensioni medie dei cristalliti (L_s) mediante formula di Scherrer (paragrafo 3.2.2) ipotizzando un fattore di forma sferico ($\kappa \approx 0,9$) (Tabella 4.2):

Tabella 4.2: Dimensioni medie dei cristalliti (nm) calcolate mediante equazione di Scherrer per le tipologie di catalizzatore sintetizzate.

	Fe40Al60 - WI	Fe40Al60 - CP	Fe40Al60 - SCS
Dimensioni medie cristalliti L_s , (nm)	27	70	5

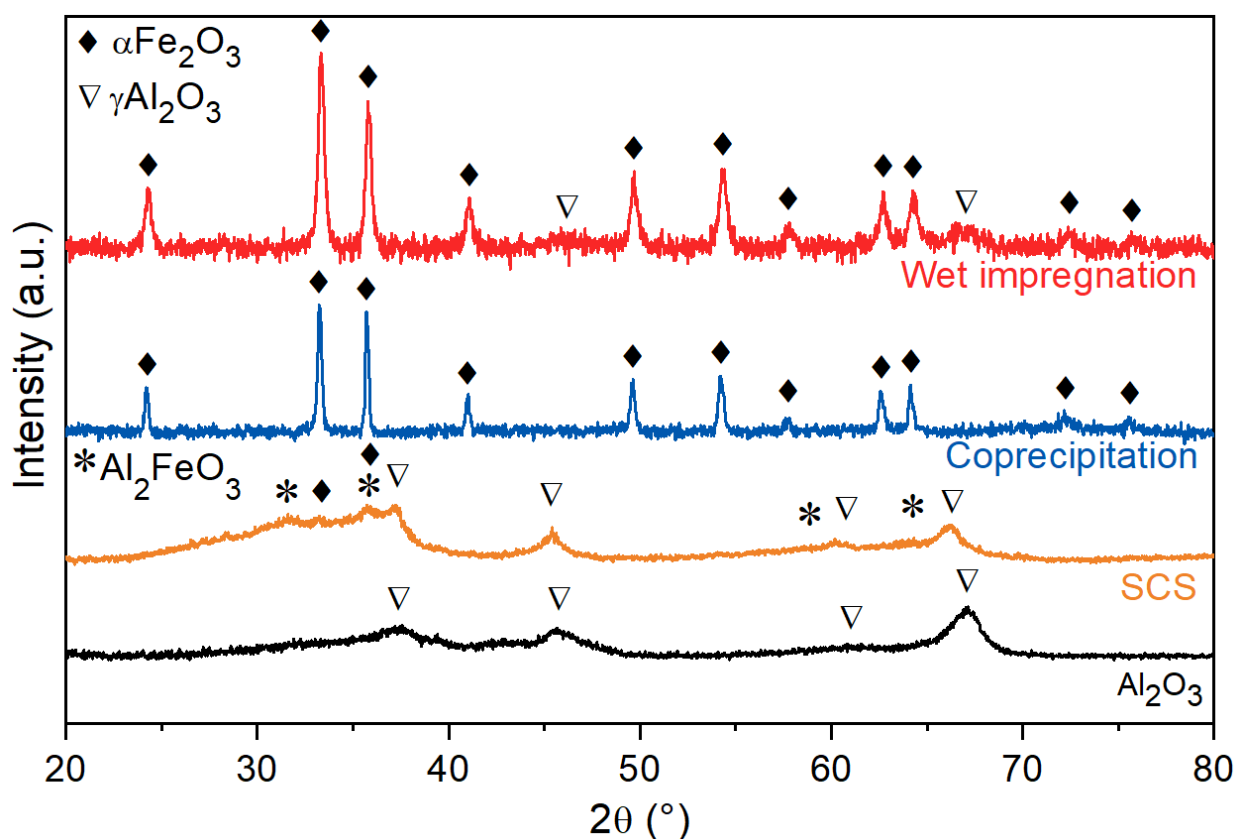


Figura 4.2: Diffratogrammi delle tipologie di catalizzatore sintetizzate. Per ultimo è riportato lo spettro dell'allumina.

La sintesi per combustione da soluzione (SCS) genera cristalliti molto piccoli, aspetto che influenza notevolmente la buona riuscita dell'analisi XRD. Si osserva infatti come lo spettro associato al campione Fe40Al60 - SCS sia meno intenso rispetto ai precedenti, fenomeno dovuto con tutta probabilità alla dimensione ridotta dei cristalliti. Anche in questo caso per il campione Fe40Al60 - CP si osserva come la quasi totale assenza di alluminio abbia influito notevolmente sulle caratteristiche morfologiche del catalizzatore il quale presenta una dimensione media dei cristalli ben superiore rispetto alle altre tipologie di solidi esaminati.

Per ciò che concerne l'analisi XRD degli esausti, questa è stata condotta su campioni testati a 800°C in assenza di silice al fine di avere spettri più chiari e definiti e di evitare l'eventuale formazione di carburi di silicio. Dal confronto tra gli spettri dei catalizzatori freschi

ed esausti si evince una perdita di composizione dettata dal trattamento pre-riducente nonché dalla deposizione di carbonio grafítico sulla superficie del catalizzatore. Si assiste alla scomparsa dei picchi caratteristici dell'ossido ferrico, ben visibili dallo spettro del Fe40Al60 – WI non testato, e alla comparsa dei picchi tipici della grafite. In particolare è riconducibile a quest'ultima il picco ad alta intensità in posizione $2\theta = 26,5^\circ$. Si osserva ancora un picco, non particolarmente pronunciato, associato all'allumina in posizione $2\theta = 67^\circ$, visibile anche dallo spettro del catalizzatore fresco. Si hanno poi una serie di picchi più o meno intensi attribuibili alla presenza di carburo di ferro ($2\theta = 37,7^\circ; 39,7^\circ; 40,6^\circ; 42,8^\circ; 43,7^\circ; 45,9^\circ; 48,2^\circ; 49^\circ; 51,7^\circ; 54,4^\circ; 56^\circ; 58^\circ; 61,4^\circ; 70,8^\circ; 77,8^\circ$). Quest'ultimo è un composto atteso al termine del processo pirolitico poiché intermedio di reazione nel meccanismo di formazione dei nanotubi secondo il fenomeno di crescita dei filamenti di carbonio precedentemente descritto e qui attualizzato al catalizzatore a base di ferro:

- a) Decomposizione del metano sulla superficie del sito Fe^0 e formazione di carbonio e idrogeno secondo reazione di pirolisi:



- b) Reazione tra carbonio e ferro metallico con formazione del carburo ferrico che agisce esso stesso da catalizzatore della reazione:



- c) Diffusione del carbonio amorfo attraverso il carburo con formazione di carburo ferrico soprasaturo;
d) Decomposizione del carburo ferrico soprasaturo in Fe_3C stechiometrico e passaggio da carbonio amorfo a carbonio grafítico:



Il secondo picco per intensità in **Figura 4.3** ($2\theta = 44,6^\circ$) può essere attribuito o al carburo di ferro o al ferro metallico, il quale presenta un picco ad alta intensità in corrispondenza di quell'angolo di diffrazione.

Per ciò che concerne il catalizzatore Fe40Al60 – SCS, questo è particolarmente ostico da analizzare per via delle dimensioni dei cristalliti molto ridotta nonché per la possibile presenza di zone amorfie. Dal campione non testato si evince la presenza dell'allumina, con picchi di maggiore intensità rispetto al catalizzatore Fe40Al60 – WI (**Figura 4.4**). Inoltre si riscontra la presenza di un ossido misto di ferro e alluminio. Dal confronto con lo spettro dell'esausto si osserva come alcuni picchi riconducibili precedentemente all'allumina siano scomparsi e siano comparsi i picchi tipici del carburo di ferro ($2\theta = 37,5^\circ; 39,8^\circ; 42,7^\circ; 43,63^\circ; 44,45^\circ; 45,8^\circ; 49^\circ; 60,7^\circ$). Picchi di allumina particolarmente visibili in entrambi gli spettri si individuano ad angoli di diffrazione $2\theta = 37,5^\circ; 60,6^\circ; 66,8^\circ$. Il picco a $2\theta = 26,5^\circ$ è riconducibile alla presenza di carbonio grafítico.

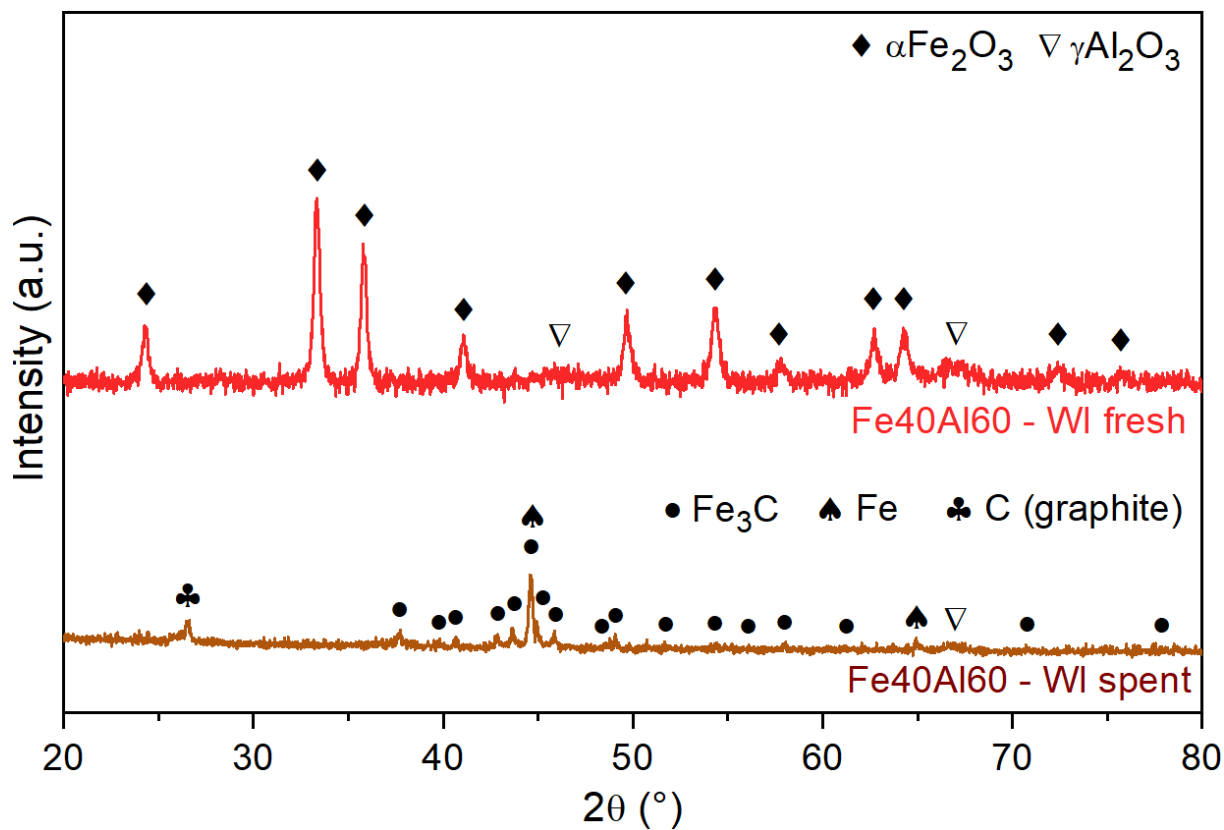


Figura 4.3: Confronto dei diffrattogrammi del catalizzatore Fe40Al60 – WI fresco ed esausto, testato alla temperatura di 800°C in assenza di silice.

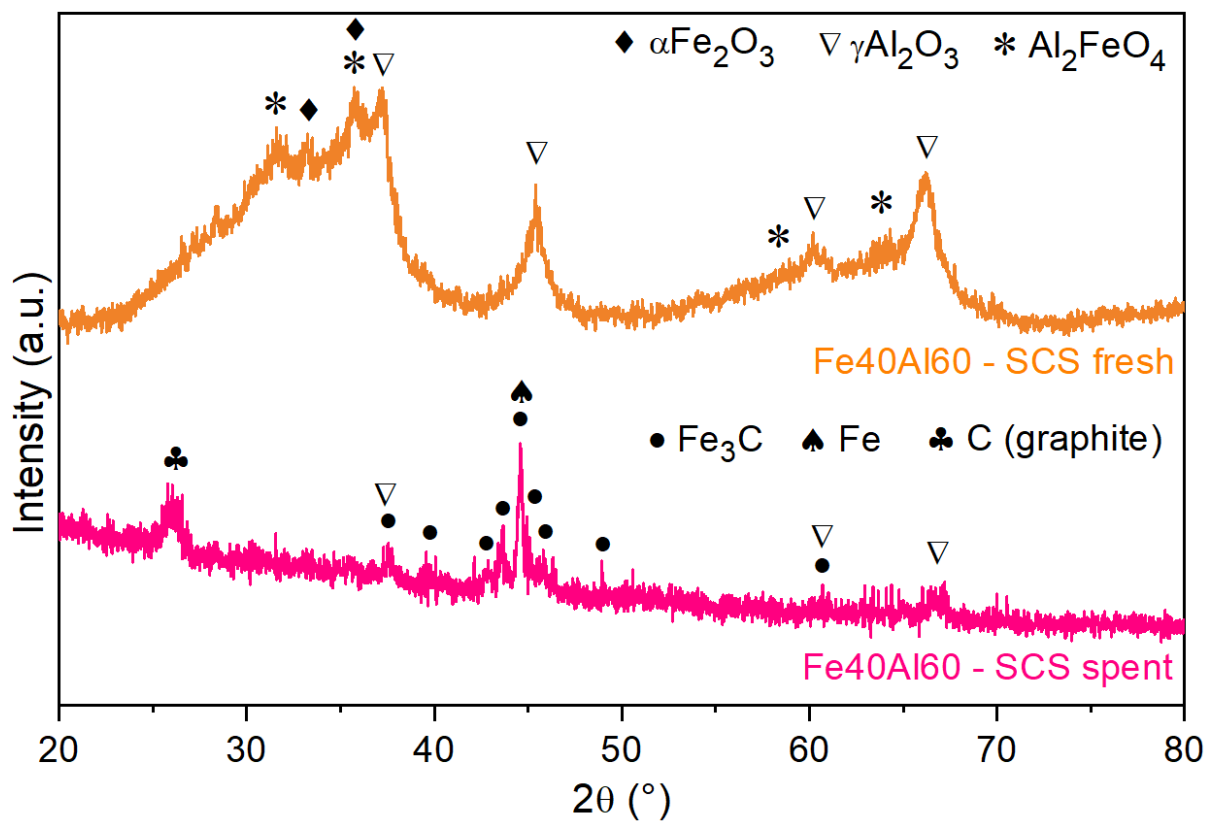


Figura 4.4: Confronto dei diffrattogrammi del catalizzatore Fe40Al60 – SCS fresco ed esausto, testato alla temperatura di 800°C in assenza di silice.

Si sono infine confrontati i diffrattogrammi dei due catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS esausti al fine di valutarne le diverse composizioni in funzione della posizione dei picchi (**Figura 4.5**). Entrambi gli spettri sono caratterizzati da un picco attribuibile alla presenza di grafite, tipicamente ad un angolo di diffrazione pari a $2\theta = 26-27^\circ$. Per ciò che concerne l'allumina, questa è maggiormente visibile dallo spettro Fe40Al60 – SCS, probabilmente per via della diversa tecnica di sintesi (una co-sintesi rispetto ad una impregnazione). L'aspetto più evidente è rappresentato dai tanti picchi associati al carburo di ferro, la cui presenza è evidente soprattutto dallo spettro del catalizzatore Fe40Al60 – WI esausto.

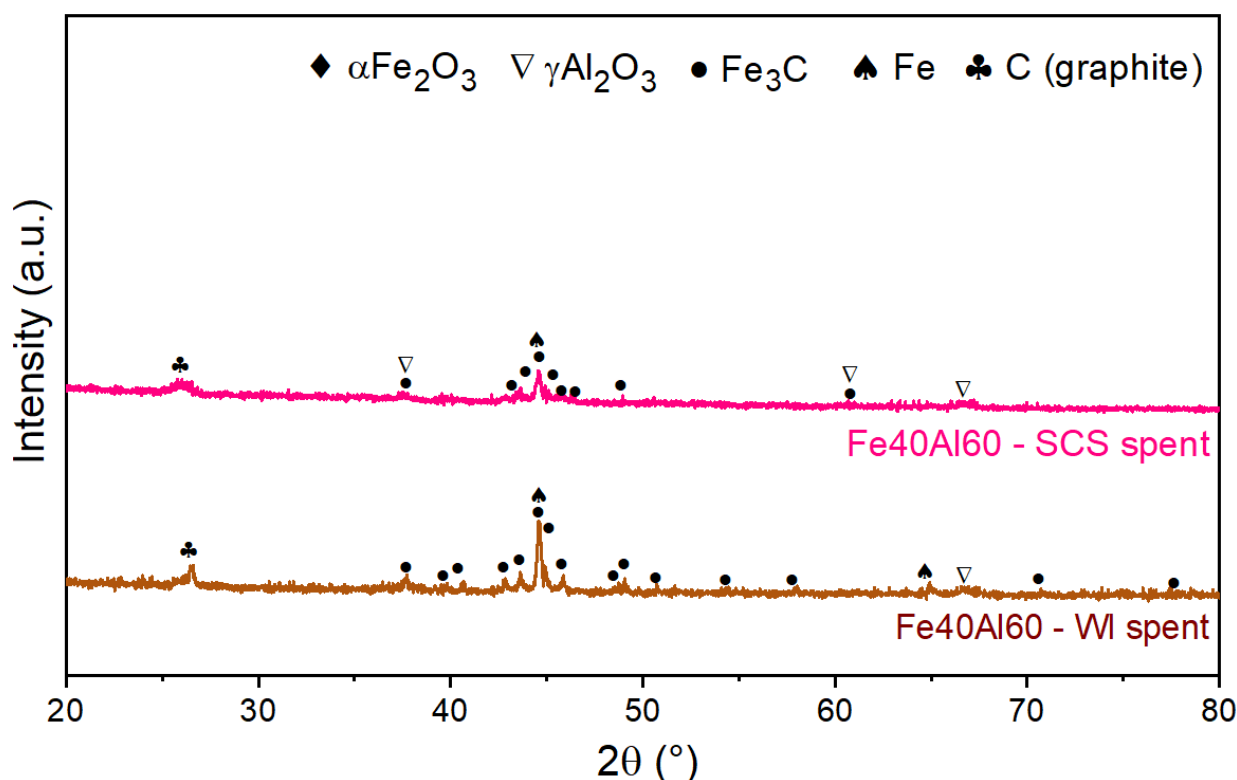


Figura 4.5: Confronto dei diffrattogrammi dei catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS esausti, testati alla temperatura di 800°C in assenza di silice.

4.1.3 Spettroscopia Raman

Sono stati analizzati gli spettri Raman dei tre catalizzatori presi in esame, freschi ed esausti. L'utilizzo di due differenti tecniche di caratterizzazione quali XRD e Raman permette di studiare la composizione dei catalizzatori ed è legato alla complementarità dei due sistemi di analisi. A differenza dell'XRD, la spettroscopia Raman permette lo studio di materiali che presentano fasi sia cristalline che amorfe e può risultare più sensibile a fasi presenti in piccola quantità. Come la tecnica XRD, è capace di analizzare diversi strati molecolari al di sotto della superficie e fornisce informazioni su come atomi e molecole sono disposti all'interno della struttura cristallina.

Dall'analisi dello spettro Raman dei catalizzatori freschi, visibile in **Figura 4.6**, si osserva come le curve associate ai catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – CP siano molto simili. In particolare i picchi a bassi valori di Raman shift (228 cm^{-1} , 297 cm^{-1} , 414 cm^{-1} , 498 cm^{-1}) sono attribuibili alla presenza di $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [28]. Più difficile è l'acquisizione dei picchi relativi

all'allumina i quali sono caratterizzati da una intensità inferiore rispetto a quelli dell'ossido ferrico e sono accompagnati da fenomeni di fluorescenza [29]. Inoltre, per i catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – CP, i picchi compresi tra 600-700 cm^{-1} possono essere causati dalla inclusione di alluminio nel reticolo cristallino dell'ossido ferrico. È associata all'ematite anche la banda più intensa in corrispondenza di 1320 cm^{-1} . Si osserva inoltre come i picchi a 1282-1385 cm^{-1} siano tipici della CO_2 adsorbita dal catalizzatore. Dall'analisi del catalizzatore Fe40Al60 – SCS fresco si nota un andamento dello spettro differente rispetto ai due precedenti: si nota infatti l'assenza dei picchi relativi all'ossido ferrico. Vi è infatti una certa difficoltà nell'acquisizione dello spettro, dettata dalle piccole dimensioni dei cristalliti del campione nonché da un grado di amorfismo superiore rispetto ai catalizzatori ottenuti per impregnazione e per coprecipitazione.

La caratterizzazione Raman degli esausti è stata effettuata principalmente allo scopo di individuare eventuali nanotubi di carbonio sulla superficie del catalizzatore e formati in seguito al processo di pirolisi termocatalitica del metano. L'acquisizione degli spettri Raman dei catalizzatori esausti è stata effettuata esclusivamente sui catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS precedentemente testati a 800°C per 6 hr (prova *time on stream*). Si sottolinea come non sia possibile effettuare un confronto diretto delle intensità dei picchi indicati in **Figura 4.7** poiché gli spettri sono stati ottenuti a potenze del laser differenti (0,5% di potenza e 15% di defocus per Fe40Al60 – WI, 1% di potenza per Fe40Al60 – SCS). La scelta di modificare i parametri Raman tra le due diverse tipologie di catalizzatore è stata dovuta alla necessità di attribuire correttamente i picchi a 216 cm^{-1} e 280 cm^{-1} osservabili nello spettro del Fe40Al60 – SCS esausto. Modificando potenza e defocus dello strumento si è scoperto come potenze maggiori e defocus inferiori (area più piccola colpita dal raggio) riscaldassero il campione. Tale incremento della temperatura determina una ri-ossidazione del ferro contenuto all'interno del campione esausto, mutando la composizione del campione ed inficiando l'analisi. Potenze più basse e defocus maggiori (maggiore dispersione superficiale del raggio) determinano incrementi della temperatura ridotti e non inducono la ri-ossidazione del campione. In questo modo, dopo la reazione, si osserva la scomparsa dei picchi tipici dell'ossido ferrico, presenti nel campione esausto Fe40Al60 – SCS analizzato a potenze maggiori e assente nel campione esausto Fe40Al60 – WI analizzato a potenze inferiori e defocus superiori. La presenza dei picchi a 216 cm^{-1} e 280 cm^{-1} può infatti trarre in inganno e la motivazione è legata alla confusione generata con i cosiddetti picchi RBM nelle medesime posizioni e associata alla presenza di nanotubi di carbonio. Le bande che presentano picchi nell'intorno di 200 cm^{-1} sono associati alla modalità di vibrazione radiale dei nanotubi (si parla di RBM, *Radial Breathing Mode*). Il diametro dei nanotubi è legato alla frequenza di vibrazione degli stessi, motivo per il quale lo studio di tale banda permette stimare la distribuzione dei diametri dei nanotubi. Tuttavia picchi RBM e picchi dell'ossido ferrico possono condividere analoghi Raman shift tra 200 cm^{-1} e 300 cm^{-1} , ecco perché è importante evitare di lavorare a potenze dello strumento tali da causare la ri-ossidazione del campione.

Entrambi gli spettri dei catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS sono caratterizzati da un picco indisturbato a 1580 cm^{-1} definito anche “banda G” (“Graphite”). È presente inoltre una banda aggiuntiva definita “banda D” (“Defect”) a 1350 cm^{-1} la quale è caratteristica della grafite con un certo grado di disordine. Tanto maggiore è la sua intensità relativa rispetto alla banda G, tanto maggiore sarà il grado di disordine nella struttura grafite [30].

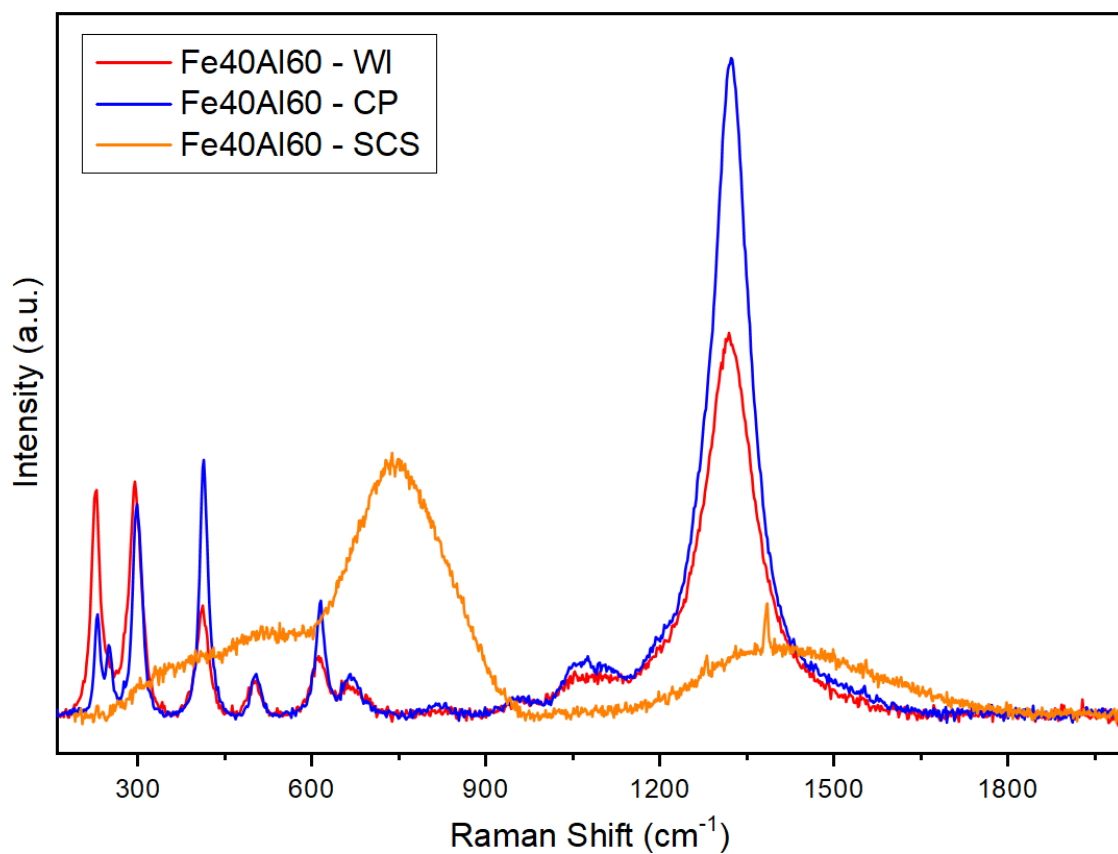


Figura 4.6: Spettri Raman relativi alle tre tipologie di catalizzatori freschi.

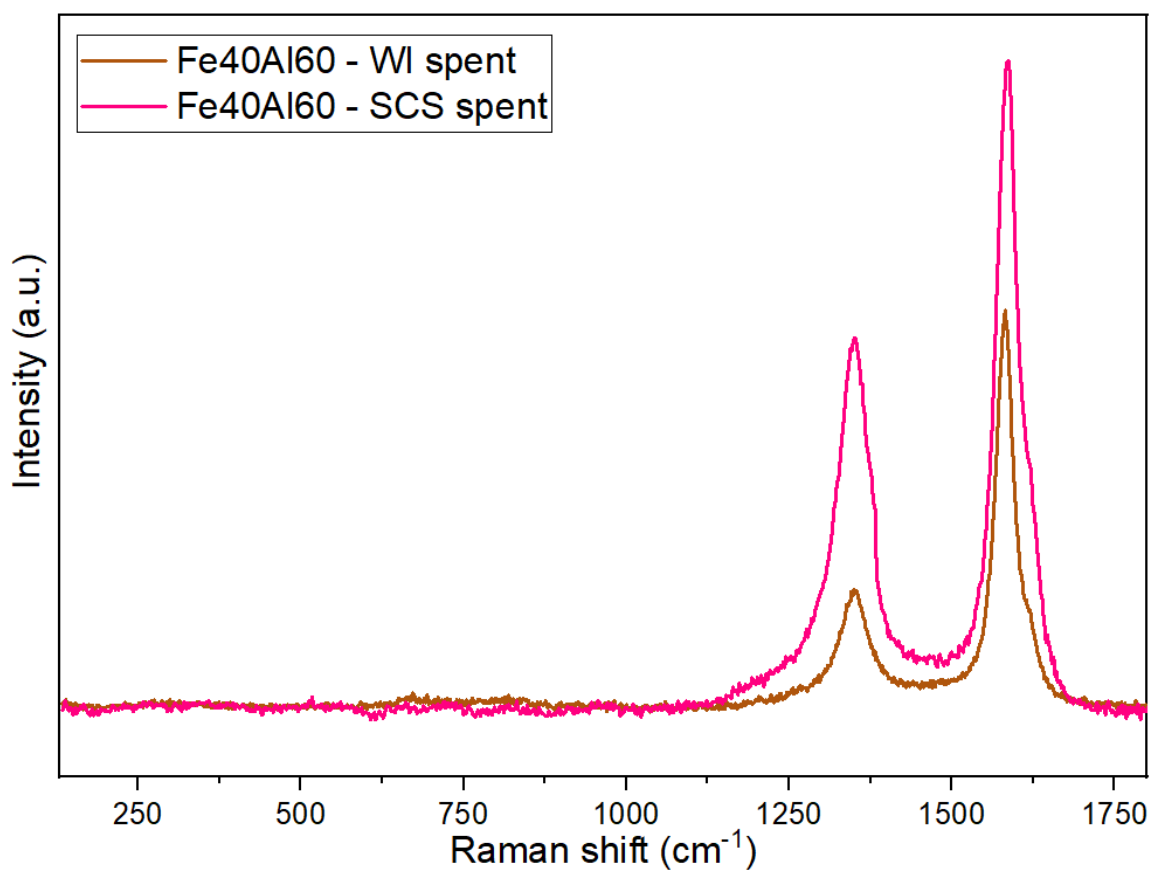


Figura 4.7: Spettri Raman relativi ai catalizzatori Fe₄₀Al₆₀ - WI e Fe₄₀Al₆₀ - SCS esausti.

4.1.4 Temperature Programmed Reduction (TPR)

La riducibilità del catalizzatore fresco è stata studiata mediante riduzione a temperatura programmata (TPR) presentata nel paragrafo 3.2.4. I profili di riduzione al variare della temperatura sono indicati in (Figura 4.8).

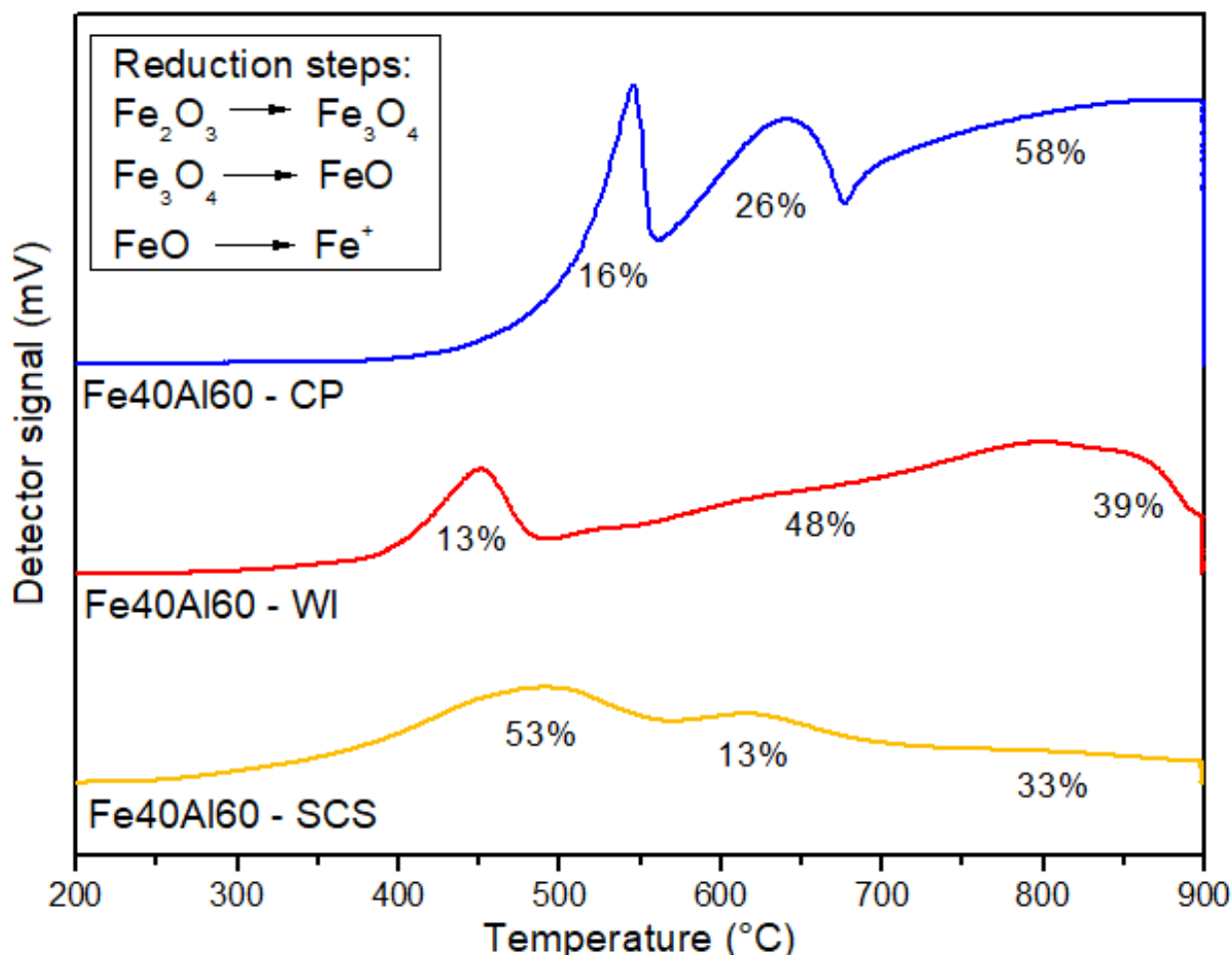


Figura 4.8: Profili TPR per le tre tipologie di catalizzatore presi in esame al variare della temperatura.

Per ciascuna tipologia di catalizzatore si osservano diversi picchi di riduzione, indice di più step di riduzione dei catalizzatori stessi. In particolare per ogni categoria si osservano tre differenti picchi, più o meno pronunciati. Si osserva come il primo picco di riduzione per il Fe40Al60 – CP si formi a temperature più elevate rispetto alle altre categorie di catalizzatore. In generale il primo picco di consumo di H_2 è attribuibile alla riduzione dell'ematite in magnetite ($\alpha - Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$) e si ha a temperature comprese tra 450-550°C. Il secondo picco di riduzione è centrato a temperature comprese tra 620-650°C ed è associato alla successiva riduzione della magnetite in ossido ferroso ($Fe_3O_4 \rightarrow FeO$). Si osserva come tale picco sia quasi assente nel caso del catalizzatore Fe40Al60 – WI, segno di un probabile unico step di riduzione da magnetite a ferro metallico. La presenza di diversi ossidi di ferro può essere considerata la ragione per cui ciascun picco presenta picchi di riduzione a temperature differenti. L'intensità di ciascun picco inoltre fornisce un'idea della diversa ripartizione di ciascuno step di riduzione. In particolar modo si può avere la formazione di ossidi misti tra ferro e allumina, aspetto che influenza notevolmente il fenomeno di riduzione del precursore metallico. Infatti, nel caso di metalli supportati (come quelli oggetto di tesi), l'interazione tra supporto e metallo gioca un ruolo significativo nel comportamento riduttivo. All'aumentare

dell'interazione si ha un incremento di difficoltà di riduzione dell'ossido. Si sottolinea inoltre come l'interazione metallo-supporto influenzi notevolmente anche la formazione di filamenti di carbonio. La crescita di nanofibre di carbonio è favorita da interazioni deboli e la ragione va ricercata nel meccanismo di crescita, generalmente di tipo *tip-growth*, che incoraggia la formazione di carburi (coinvolti nel processo di crescita, paragrafo 2.2). L'ultimo step di riduzione avviene a temperature prossime a 800°C ed è associato alla riduzione dell'ossido ferroso a ferro metallico ($FeO \rightarrow Fe^+$), maggiormente pronunciato nel caso del catalizzatore Fe40Al60 – CP rispetto alle altre tipologie di catalizzatore. La calibrazione dello strumento è stata effettuata su un campione standard di Ag₂O soggetto a completa riduzione. Si è così ricavato un fattore di calibrazione (rapporto tra il numero di moli che teoricamente garantiscono la completa riduzione e l'integrale della curva di consumo di idrogeno) con unità di misura [mmol/mV·s]. Calcolato l'integrale totale della curva H₂-TPR mediante metodo dei trapezi, si è successivamente valutata la quantità totale di idrogeno consumato (ovvero la quantità di ossigeno liberato dal campione) come prodotto tra fattore di calibrazione e integrale totale. Inoltre, conoscendo la massa di campione destinata all'analisi e la percentuale di Fe₂O₃ contenuto è possibile determinare la quantità di ossigeno teoricamente contenuto all'interno del campione. I risultati sono riportati in (Tabella 4.3):

Tabella 4.3: Valori di ossigeno contenuto in ciascun campione e liberato in fase di riduzione.

	Fe40Al60 - WI	Fe40Al60 - CP	Fe40Al60 - SCS
Ossigeno contenuto dal campione (mmol)	0,304	0,304	0,304
Ossigeno liberato con H₂-TPR (mmol)	0,279	0,491	0,189
Percentuale (%)	92	162	62

Si osserva in particolare come una riduzione meno efficace (come nel caso del campione Fe40Al60 – SCS) possa essere dettata da temperature non sufficientemente elevate, da un maggiore grado di amorfismo o da una maggiore interazione tra cristalli di ferro e allumina (il ferro presenta cristalliti molto piccoli, in particolar modo nei solidi ottenuti per co-sintesi). Per ciò che concerne il Fe40Al60 – CP il valore percentuale rilevato non presenta alcuna valenza fisica e la motivazione è da ricercare nella composizione non corretta del campione. Poiché infatti la percentuale di ossido di ferro è nettamente diversa da quella nominale, la quantità di ossigeno teoricamente disponibile sarà differente da quella considerata. Successivamente tramite un programma di fitting e analisi dei dati (Fityk) è stata effettuata la deconvoluzione delle curve H₂-TPR ricavate per ogni catalizzatore, al fine di discernere in maniera accurata la percentuale di idrogeno consumata associata a ciascun picco. In questo modo è possibile quantificare la ripartizione degli step di riduzione di ciascun campione (Tabella 4.4).

Tabella 4.4: Ripartizione step di riduzione per ciascuna tipologia di catalizzatore.

	Primo step di riduzione (%)	Secondo step di riduzione (%)	Terzo step di riduzione (%)
Fe40Al60 - WI	13	48	39
Fe40Al60 - CP	16	26	58
Fe40Al60 - SCS	53	13	33

Si osserva in particolar modo come nel Fe₄₀Al₆₀ – CP la transizione finale a ferro metallico avvenga a temperature più elevate rispetto alle altre tipologie di catalizzatori. Nel caso del Fe₄₀Al₆₀ – SCS tale transizione avviene prevalentemente a temperature più basse.

4.1.5 *Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)*

Mediante l'uso del microscopio a scansione sono state ricavate le immagini dei catalizzatori Fe₄₀Al₆₀ – WI e Fe₄₀Al₆₀ – SCS freschi ed esausti con marker variabili tra 500 nm e 200 μ m (Figura 4.9, Figura 4.10).

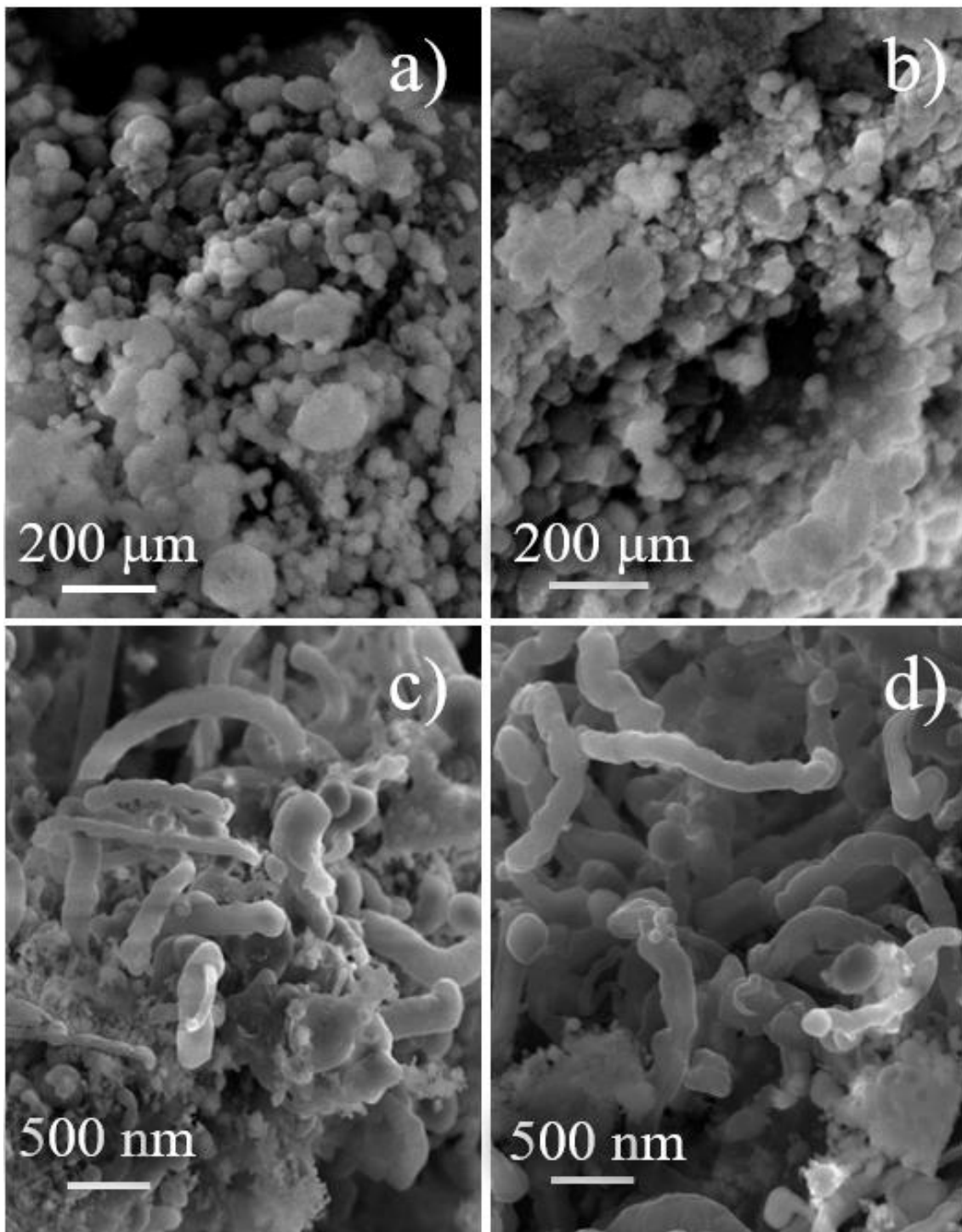


Figura 4.9: Immagini FESEM della morfologia superficiale del catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – WI fresco a) - b) ed esausto c) - d).

Il principale scopo di tale analisi è il confronto della morfologia dei due catalizzatori ottenuti mediante differenti tecniche di sintesi e la conferma della produzione di nanotubi di carbonio come sottoprodotto della pirolisi termocatalitica del metano. Tali immagini sono state ricavate a partire dall'analisi di campioni esausti soggetti a pretrattamento in ambiente riducente a 900°C e successiva pirolisi condotta a 800°C (con un tenore di metano di 0,40%) per un tempo di sei ore. Il test TOS è stato effettuato in assenza di silice la cui morfologia non è di interesse ai fini di tesi.

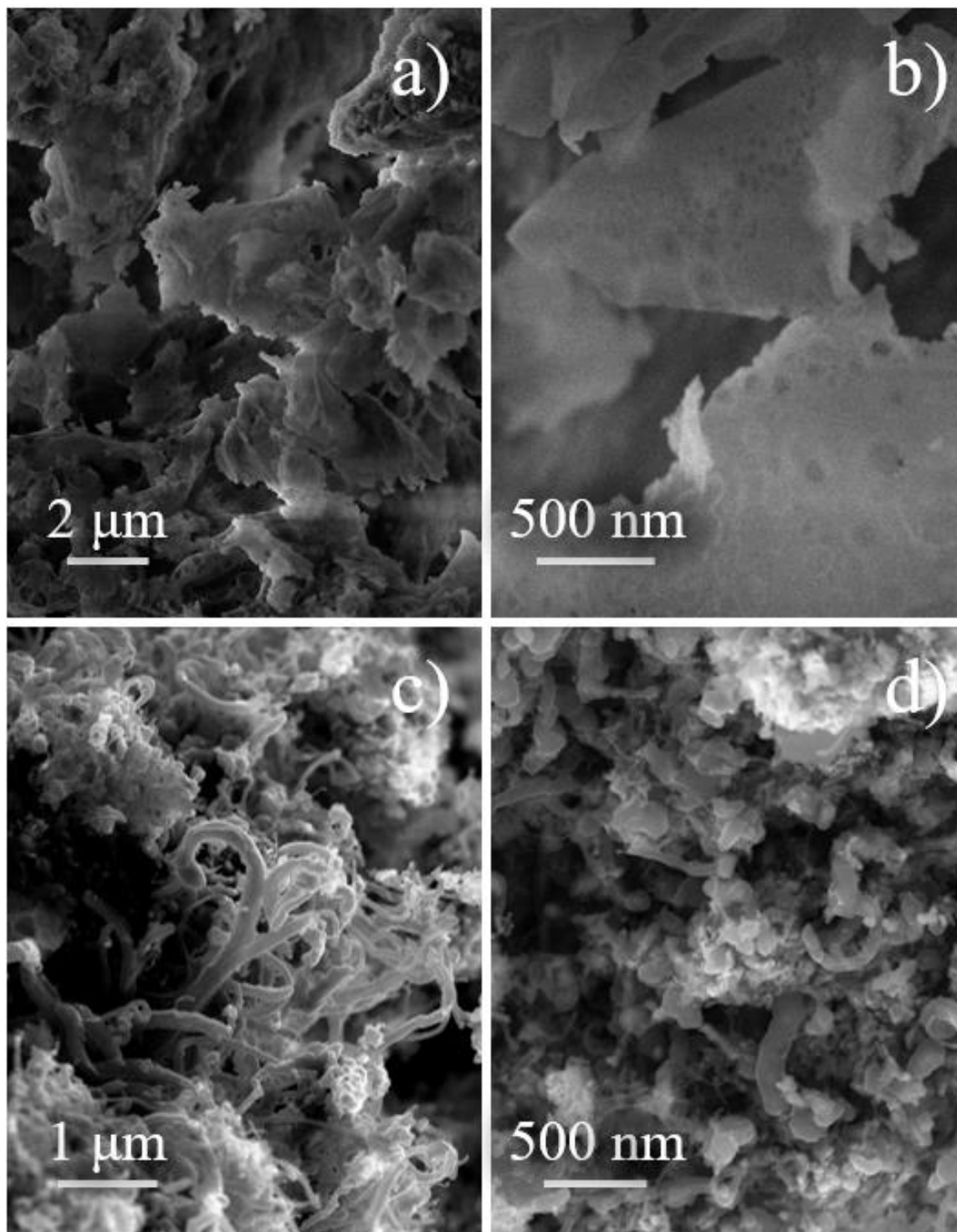


Figura 4.10: Immagini FESEM della morfologia superficiale del catalizzatore Fe40Al60 – SCS fresco a) - b) ed esausto c) - d).

L'aspetto più caratteristico delle immagini dei catalizzatori freschi è la contrapposizione tra le morfologie delle due superfici. Il catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – WI è contraddistinto da una morfologia “a sfere” uniforme, in contrapposizione al catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – SCS nel quale la superficie presenta “esfoliazioni”. In particolare si evince la presenza di motivi circolari probabilmente dovuti alla modalità di sintesi del campione durante la quale si ha la produzione di gas a partire da una soluzione bollente. Per ciò che concerne gli esausti in entrambi i catalizzatori si ha la formazione di filamenti di carbonio di diametro variabile tra 50-200 nm.

4.2 Termodinamica del processo

Lo studio della termodinamica del processo di pirolisi del metano è di fondamentale importanza per conoscere temperature e pressioni alle quali la reazione (2.6) può essere considerata spontanea. A livello del tutto generale la stragrande maggioranza delle reazioni possono essere considerate degli equilibri dinamici, ovvero delle reazioni reversibili. Da un punto di vista qualitativo lo studio dello spostamento dell'equilibrio avviene tramite l'analisi di parametri termodinamici quali concentrazione, pressione e temperatura. Per ciò che concerne la concentrazione, la reazione di pirolisi è spostata verso destra andando a rimuovere continuamente i prodotti secondo il meccanismo di funzionamento tipico di un reattore PFR. La pressione, sulla base del principio di Le Chatelier, influenza esclusivamente le reazioni in fase gassosa (come quella oggetto di tesi) qualora si abbia una variazione di volume del sistema (numero di moli). Nel caso in esame, la decomposizione del metano implica un incremento di volume, pertanto è favorita alle basse pressioni (motivo per il quale la reazione è condotta a 1 bar). Per ciò che concerne la temperatura lo spostamento dell'equilibrio dipende dalla natura termodinamica della reazione. Essendo la pirolisi del metano un fenomeno endotermico (ovvero un processo che comporta un incremento di entalpia del sistema, $\Delta H > 0$), sarà necessario un contributo esterno di calore. Pertanto aumentando la temperatura (e dunque fornendo energia termica) l'equilibrio termodinamico sarà spostato verso i prodotti. Da un punto di vista quantitativo, per un processo che avviene a temperatura e pressione costanti, lo studio della spontaneità della reazione è effettuato col calcolo dell'energia libera di Gibbs (ΔG). L'energia libera di Gibbs, generalmente espressa in kJ, è una funzione di stato dedotta da altre funzioni di stato secondo la formula (4.5):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.5)$$

ove ΔH è la differenza di entalpia (in kJ) tra stato iniziale e finale e ΔS è la differenza di entropia (in kJ/K). La spontaneità della reazione dipende dal segno del ΔG :

- $\Delta G < 0$: la reazione è spontanea verso i prodotti;
- $\Delta G = 0$: la reazione è all'equilibrio termodinamico;
- $\Delta G > 0$: la reazione è spontanea verso i reagenti

Il segno dell'energia libera di Gibbs deriverà a sua volta dal segno delle funzioni di stato da cui dipende. Nel caso in esame di pirolisi del metano, poiché la reazione è endotermica ($\Delta H > 0$) ed avviene con un incremento del numero di moli ($\Delta S > 0$), la prevalenza dell'effetto entalpico o dell'effetto entropico dipenderà dall'entità della temperatura. In ambito industriale lo studio della temperatura alla quale la reazione di decomposizione del metano è favorita dal punto di vista termodinamico è effettuato con la valutazione del cosiddetto diagramma di Francis (**Figura 4.11**).

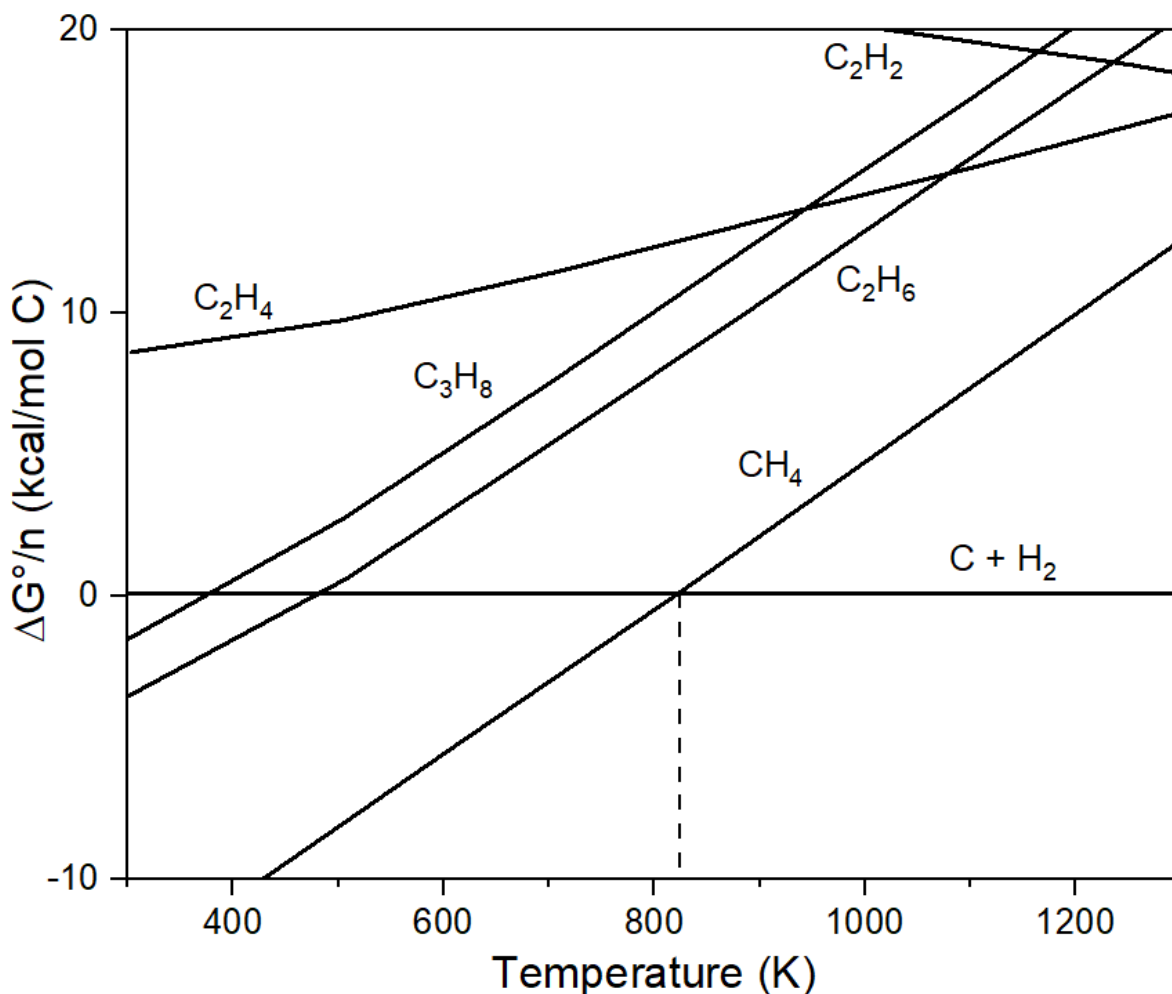


Figura 4.11: Diagramma di Francis. Figura tratta da [31] con modifiche.

Trattasi di un diagramma che permette l'analisi delle condizioni termodinamiche favorevoli a diverse tipologie di cracking, riportando l'energia libera di formazione di vari idrocarburi in funzione della temperatura. Si osserva come, ad una certa temperatura, se l'energia libera di formazione di un idrocarburo è inferiore a zero, il composto sia stabile. Per un valore di energia libera di formazione superiore a zero ad una data temperatura, il composto sarà instabile e sarà soggetto a cracking. Per definizione l'energia libera di formazione degli elementi è nulla, pertanto al variare della temperatura la retta esemplificativa degli elementi puri è sempre orizzontale e corrispondente al valore di 0 kcal/mol di C. Dal diagramma si osserva come la retta associata al metano intersechi quella degli elementi puri alla temperatura di circa 820 K (circa 550°C). Mentre a temperature inferiori il metano presenta maggiore stabilità, a temperature superiori è favorita la decomposizione dello stesso in carbonio e idrogeno. La pendenza delle curve inoltre è esemplificativa della natura della reazione: una pendenza positiva indica reazioni esotermiche nel verso di formazione del composto. Una pendenza negativa invece indica reazioni esotermiche nel verso di decomposizione ad elementi puri. Ecco perché l'acetilene è altamente instabile alle basse temperature (dà luogo a reazioni di decomposizione spontanea a temperature prossime ai 300°C). Inoltre all'aumentare del numero di atomi di carbonio della catena idrocarburica si ha una riduzione di stabilità della molecola che subirà decomposizione a temperature via via più basse.

Da un punto di vista qualitativo pertanto lo studio del diagramma di Francis permette di conoscere la temperatura a partire dalla quale la reazione di decomposizione del metano è

favorita termodinamicamente. Tuttavia un aspetto di fondamentale importanza è l'analisi della conversione del metano in condizioni di equilibrio. A tal fine è necessario introdurre la costante di reazione K_{eq} , un parametro termodinamico che, come il $\Delta\tilde{G}_0$, permette di valutare la spontaneità di una reazione chimica. In particolare la costante di reazione K_{eq} può essere espressa come (4.6):

$$K_{eq}(T) = \exp\left\{-\frac{\Delta\tilde{G}_0}{RT}\right\} \quad (4.6)$$

Sostituendo l'espressione di $\Delta\tilde{G}_0$ indicata in equazione (4.5), si ottiene:

$$K_{eq}(T) = \exp\left\{\frac{\Delta\tilde{S}_0}{T}\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta\tilde{H}_0}{RT}\right\} \quad (4.7)$$

Infine linearizzando (4.8):

$$\ln(K_{eq}(T)) = \frac{\Delta\tilde{S}_0}{R} - \frac{\Delta\tilde{H}_0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

Sfruttando la legge di Hess è possibile ricavare le variazioni di entalpia ed entropia necessarie al calcolo della costante di equilibrio:

$$\Delta_r\tilde{H}^0(T) = \sum_p [v_p \cdot \Delta\tilde{H}_p^0(T)] - \sum_r [v_r \cdot \Delta\tilde{H}_r^0(T)] \quad (4.9)$$

$$\Delta_r\tilde{S}^0(T) = \sum_p [v_p \cdot \Delta\tilde{S}_p^0(T)] - \sum_r [v_r \cdot \Delta\tilde{S}_r^0(T)] \quad (4.10)$$

ove i pedici p e r indicano rispettivamente prodotti e reagenti. L'entalpia $\Delta\tilde{H}_i^0(T)$ di un componente e l'entropia $\Delta\tilde{S}_i^0(T)$ del medesimo corrispondono a quelle di formazione alla pressione di 1 bar e temperatura di reazione. Tali valori di entalpia ed entropia alla temperatura di reazione sono calcolati a partire dai valori di formazione degli stessi in condizioni standard ($P = 1$ bar, $T = 298,15$ K) tabulati (NIST, [32]) e corretti con il calore specifico di ciascun composto di cui sono disponibili le funzioni della temperatura secondo (4.11) e (4.12):

$$\Delta\tilde{H}_i^0(T) = \Delta_f\tilde{H}_{i,298K}^0 + \int_{298K}^T \tilde{c}_{p,i}(T) dT \quad (4.11)$$

$$\Delta\tilde{S}_i^0(T) = \Delta_f\tilde{S}_{i,298K}^0 + \int_{298K}^T \frac{\tilde{c}_{p,i}(T)}{T} dT \quad (4.12)$$

Dalle formule (4.11) e (4.12) si osserva come la dipendenza dalla temperatura sia contenuta nel termine integrale ove compare il calore specifico. Il valore corretto di entalpia ed entropia per metano e idrogeno è stato calcolato con l'ausilio di espressioni polinomiali ricavate da letteratura (NIST) che esemplificano tale dipendenza dalla temperatura. Per ciò che concerne la grafite il calcolo è stato effettuato considerando l'espressione polinomiale del calore specifico [33]:

$$c_{p,grafite} = 7 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 3 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,0496 \cdot T - 3,4833 \quad (4.13)$$

La scelta di utilizzare il calore specifico a pressione costante della grafite è stata dettata dalla penuria di informazioni inerenti all'andamento di tale variabile per i nanotubi di carbonio al variare della temperatura.

Obiettivo della derivazione è l'espressione della conversione in funzione della temperatura. Quest'ultima variabile è contenuta all'interno della costante di reazione espressa in equazione (4.8). Combinando la definizione stessa di costante di reazione (4.14):

$$K_{eq}(T) = \frac{P_{H_2,eq}^2}{P_{CH_4,eq}} \quad (4.14)$$

la definizione di conversione (4.15):

$$\zeta = \frac{P_{CH_4,in} - P_{CH_4,eq}}{P_{H_2,eq}} \quad (4.15)$$

e l'equazione che deriva dalla stechiometria della reazione (4.16):

$$\frac{P_{H_2}}{2} = P_{CH_4,in} - P_{CH_4,eq} \quad (4.16)$$

è possibile esprimere la conversione in funzione della costante di reazione e, pertanto, in funzione della temperatura (4.17)(4.17):

$$\zeta = \frac{-K_{eq}(T) + \sqrt{(K_{eq}(T))^2 + 16 \cdot K_{eq}(T) \cdot P_{CH_4,in}}}{8 \cdot P_{CH_4,in}} \quad (4.17)$$

Ciò che si osserva in particolare è la dipendenza della conversione dalla pressione parziale iniziale di metano (4.18):

$$\zeta \propto \frac{1}{\sqrt{P_{CH_4,in}}} \quad (4.18)$$

A parità di temperatura, all'aumentare della concentrazione iniziale di metano si riduce la conversione. Tale fenomeno è atteso, infatti un incremento della $P_{CH_4,in}$ determina un incremento della pressione parziale di idrogeno in uscita. Poiché la reazione è caratterizzata da un aumento del numero di moli, essa tenderà a spostare l'equilibrio verso i reagenti, tentando di ristabilire l'equilibrio riducendo la conversione. La concentrazione iniziale di metano pertanto ha un effetto depressivo sulla conversione.

Esprimendo la conversione in funzione della temperatura è possibile valutare a che temperatura, dal punto di vista termodinamico, si raggiunge la conversione totale del metano. Trattasi chiaramente di considerazioni prettamente termodinamiche, pertanto se idealmente, ad una data temperatura, per la termodinamica la reazione è completamente spostata verso i prodotti, questa non è detto che avvenga per via della cinetica della reazione stessa. Le implicazioni cinetiche della pirolisi termocatalitica del metano saranno sviluppate nel paragrafo successivo. Si sottolinea inoltre come la stessa pressione parziale del metano, sulla base dell'equazione (4.18), influisca negativamente sulla conversione. Di seguito (**Figura 4.12**) è possibile osservare il diverso andamento della conversione in funzione della temperatura a due differenti valori di pressione parziale del metano (la pressione totale del sistema è sempre 1 bar). Idealmente, alla temperatura di reazione (800°C) e con una concentrazione di metano in azoto del 0,40%, è possibile raggiungere la conversione completa. A concentrazioni di metano superiori, a parità di temperatura, il vincolo termodinamico impone una conversione massima di circa l'80%. Ne consegue che, per portate in ingresso costituite da metano puro, pur spingendo al massimo la cinetica di reazione, il vincolo termodinamico impedisce conversioni totali superiori a tale percentuale.

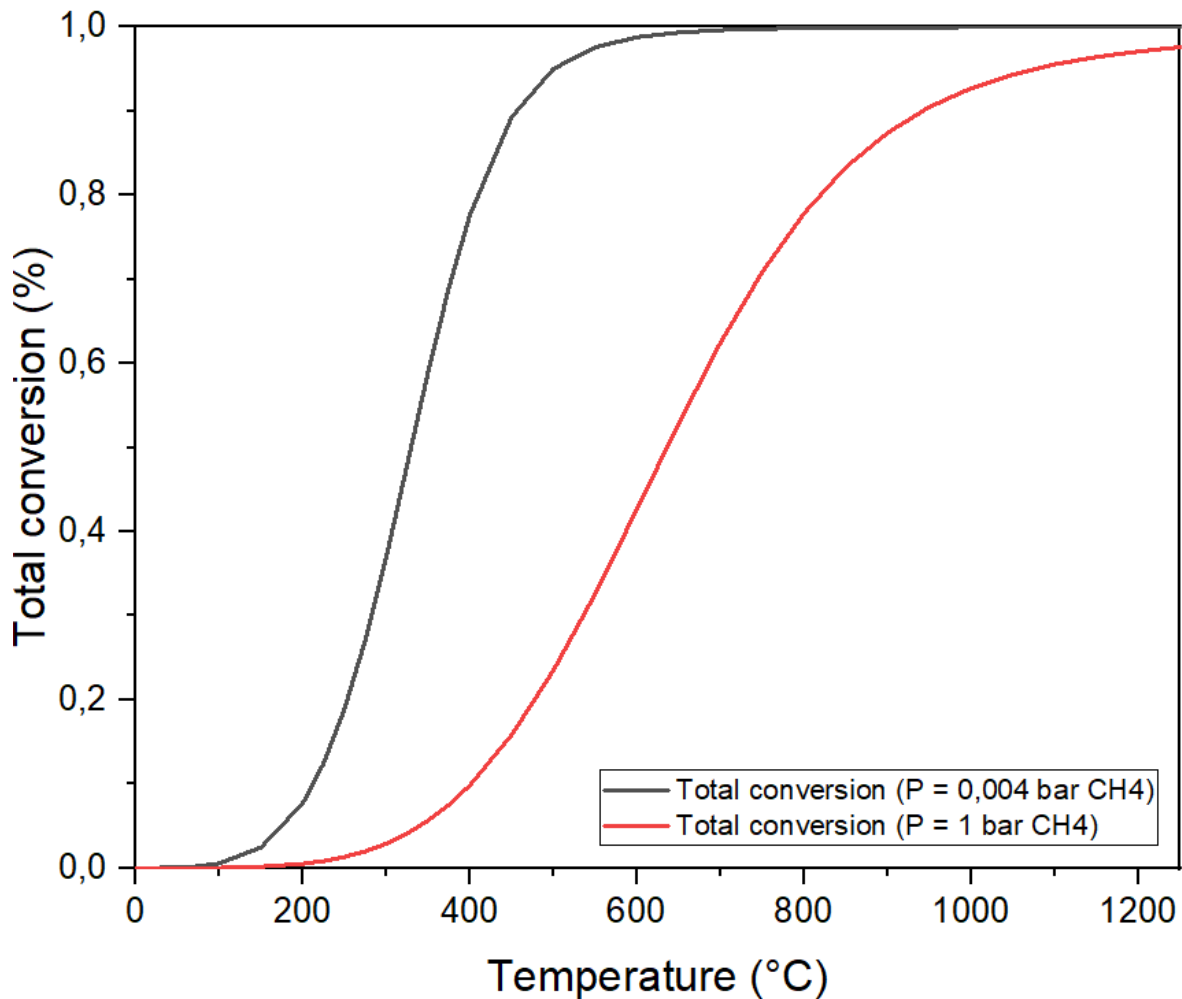


Figura 4.12: Andamento della conversione termodinamica al variare della temperatura alla pressione parziale di metano di 0,004 bar e di 1 bar.

Sulla base dei risultati ottenuti da T. Keipi [34] è stato possibile effettuare un confronto con le conclusioni termodinamiche ottenute nel presente lavoro di tesi. Nel report succitato l'energia libera di Gibbs ΔG^0 è stata calcolata con un procedimento simile a quello presentato precedentemente e si è pervenuti alla seguente polinomiale (4.19):

$$\Delta G^0(T) = 89658,88 - 102,27 \cdot T - 0,00428 \cdot T^2 - 2499358,99 \cdot T^{-1} \quad (4.19)$$

Nel report [34] l'energia libera di Gibbs è stata espressa come funzione della costante di reazione K_{eq} (la cui espressione è indicata in (4.14)):

$$\Delta G(T) = \Delta G^0(T) + R \cdot T \cdot \ln K_{eq} \quad (4.20)$$

Posto che all'equilibrio $\Delta G(T)$ sia nullo e combinando le equazioni (4.15), (4.19) e (4.20), si perviene ad una espressione concettualmente simile alla (4.17), ricavata nel lavoro di tesi, che esprime l'andamento della conversione in funzione della temperatura. In **Figura 4.13** sono riportati i due andamenti della conversione relativi al report [34] e ai calcoli termodinamici presentati in precedenza entrambi valutati alla pressione parziale di metano di 0,004 bar.

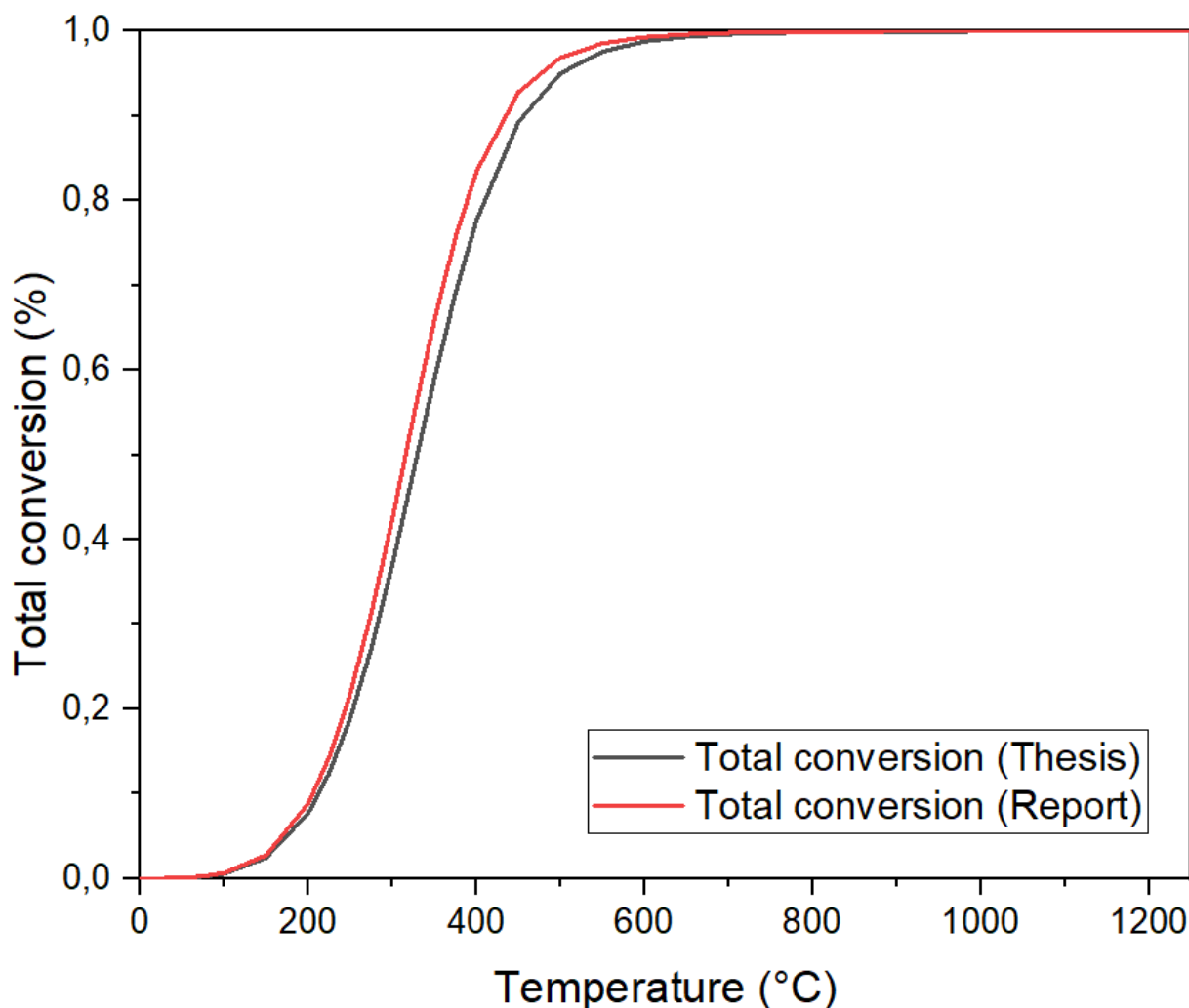


Figura 4.13: Confronto andamento della conversione termodinamica al variare della temperatura alla pressione parziale di metano di 0,004 bar tra report [34] e conclusioni presente lavoro di tesi.

Si osserva come i due andamenti siano molto simili, emblema della bontà dei ragionamenti effettuati. Il piccolo scostamento che si osserva tra le due curve può essere dettato dalle fonti differenti alle quali attingono report [34] e presente lavoro di tesi o da considerazioni termodinamiche differenti per ciò che concerne il calore specifico a pressione costante del solido carbonioso.

4.3 Cinetica di reazione

La termodinamica rappresenta il vincolo per il quale una reazione può o non può avvenire spontaneamente. Essa costituisce lo studio delle condizioni (concentrazioni, pressione, temperatura, ecc.) che garantiscono lo spontaneo svolgimento della reazione e lo spostamento dell'equilibrio nella direzione di interesse. La termodinamica tuttavia non fornisce informazioni sulla tempistica necessaria a tale spostamento. Tale aspetto è preso in considerazione dalla cinetica ovvero lo studio dell'evoluzione delle reazioni nel tempo. La cinetica è il motivo per il quale la reazione di pirolisi termica non avviene, pur essendo totalmente spostata verso i prodotti a 800°C, e la ragione è che richiederebbe tempistiche elevate. Alla base della cinetica vi è lo studio della velocità di reazione ovvero la quantità di reagente consumato (o prodotto formato) nell'unità di tempo. A temperatura costante la velocità di reazione è espressa con una equazione cinetica che, nel caso della pirolisi, è indicata come (4.21):

$$R = k \cdot [CH_4]^n \quad (4.21)$$

ove k è definita costante cinetica ed n ordine di reazione. La velocità alla quale avviene la reazione di pirolisi dunque dipende dalla concentrazione di metano elevata ed un esponente e da una costante funzione della temperatura secondo l'equazione di Arrhenius (4.22):

$$k = k_{\infty} \cdot \exp\left\{-\frac{E_{att}}{RT}\right\} \quad (4.22)$$

ove k_{∞} è detto fattore pre-esponenziale, E_{att} è definita energia di attivazione e R rappresenta la costante dei gas. In tale sezione saranno indicati i passaggi e i risultati conseguiti nell'ambito della valutazione dell'ordine di reazione, costante cinetica e parametri cinetici.

Ora, è evidente dall'equazione (4.21) come, a parità di concentrazione, la velocità di reazione possa essere incrementata agendo sulla costante cinetica k . Dall'espressione (4.22) di tale costante si evince la dipendenza da due fattori sui quali è possibile agire direttamente: la temperatura T e l'energia di attivazione E_{att} . Per ciò che concerne la temperatura si osserva come all'aumentare della stessa, si avrà una riduzione del denominatore dell'esponenziale e, pertanto, un incremento della costante cinetica. La motivazione è da ricercare nella cosiddetta teoria degli urti efficaci per cui le molecole di reagente possono andare incontro a reazione solo se avviene un urto efficace, capace di rompere i legami della molecola e di formare nuovi legami nei prodotti. L'efficacia di tale urto dipende dall'orientazione delle molecole nonché dall'energia stessa dell'urto. Tuttavia affinché l'urto sia efficace, deve sprigionare una quantità di energia pari o superiore ad un valore minimo di soglia (E_{att}) necessario per rompere i legami dei reagenti e formarne di nuovi nei prodotti. Nel caso in esame il metano è una molecola molto stabile e con energia di attivazione relativamente elevata. La temperatura agisce positivamente sugli urti andando ad aumentare l'energia media delle molecole: una frazione maggiore di molecole avrà energia sufficiente a valicare la barriera energetica andando incontro alla reazione. Si sottolinea come la temperatura abbia contemporaneamente un effetto anche sulla termodinamica della reazione. Per equilibri endotermici l'aumento di T avrà effetti positivi sia sulla termodinamica che sulla cinetica (come nel caso della pirolisi del metano presa in esame). Per equilibri esotermici l'incremento di temperatura sarà benefico per la cinetica di reazione, tuttavia ridurrà la conversione della reazione stessa (per ragioni termodinamiche esplicitate in precedenza). Il secondo parametro sul quale è possibile agire per incrementare la costante cinetica è l'energia di attivazione (E_{att}). Una riduzione dell'energia di attivazione determina un aumento della costante e, conseguentemente, della velocità di reazione. L'utilizzo di catalizzatori capaci di ridurre la barriera energetica è la principale metodologia applicabile per effettuare tale riduzione nell'ambito della pirolisi termocatalitica del metano la quale presenta, se condotta in assenza di catalizzatori, una energia di attivazione pari a circa 370-420 kJ/mol. Energia di attivazione e costante cinetica possono essere dedotti sperimentalmente.

Per ciò che concerne i calcoli cinetici, il primo passaggio riguarda la determinazione dell'ordine di reazione ovvero l'esponente n che eleva la concentrazione nell'equazione cinetica (4.21). Tale valutazione è effettuata misurando la variazione di concentrazione dei reagenti nel tempo e osservando a quale equazione cinetica si adattano. È importante sottolineare come l'ordine di reazione e i parametri cinetici siano influenzati dal fenomeno di adsorbimento del reagente sulla superficie del catalizzatore secondo il meccanismo descritto in **Figura 2.5**. La velocità di reazione di un processo che avviene in catalisi eterogenea su catalizzatore solido secondo il meccanismo proposto dipende non solo dalla costante cinetica della reazione ma anche da quella di adsorbimento del metano sui siti attivi secondo una equazione cinetica di

tipo Langmuir - Hinshelwood. Tali costanti cinetiche di adsorbimento dipendono dalla temperatura, motivo per il quale il calcolo dell'ordine di reazione secondo l'equazione cinetica (4.21) permette di ricavare un ordine di reazione 'apparente' variabile con la temperatura e che tiene conto sia dei fenomeni cinetici sia del fenomeno di adsorbimento. Studi successivi dovranno essere condotti al fine di valutare l'ordine di reazione reale della reazione distinguendo gli effetti dei due contributi. Nell'ipotesi che il comportamento del reattore sia assimilabile ad un reattore differenziale, si può scrivere la velocità di reazione del metano come (4.23):

$$R_{CH_4} = - \frac{\delta C_{CH_4}}{\delta t} \quad (4.23)$$

Da cui:

$$R_{CH_4} = \frac{(C_{CH_4,in} - C_{CH_4,out}) \cdot P_{atm}}{R \cdot T} \quad (4.24)$$

ove $C_{CH_4,in}$ rappresenta la concentrazione di metano in ingresso al reattore, $C_{CH_4,out}$ la concentrazione di metano in uscita, P_{atm} la pressione di lavoro dei mass-flow controller, T la temperatura del reattore e R la costante dei gas. Si considera la temperatura del reattore poiché si ipotizza che la concentrazione entrante nel letto abbia già raggiunto la temperatura di reazione. Il calcolo della velocità di reazione è stato effettuato alla temperatura di reazione di 775°C sulla base di sei concentrazioni iniziali di metano $C_{CH_4,in}$ come riportato in Error! Reference source not found.5.

Un test aggiuntivo a 725 °C è stato condotto sui catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS al fine di valutare l'influenza della temperatura sull'ordine di reazione.

Tabella 4.5: Valori di velocità di reazione del metano per le due tipologie di catalizzatore al variare della concentrazione iniziale.

C_{CH_4} iniziale (ppm)	Fe40Al60 – WI R_{CH_4} (mol/m ³ s), 775 °C	Fe40Al60 – SCS R_{CH_4} (mol/m ³ s), 775 °C	Fe40Al60 – WI R_{CH_4} (mol/m ³ s), 725 °C	Fe40Al60 – SCS R_{CH_4} (mol/m ³ s), 725 °C
800	0,0482	0,0623	-	-
1000	-	0,0760	0,0177	0,0303
1500	0,0849	0,108	0,0250	0,0365
2000	0,105	0,146	0,0316	0,0423
3000	0,131	0,218	0,0396	0,0515
3990	0,167	0,282	0,0509	0,0601

In **Tabella 4.5** i valori di concentrazione iniziale di metano sono riportati per semplicità in ppm. Ai fini del calcolo della velocità di reazione tale valore di concentrazione è stato ricondotto alle unità di misura classiche (mol/m³) mediante equazione dei gas perfetti, facendo particolare attenzione alla temperatura utilizzata in ambito di conversione (725 - 775°C). I ppm infatti sono una unità di misura convenzionalmente utilizzata per svincolarsi dall'effetto della temperatura sulla concentrazione tuttavia non possono essere utilizzati nella definizione della velocità di reazione. Al fine di ridurre l'influenza della disattivazione nel calcolo della cinetica di reazione, sono state condotte due tranches di prove per i primi tre valori di concentrazione e per i tre valori successivi. Infatti la disattivazione del catalizzatore per *cocking* inficia la buona riuscita dell'analisi poiché va a sottostimare la velocità di reazione: prove più lunghe sono

maggiormente influenzate da tale fenomeno poiché la conversione del metano si riduce sensibilmente. Rielaborando l'equazione cinetica (4.21) si ottiene:

$$\ln(R_{CH_4}) = \ln(k) + n \cdot \ln[CH_4]_{in} \quad (4.25)$$

A questo punto plottando il logaritmo naturale della velocità di reazione in funzione del logaritmo naturale della concentrazione iniziale di metano si ottiene una retta la cui pendenza rappresenta l'ordine di reazione (Figura 4.14).

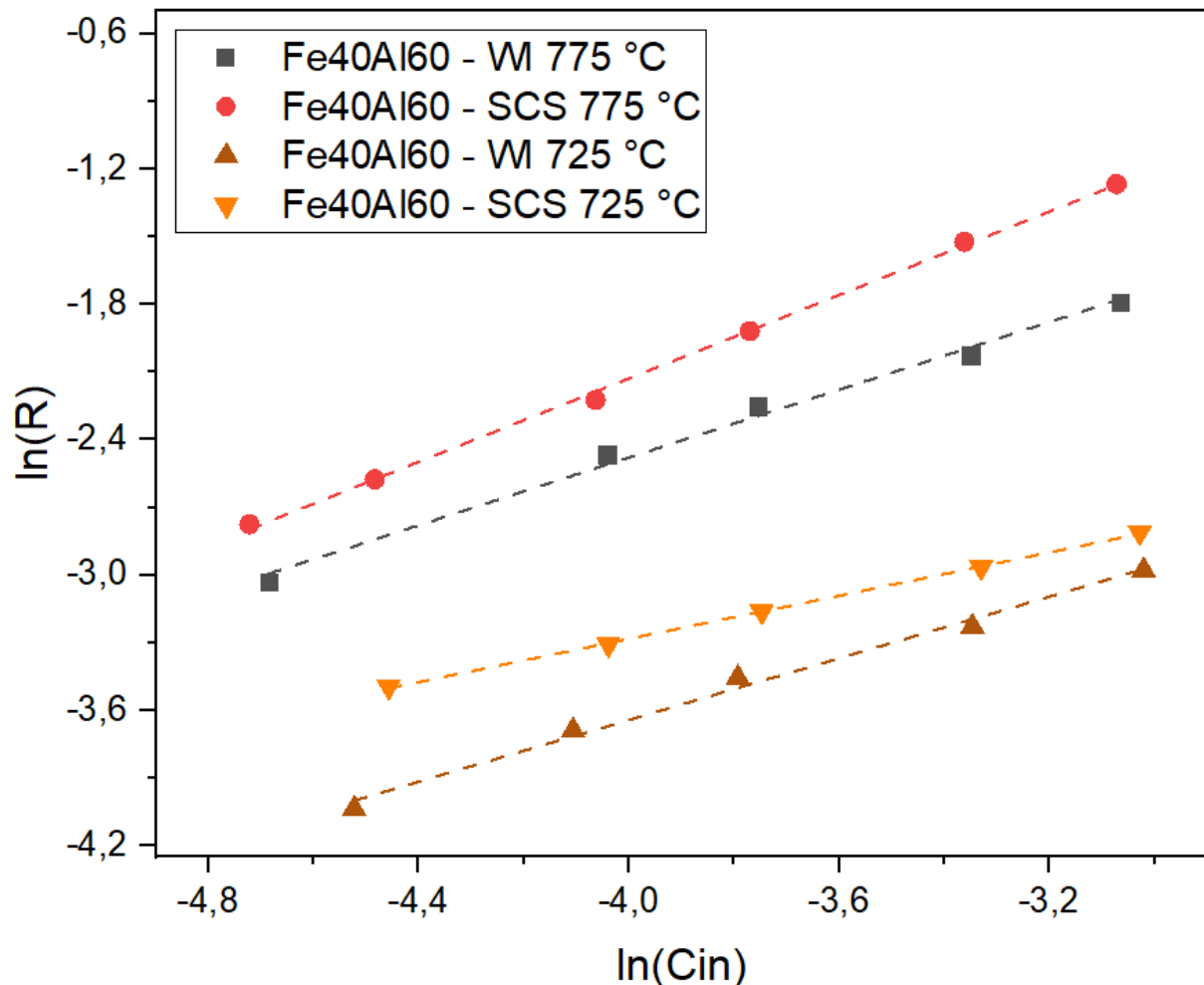


Figura 4.14: Rette interpolanti il set di punti sperimentali mediante i quali è possibile ricavare l'ordine di reazione delle due diverse tipologie di catalizzatori testati.

Dalle pendenze delle rette interpolanti è possibile ricavare l'ordine di reazione apparente n delle due tipologie di catalizzatore. Si osservi come l'ordine di reazione apparente per catalizzatori testati a 775 °C sia prossimo all'unità, in linea con i risultati sperimentali ottenuti per i catalizzatori metallici comunemente utilizzati in ambito di pirolisi a temperature simili. Il secondo punto (concentrazione di 1000 ppm) associato alla prova condotta con il catalizzatore Fe40Al60 – WI non è stato considerato nel novero dei punti sperimentali essendo fuori scala rispetto alla serie di punti rilevati successivamente. L'ordine di reazione del catalizzatore Fe40Al60 – SCS testato a 775 °C è circa il doppio di quello del medesimo catalizzatore testato a 725 °C. Questo aspetto indica come l'ordine di reazione apparente sia estremamente influenzato dalla temperatura. L'ordine di reazione del catalizzatore Fe40Al60 – WI invece non presenta una variazione così netta al variare della temperatura di test (Tabella 4.6).

Tabella 4.6: Parametri ricavabili da interpolazione lineare del set di punti sperimentali ottenuti mediante prova a varie concentrazioni di metano in ingresso.

	Ordine di reazione (<i>n</i>)	Intercetta retta (<i>lnk</i>)	R ²
Fe40Al60 – WI, 775 °C	0,75	0,52	0,9926
Fe40Al60 – SCS, 775 °C	0,92	1,57	0,9980
Fe40Al60 – WI, 725 °C	0,68	-0,91	0,9921
Fe40Al60 – SCS, 725 °C	0,48	-1,37	0,9995

Si è quindi valutata un'equazione cinetica sul modello Langmuir – Hinshelwood che potesse descrivere correttamente l'andamento dell'ordine di reazione apparente osservato in **Figura 4.14**. Ipotizzando che il meccanismo di reazione sia del tipo “adsorbimento dissociativo” (descritto in **Figura 2.5b**), che lo stadio cineticamente limitante sia rappresentato dalla rottura del primo legame carbonio - idrogeno della molecola di metano adsorbita e che la quantità di carbonio depositata durante l'analisi sia trascurabile, si perviene alla seguente equazione cinetica (4.26):

$$R = \frac{k_{diss} \cdot K_{CH_4} \cdot C_{CH_4}}{(1 + K_{CH_4} \cdot C_{CH_4} + K_{ads}^{0,5} \cdot C_{H_2}^{0,5})^2} \quad (4.26)$$

ove k_{diss} rappresenta la costante cinetica di dissociazione del metano, K_{CH_4} la costante di equilibrio di adsorbimento del metano, C_{CH_4} la concentrazione del metano, K_{ads} la costante di equilibrio di adsorbimento dell'idrogeno molecolare e C_{H_2} la concentrazione dell'idrogeno molecolare. Nell'ipotesi in cui la pressione parziale dell'idrogeno sia trascurabile, l'equazione diventa (4.27):

$$R = \frac{k_{diss} \cdot K_{CH_4} \cdot C_{CH_4}}{(1 + K_{CH_4} \cdot C_{CH_4})^2} \quad (4.27)$$

ove k_{diss} e K_{CH_4} dipendono entrambe dalla temperatura secondo un'equazione di tipo Arrhenius. In particolare si osserva come a bassa temperatura l'adsorbimento sia favorito, la costante di equilibrio aumenti (aumenta il denominatore) e l'ordine di reazione tenda ad un valore prossimo a 0,5 (come infatti accade nel caso in esame). A temperatura più elevata l'adsorbimento è sfavorito, la costante di equilibrio K_{CH_4} si riduce (il denominatore tende a 1) e l'ordine di reazione del processo di pirolisi tende a 1 (come accade nel caso in esame ove a 775 °C l'ordine di reazione è maggiore rispetto alla temperatura di 725 °C). Studi successivi dovranno essere condotti al fine di estrapolare esattamente l'ordine di reazione intrinseco della reazione di pirolisi, scorporando il contributo dettato dalla cinetica di adsorbimento del metano.

Per ciascuna tipologia di catalizzatore sono state condotte successivamente quattro prove a differenti temperature al variare della portata in ingresso al fine di valutare i parametri cinetici. Conoscendo l'ordine di reazione (calcolato a 775 °C), combinando le due definizioni di velocità di reazione indicate in (4.21) e (4.23) e integrando, si perviene all'equazione di una retta:

$$\frac{C_{CH_4,in}^{1-n} - C_{CH_4,out}^{1-n}}{1 - n} = k \cdot \tau \quad (4.28)$$

Plottando il primo membro dell'equazione in funzione del tempo di permanenza si ottiene un fascio di rette la cui pendenza rappresenta la costante cinetica associata alla reazione (alla temperatura a cui essa è condotta) (**Figura 4.15**, **Figura 4.16**).

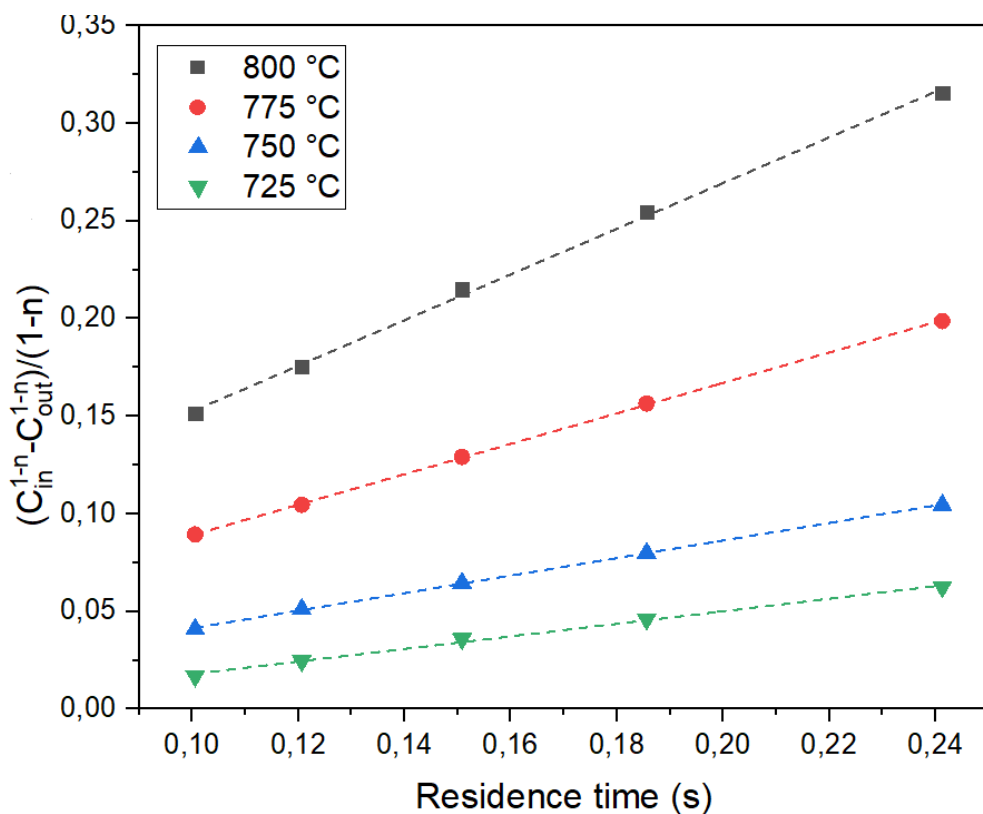


Figura 4.15: Set sperimentale di punti ricavato a quattro diverse temperature al variare della portata la cui interpolazione lineare permette di ricavare la costante cinetica associata alla reazione alla temperatura a cui essa è condotta. Catalizzatore Fe40Al60 – WI.

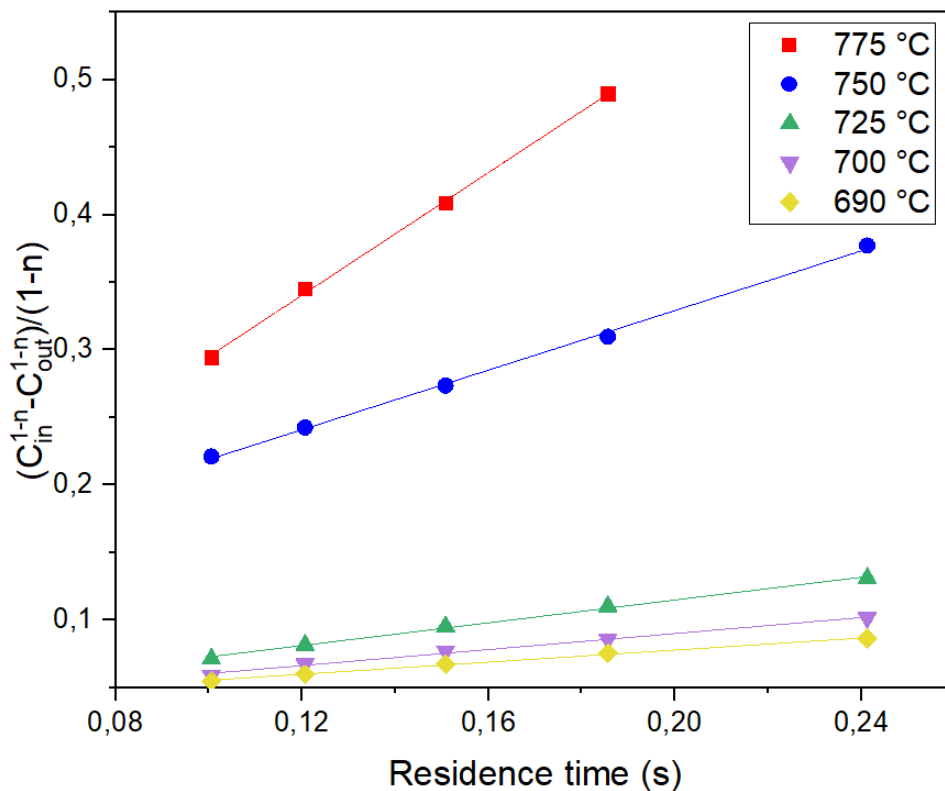


Figura 4.16: Set sperimentale di punti ricavato a quattro diverse temperature al variare della portata la cui interpolazione lineare permette di ricavare la costante cinetica associata alla reazione alla temperatura a cui essa è condotta. Catalizzatore Fe40Al60 – SCS.

L'ultimo punto relativo alla temperatura di 775 °C è stato scartato poiché fuori scala rispetto al set di dati valutato in precedenza. In **Tabella 4.7** e **Tabella 4.8** sono indicate le caratteristiche delle rette ricavate mediante interpolazione lineare del set di dati sperimentali ottenuto dalle prove a varie temperature (costanti durante le prove) al variare della portata in ingresso per le due tipologie di catalizzatore.

Tabella 4.7: Caratteristiche delle rette ricavate mediante interpolazione lineare del set di dati sperimentali ottenuto dalle prove a varie temperature (costanti durante le prove) al variare della portata in ingresso per il catalizzatore Fe40Al60 – WI.

Fe40Al60 – WI				
	725 °C	750 °C	775 °C	800 °C
Pendenza	0,3215	0,4489	0,7793	1,1692
Intercetta	-0,0142	-0,0034	0,0112	0,0356
R²	0,9958	0,9996	0,9998	0,9988

Tabella 4.8: Caratteristiche delle rette ricavate mediante interpolazione lineare del set di dati sperimentali ottenuto dalle prove a varie temperature (costanti durante le prove) al variare della portata in ingresso per il catalizzatore Fe40Al60 – SCS.

Fe40Al60 – SCS					
	690 °C	700 °C	725 °C	750 °C	775 °C
Pendenza	0,2236	0,2963	0,4215	1,1032	2,2702
Intercetta	0,033	0,0306	0,0305	0,1085	0,0681
R²	0,9957	0,9941	0,9966	0,9984	0,9992

Infine rielaborando l'equazione di Arrhenius (4.22) si ottiene:

$$\ln(k) = \ln(k_{\infty}) - \frac{E_{att}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.29)$$

e plottando il primo membro dell'equazione (4.29) in funzione di 1/T si ottiene una retta dalle cui caratteristiche è possibile ricavare i parametri cinetici della reazione (**Figura 4.17**). Il diagramma di Arrhenius riportato di seguito è stato ottenuto a partire dagli ordini di reazione calcolati alla temperatura di 775 °C per entrambi i catalizzatori. Dall'intercetta delle rette è possibile ricavare il fattore pre-esponenziale k_{∞} , dalla pendenza della curva si ottiene l'energia di attivazione E_{att} (**Tabella 4.9**).

Tabella 4.9: Parametri cinetici ricavati da intercetta e pendenza delle rette di Arrhenius per i catalizzatori Fe40Al60 – SCS e Fe40Al60 – WI.

	Energia di attivazione, E_{att} (kJ/mol)	Fattore pre-esponenziale, k_∞ ((mol/m³)¹⁻ⁿ·1/s)	R²
Fe40Al60 – WI	169	1,95·10 ⁸	0,9996
Fe40Al60 – SCS	245	3,13·10 ¹²	0,9647

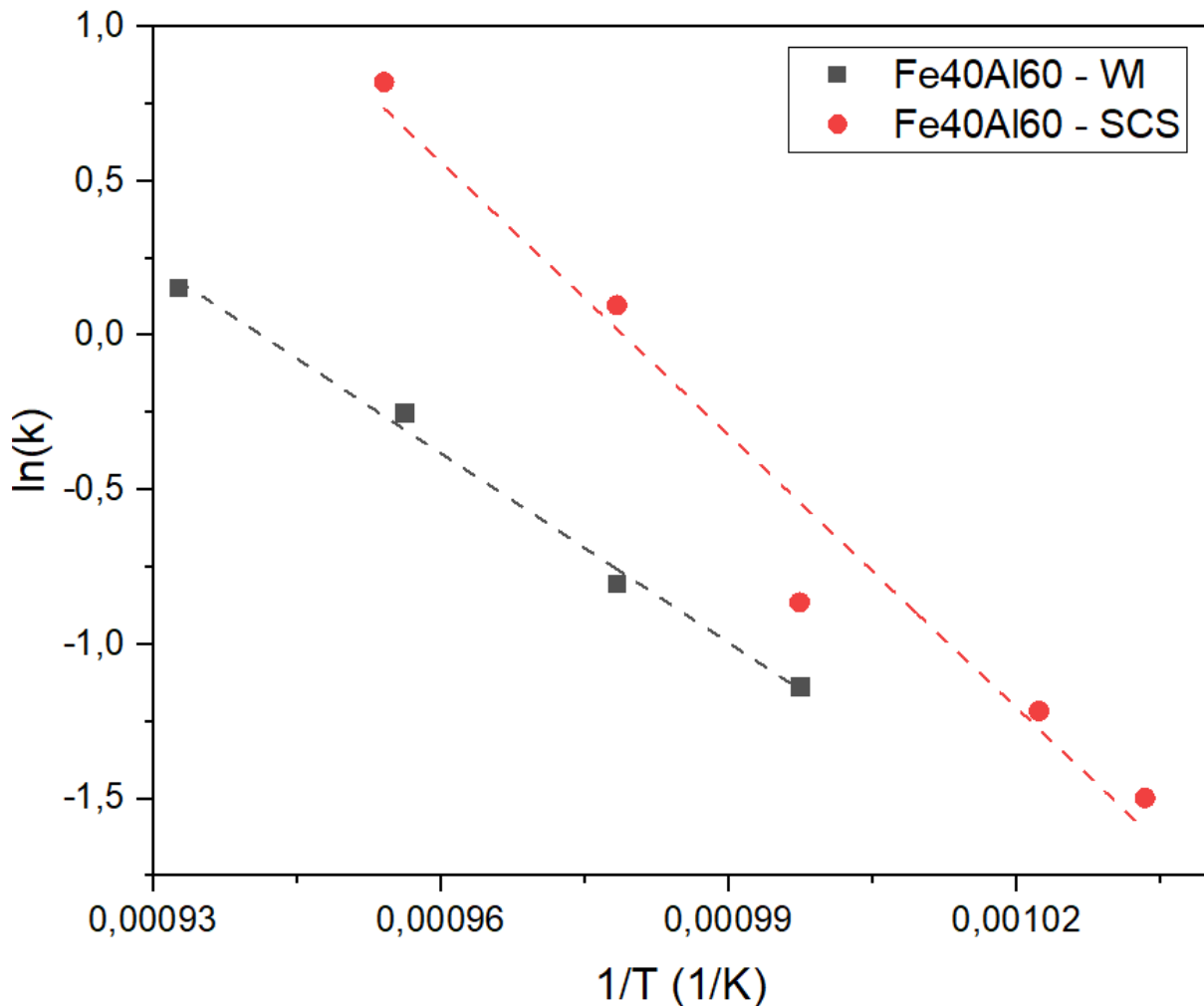


Figura 4.17: Diagramma di Arrhenius del $\ln(k)$ vs $1/T$ per i catalizzatori Fe40Al60 – SCS e Fe40Al60 – WI (ordine di reazione calcolato a 775 °C).

Confrontando i valori di energia di attivazione ricavati, si osserva come questi (e in particolare quello riferito al catalizzatore Fe40Al60 – SCS) siano in linea con i valori riportati in letteratura (catalizzatori a base di Ni e Fe presentano energia di attivazione nell'intervallo 96-250 kJ/mol) [35]. Si osservi inoltre lo squilibrio dei due parametri tra le due tipologie di catalizzatore. Il catalizzatore Fe40Al60 – SCS infatti presenta energia di attivazione superiore e al contempo un fattore pre-esponenziale decisamente più elevato rispetto a Fe40Al60 – WI. Si ricorda che il fattore k_{∞} rappresenta il numero di siti attivi e questo perché a $T \rightarrow \infty$ è come se tutti i siti avessero la stessa attività e le prestazioni di un catalizzatore dipendessero non più dall'energia di attivazione bensì dal numero di siti attivi disponibili. Una minore attività del catalizzatore Fe40Al60 – SCS dettata dalla barriera energetica superiore è dunque controbilanciata da un numero di siti attivi più elevato se posto in relazione con il catalizzatore Fe40Al60 – WI. Questo aspetto può essere in parte spiegato dalla struttura del catalizzatore ottenuto per combustione da soluzione, caratterizzata da cristalliti di piccole dimensioni (difficili da rilevare anche all'XRD) e una fase mista Fe-Al tipica di questa tipologia di catalizzatore. Si sottolinea tuttavia come eventuali errori di linearizzazione in fase di calcolo possono dettare un andamento nella medesima direzione per entrambi i parametri E_{att} e k_{∞} . Ad esempio un incremento della energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale si compensano mutualmente: l'aumento della barriera energetica riduce l'attività dei singoli siti attivi, ma tale attività è al contempo compensata da un maggior numero di siti.

Nell'ambito delle valutazioni cinetiche si sono inoltre verificate limitazioni al mass transfer interno ed esterno alle particelle di catalizzatore. Una eventuale limitazione infatti andrebbe a determinare una cinetica "falsata" dalla presenza di tale mass transfer, impedendo di conoscere la cinetica intrinseca della reazione di pirolisi termocatalitica del metano. L'influenza della limitazione del mass transfer esterno sulla cinetica di reazione può essere stimata calcolando la differenza di concentrazione di metano nel *bulk* gassoso ed in corrispondenza della superficie della particella [36]. L'ordine di reazione osservato può essere stimato mediante l'equazione:

$$R_{obs} = q \frac{p_{CH_4}}{RT} \cdot \frac{X}{W} \quad (4.30)$$

ove q rappresenta la portata volumetrica a temperatura ambiente, p_{CH_4} è la pressione parziale di metano, R è la costante dei gas ideali, T è la temperatura, X è la conversione del metano e W è la quantità di catalizzatore. Per un reattore a letto fisso in condizioni stazionarie e con particelle sferiche di catalizzatore, la velocità di reazione è legata al trasporto attraverso il film gassoso dall'equazione:

$$R = S_m \cdot k_c \cdot \Delta C_{CH_4} \quad (4.31)$$

ove $S_m = 6 / (d_p \cdot \rho_p)$ rappresenta il rapporto tra la superficie esterna della particella e la massa della stessa, d_p il diametro medio delle particelle, ρ_p la densità media delle particelle e k_c è il coefficiente di mass transfer ottenuto dall'equazione:

$$k_c = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{d_p} \quad (4.32)$$

ove Sh è il numero adimensionale di Sherwood e D_{AB} è la diffusività del gas. Combinando le equazioni (4.23) e (4.24) e sostituendo R con R_{obs} , si ottiene:

$$\Delta C_{CH_4} = \frac{r \cdot d_p^2 \cdot \rho_p}{6 \cdot Sh \cdot D_{AB}} \quad (4.33)$$

In **Tabella 4.10** sono indicati i parametri utilizzati nell'ambito delle valutazioni sul mass transfer esterno per una particella di catalizzatore (entrambe le tipologie di catalizzatore presentano lo stesso diametro medio delle particelle). La temperatura a cui è condotto lo studio (775 °C) è stata scelta per via delle maggiori velocità di reazione.

Tabella 4.10: Parametri utilizzati nell'ambito delle valutazioni sul mass transfer esterno per una particella di catalizzatore Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 - SCS testati a 775 °C.

d_p	D_{AB}	Sh	k_c	R_{obs}	ΔC_{CH_4}
(m)	(m ² /s)	(-)	(m/s)	(mol/kg s)	(mol/m ³)
$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	39	28	0,014	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Si osserva come la differenza di concentrazione di metano tra *bulk* gassoso e film sia dell'ordine di 10^{-5} (mol/m³), un valore molto piccolo. Pertanto, con buona approssimazione, la concentrazione di metano in corrispondenza della superficie della particella può essere considerata uguale a quella di *bulk* e dunque non avremo limitazione al mass transfer esterno. Successivamente si è valutata l'eventuale limitazione al mass transfer interno. Tale fenomeno avviene per effetto della diffusione delle molecole di metano attraverso i pori del catalizzatore

sino al raggiungimento dei siti attivi. Si ha limitazione al mass transfer interno quando il tempo necessario alla diffusione delle molecole di metano all'interno del catalizzatore è superiore al tempo di reazione del metano stesso sui siti attivi. La valutazione del rapporto tra tali tempistiche è effettuata mediante il calcolo del cosiddetto modulo di Thiele espresso nell'equazione (4.34):

$$\psi' = \frac{V_p}{A_p} \cdot \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{k' C_{CH_4}^{n-1}}{D_e}} \quad (4.34)$$

ove V_p e A_p rappresentano rispettivamente il volume della particella e la superficie della stessa, n indica l'ordine di reazione, C_{CH_4} la concentrazione di metano di bulk, k' la costante cinetica di reazione e D_e la diffusività effettiva (la quale tiene in considerazione porosità e tortuosità della particella). Il modulo di Thiele rappresenta il rapporto tra due tempi caratteristici, il tempo diffusivo t_D ed il tempo di reazione t_r :

$$\psi' \propto \sqrt{\frac{t_D}{t_r}} \quad (4.35)$$

Tale parametro confronta il fenomeno diffusivo con il fenomeno cinetico. Se il modulo di Thiele è maggiore di 1, il tempo diffusivo è superiore al tempo di reazione, pertanto la reazione chimica è più veloce e la diffusione interna è limitante. Nel caso in cui il modulo di Thiele fosse inferiore a 1 allora il metano diffonderebbe agevolmente attraverso i pori del catalizzatore e la reazione sarebbe limitante [37]. Di seguito (**Tabella 4.11**) sono indicati i risultati dei calcoli effettuati per la valutazione del mass transfer interno per entrambi i catalizzatori testati a 775 °C:

Tabella 4.11: Parametri utilizzati nell'ambito del calcolo del modulo di Thiele per i due catalizzatori testati a 775 °C.

	Diffusività effettiva	Ordine di reazione	k'	Concentrazione superficiale	Modulo di Thiele
	(m ² /s)	(-)	(1/s)	(mol/m ³)	(-)
Fe40Al60 - WI	3,4·10 ⁻²	0,75	0,780	0,048	2,7·10 ⁻²
Fe40Al60 - SCS	3,4·10 ⁻²	0,92	2,27	0,048	3,8·10 ⁻²

Per entrambe le specie di catalizzatori si osserva un modulo di Thiele molto basso, sinonimo di limitazione cinetica e non diffusiva. Si è infine calcolato il fattore di efficienza per entrambi i catalizzatori testati mediante l'equazione:

$$\eta = \frac{3}{\psi'} \cdot \left[\frac{\psi'}{\tanh \psi'} - 1 \right] \quad (4.36)$$

Per entrambi i catalizzatori è stato calcolato un fattore di efficienza unitario. Tale risultato è dettato da una cinetica di reazione estremamente lenta sinonimo di diffusione non limitante e di concentrazione di metano pressoché uniforme all'interno della particella stessa. I test effettuati per la valutazione della cinetica di reazione pertanto non sono influenzati dai fenomeni di mass transfer interno ed esterno essendo il processo in regime di reazione vincolante.

4.4 Cinetica di disattivazione

La disattivazione del catalizzatore è un fenomeno preso in considerazione nell'ambito della rigenerazione dello stesso. L'attività del catalizzatore infatti non permane costante nel tempo ma sarà caratterizzata da una riduzione dettata dal fenomeno di ricoprimento (*coking*) dei siti attivi. Nel caso in esame di pirolisi termocatalitica del metano trattasi di una disattivazione reversibile, pertanto il deposito carbonioso presente sul catalizzatore potrà essere rimosso dalla superficie mediante tecniche più o meno invasive. Nell'ambito della riduzione delle emissioni di carbonio non sarà preso in considerazione il processo di rigenerazione per combustione del sottoprodotto grafítico poiché principale causa di emissione di anidride carbonica. Tuttavia prima di valutare un eventuale processo di rigenerazione del catalizzatore è necessario conoscere meccanismo e cinetica di disattivazione dello stesso.

L'attività di una particella di catalizzatore, nel caso in esame, si definisce come (4.37):

$$a = \frac{\text{velocità alla quale la particella converte il metano}}{\text{velocità di reazione del metano su particella fresca}} = \frac{-r'_{CH_4}}{-r'_{CH_4}} \quad (4.37)$$

e si definisce la generica cinetica di disattivazione del catalizzatore secondo l'equazione (4.38):

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot C_i^m \cdot a^d = k_{d,0} \cdot e^{-E_d/RT} \cdot C_i^m \cdot a^d \quad (4.38)$$

ove m misura la dipendenza dalla concentrazione, d è definito ordine di disattivazione del catalizzatore e E_d è l'energia di *disattivazione*. Per semplicità inizialmente si è considerata una cinetica di disattivazione indipendente della concentrazione di reagente ($d = 1$):

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot a^d \quad (4.39)$$

$$r'_{CH_4} = k' \cdot C_{CH_4}^n \cdot a \quad (4.40)$$

ove n è l'ordine di reazione e k' la costante cinetica della reazione di pirolisi. Dalle conclusioni presentate nel paragrafo 4.3 si osserva come l'ordine di reazione sia quasi unitario ed è indicato il valore di energia di attivazione nonché la dipendenza dalla temperatura della costante cinetica per le due tipologie di catalizzatore testate. La tipologia reattoristica adottata (reattore a letto fisso) ben si presta all'analisi sperimentale della cinetica di disattivazione del catalizzatore. Reattori a letto fisso sono convenzionalmente utilizzati quando le tempistiche di disattivazione sono lente (dell'ordine dei minuti o superiori) al fine di ottenere dati attendibili sulla variazione di concentrazione del gas prima della completa disattivazione del catalizzatore. Si sottolinea come, ovviamente, solo il solido sia *batch*, mentre il fluido presenta comportamento assimilabile ad un reattore con flusso a pistone [38]. Dalla definizione di concentrazione:

$$C_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{V_{tot}} = \frac{m_{cat}}{V_{tot}} \cdot \left(\frac{1}{m_{cat}} \cdot n_{CH_4} \right) \quad (4.41)$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_{tot}} \cdot \left(\frac{1}{m_{cat}} \cdot \frac{dn_{CH_4}}{dt} \right) = \frac{m_{cat}}{V_{tot}} \cdot (-r'_{CH_4}) \quad (4.42)$$

Definita inoltre la conversione di metano come ζ_{CH_4} (4.43) e concentrazione iniziale $C_{CH_4,0}$:

$$\zeta_{CH_4} = \frac{C_{CH_4,0} - C_{CH_4}}{C_{CH_4,0}} \quad (4.43)$$

$$C_{CH_4,0} = \frac{n_{CH_4,0}}{V_{tot}} \quad (4.44)$$

Combinando le equazioni (4.42), (4.43) e (4.44) e integrando si ottiene:

$$\frac{m_{cat}}{F_{CH_4,0}} = \int \frac{d\zeta_{CH_4}}{(-r'_{CH_4})} \quad (4.45)$$

ove $F_{CH_4,0}$ rappresenta la portata entrante di metano in mol/s. A questo punto combinando le equazioni (4.40) e (4.45) e svolgendo l'integrale si ottiene:

$$\tau' = \frac{m_{cat}}{F_{CH_4,0}} \cdot C_{CH_4,0} = \frac{1}{k' \cdot a^d} \cdot \ln\left(\frac{C_{CH_4,0}}{C_{CH_4}}\right) \quad (4.46)$$

A questo punto integrando l'equazione (4.39) si ottiene la seguente equazione:

$$a = [1 - (1 - d) \cdot (k_d \cdot t)]^{\frac{1}{1-d}} \quad (4.47)$$

Combinando le equazioni (4.46) e (4.47) e riarrangiando la formula, si ottiene:

$$(k' \cdot \tau')^{1-d} - (k' \cdot \tau')^{1-d} \cdot (1 - d) \cdot k_d \cdot t = \ln\left(\frac{C_{CH_4,0}}{C_{CH_4}}\right)^{1-d} \quad (4.48)$$

Infine plottando il secondo membro dell'equazione (4.48) in funzione del tempo si ottengono **Figura 4.18** e **Figura 4.19**.

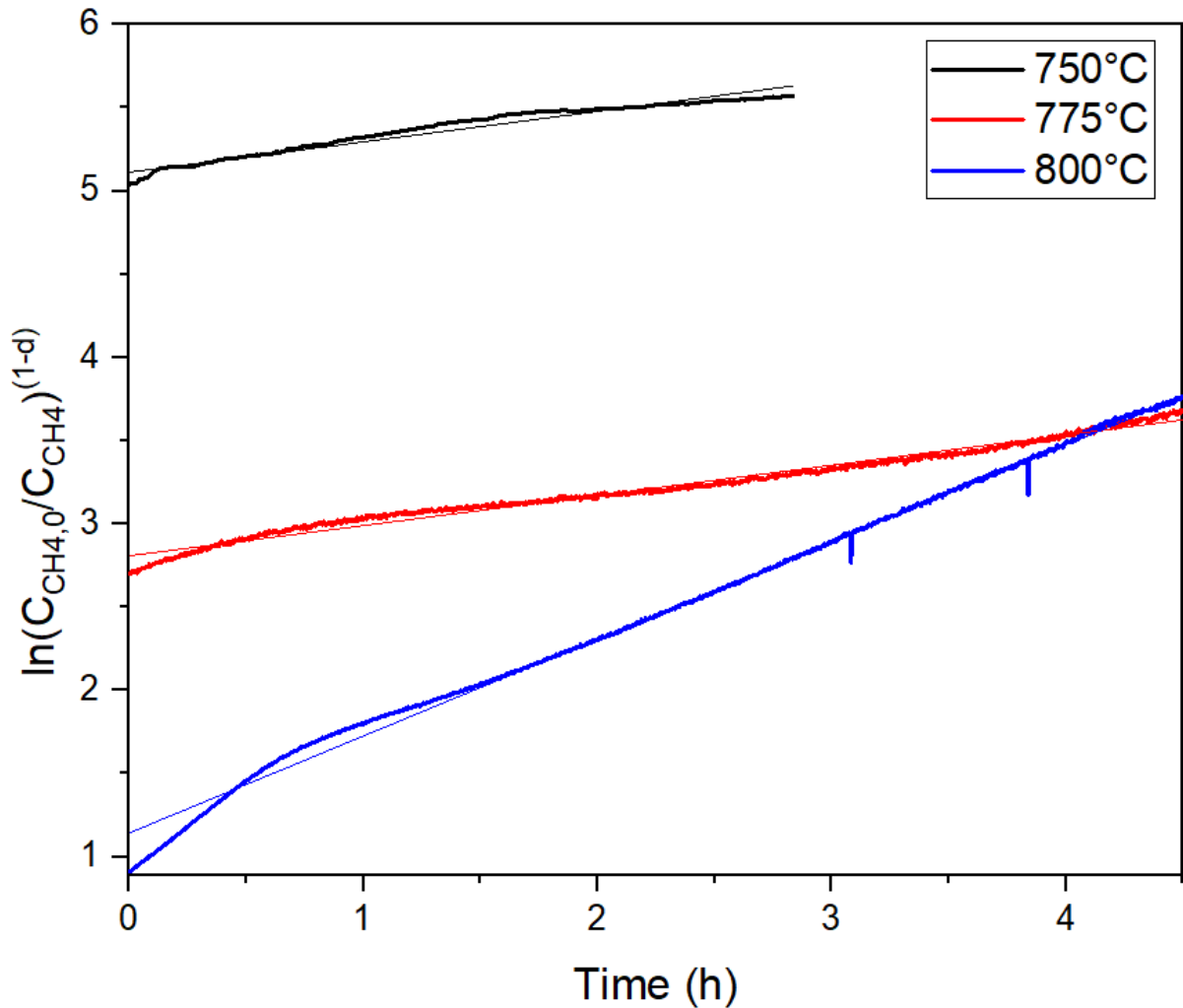


Figura 4.18: Fitting lineare (per le tre temperature campione) delle curve $\ln(C_{CH_4,0}/C_{CH_4})^{(1-d)}$ vs t a partire dalle quali è possibile ricavare l'ordine di disattivazione del catalizzatore Fe40Al60 – SCS.

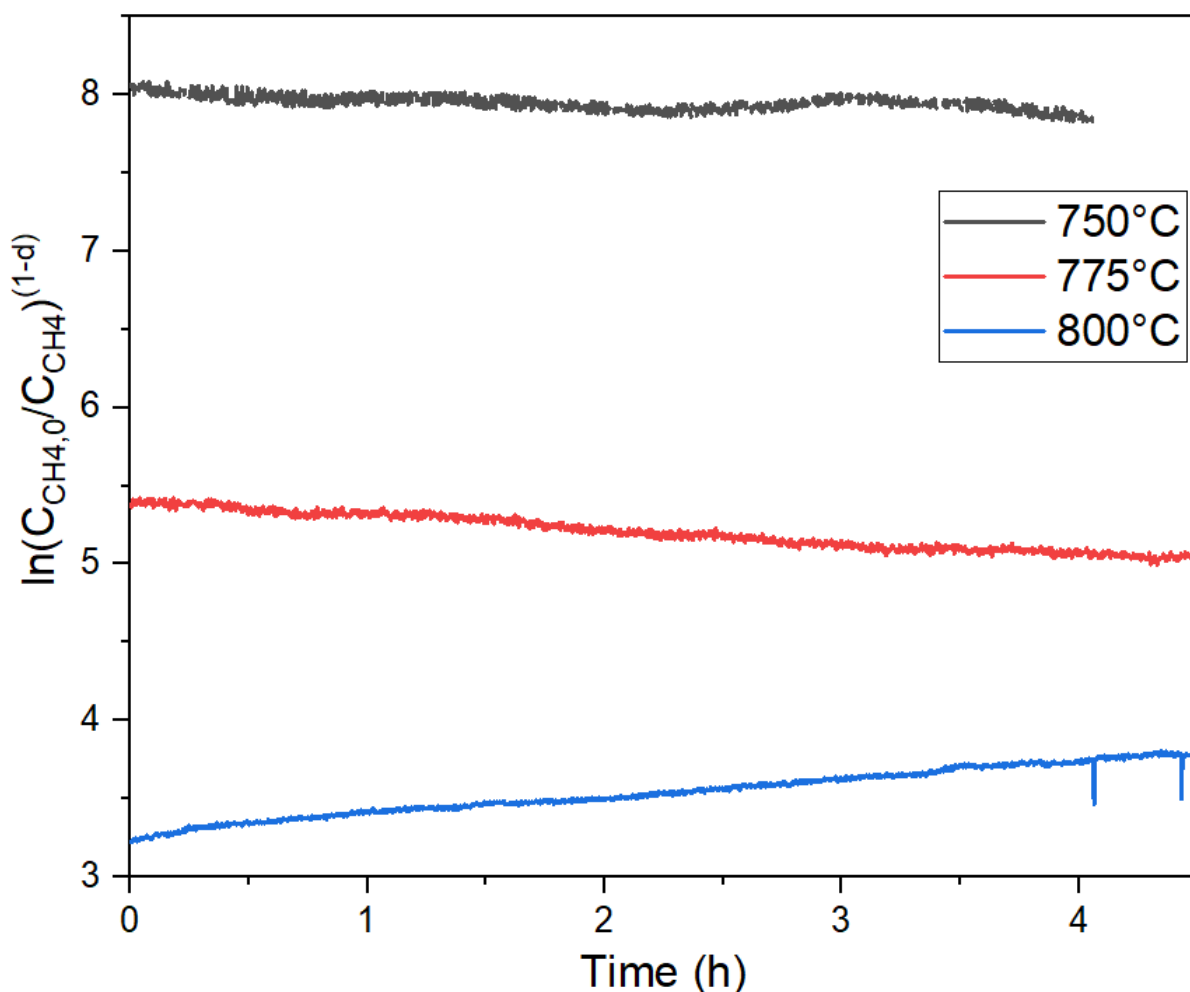


Figura 4.19: Fitting lineare (per le tre temperature campione) delle curve $\ln(C_{\text{CH}_4,0}/C_{\text{CH}_4})^{(1-d)}$ vs t a partire dalle quali è possibile ricavare l'ordine di disattivazione del catalizzatore Fe40Al60 – WI.

Si varia progressivamente il valore dell'ordine di disattivazione d della reazione sino a quando le curve assumono un andamento pseudo lineare. In questo modo dall'intercetta della curva è possibile ricavare il primo termine a primo membro dell'equazione (4.48) e, noti k' , τ' e la pendenza della retta di fitting, è possibile ricavare la costante cinetica di disattivazione del catalizzatore a quella temperatura. A tal fine sono state condotte tre differenti prove TOS (per ogni tipologia di catalizzatore), ciascuna ad una fissata temperatura (750, 775, 800 °C). La parte iniziale del test catalitico è caratterizzata dall'assestamento del catalizzatore prima del raggiungimento dello stazionario, motivo per il quale si è plottata esclusivamente le sezioni di curva che hanno raggiunto lo stazionario.

A questo punto, a partire dai valori di k_d ricavati precedentemente è possibile ottenere i parametri cinetici associati alla disattivazione (**Figura 4.20**). La procedura da seguire è la medesima presentata in occasione della cinetica di reazione: si plotta l'inverso della temperatura in funzione del logaritmo della costante cinetica di disattivazione, secondo l'equazione (4.29).

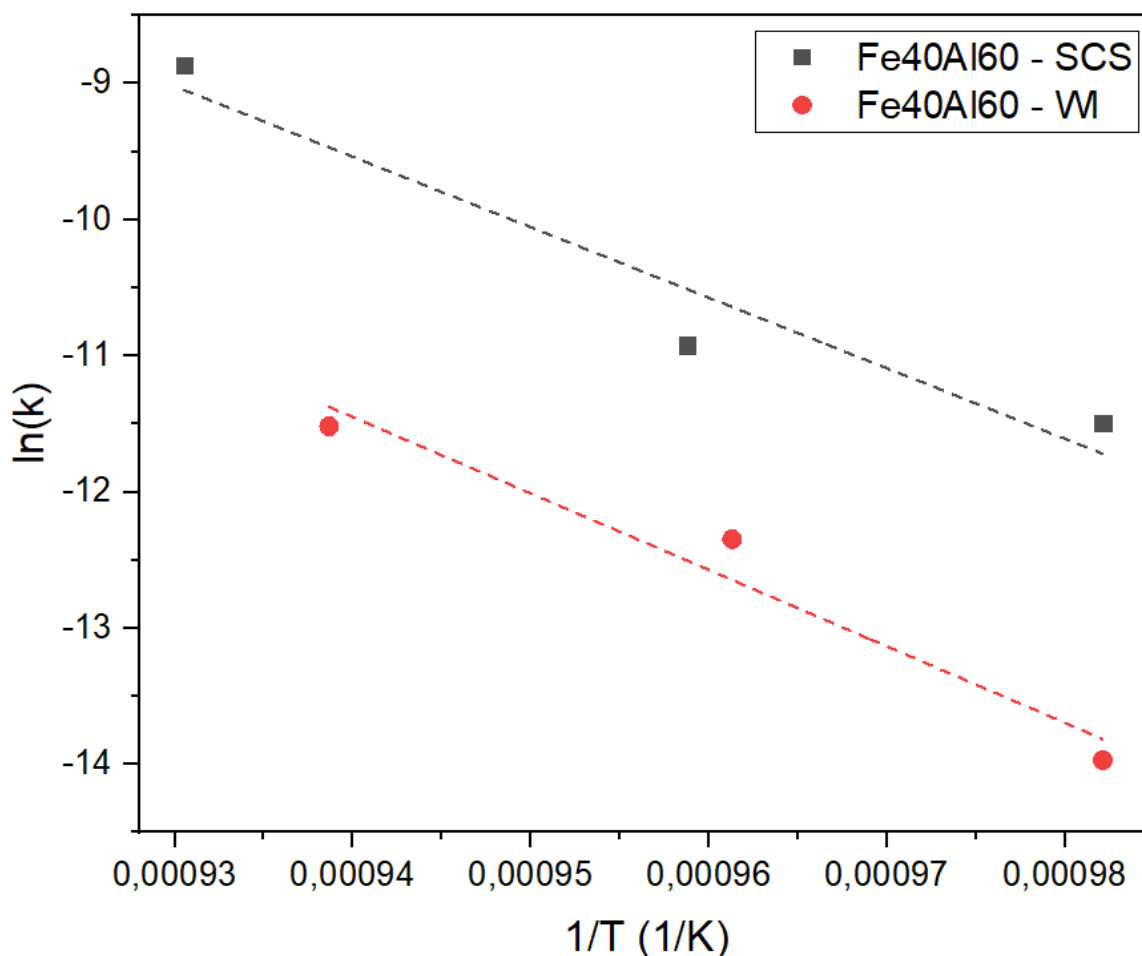


Figura 4.20: Diagramma di Arrhenius del $\ln(k_d)$ vs $1/T$ per i catalizzatori Fe40Al60 – SCS e Fe40Al60 – WI per la cinetica di disattivazione.

Di seguito (**Tabella 4.12**) sono indicati i parametri cinetici ottenuti a partire dalla rielaborazione delle caratteristiche delle rette conseguite mediante Arrhenius.

Tabella 4.12: Parametri cinetici di disattivazione ricavati da intercetta e pendenza delle rette di Arrhenius per i catalizzatori Fe40Al60 – SCS e Fe40Al60 – WI.

	Energia di attivazione, E_{att} (kJ/mol)	Fattore pre-esponenziale, $k_{\infty} ((\text{mol}/\text{m}^3)^{1-n} \cdot \text{s})$	R^2
Fe40Al60 – WI	466	$8,79 \cdot 10^{17}$	0,96
Fe40Al60 – SCS	430	$9,76 \cdot 10^{16}$	0,93

Un'energia di attivazione (alla disattivazione) maggiore indica un campione maggiormente influenzato dalla temperatura. Questo aspetto è esemplificato dal comportamento del catalizzatore Fe40Al60 – SCS il quale, nelle prove TOS a temperature più elevate, si disattiva più velocemente rispetto all'altro campione. Al contempo, energie di attivazione (alla disattivazione) inferiori denotano una minore influenza della temperatura (il catalizzatore Fe40Al60 – WI conserva una buona attività anche a temperature superiori). Tale parametro pertanto indica la quantità di energia necessaria alla perdita del sito attivo. Si sottolinea come i parametri cinetici associati alla disattivazione non presentino un vero e

proprio senso fisico, tuttavia sono utilizzati in ambito di progettazione dei reattori al fine di conoscere il tempo necessario alla disattivazione e successiva rigenerazione dei catalizzatori.

4.5 Test catalitici di pirolisi del metano

Tutti i test catalitici di pirolisi del metano condotti sulle diverse tipologie di catalizzatore sono preceduti da una fase di pretrattamento con lo scopo di attivare il catalizzatore. Come già accennato nel paragrafo 3.3.1, la specie attiva capace di catalizzare la reazione di pirolisi è il ferro metallico (Fe^+) il quale è prodotto mediante riduzione dell'ossido ferrico di cui è costituito il catalizzatore. La fase di pretrattamento è condotta mediante flusso di idrogeno (5%) in azoto alla portata di 120 ml/min e alla temperatura di 900°C. Diverse prove a varie temperature sono state condotte al fine di valutare la temperatura idonea al corretto pretrattamento del catalizzatore. Tale temperatura garantisce un intervallo di tempo inferiore (necessario alla completa riduzione) al contempo riducendo al contempo il fenomeno di sintering tipico di temperature più elevate. Di seguito (**Figura 4.21**) sono indicate le curve di consumo di idrogeno tipiche della fase di pretrattamento dei due catalizzatori.

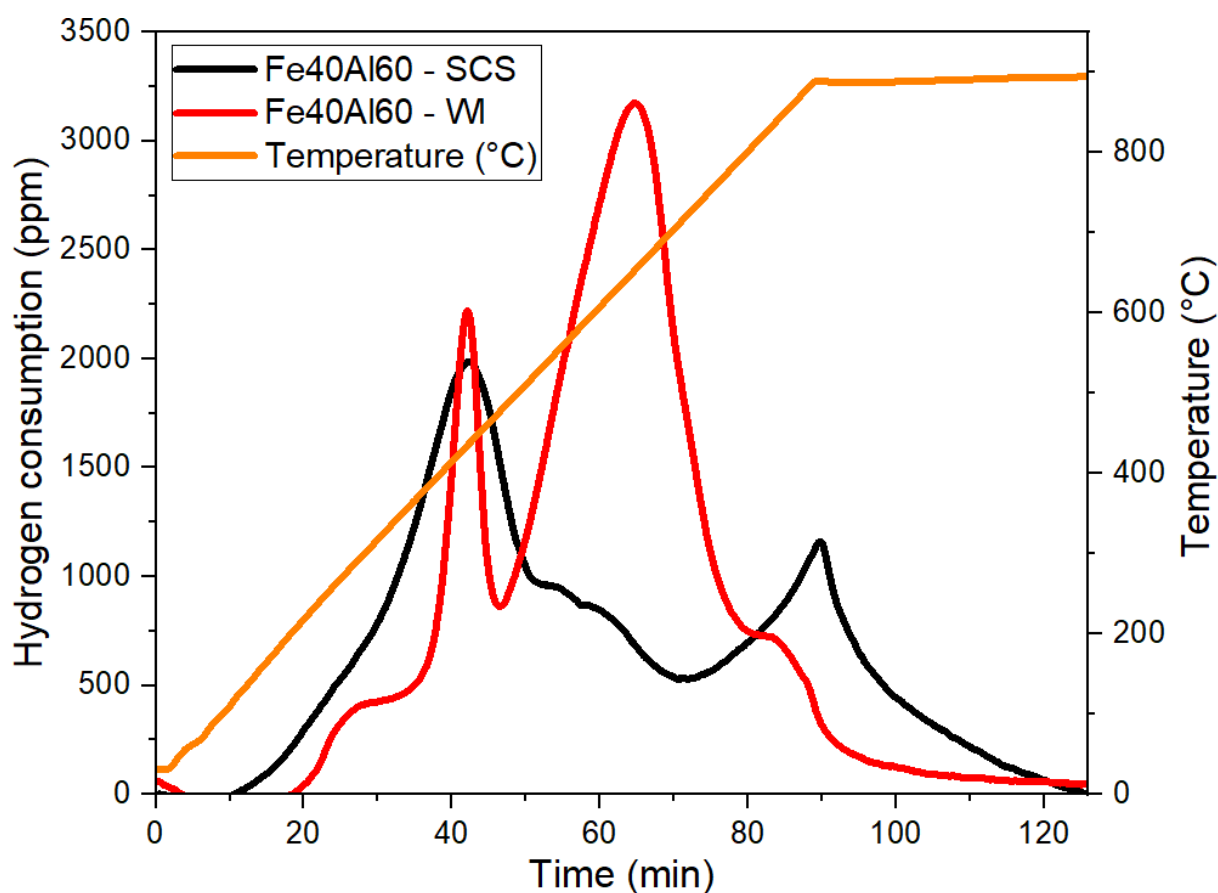


Figura 4.21: Tipiche curve di consumo di idrogeno per i due catalizzatori testati durante la fase di pretrattamento.

Si osserva come il profilo di consumo di idrogeno sia, ovviamente, molto simile ai profili ricavati nell'ambito della caratterizzazione TPR condotta al fine di valutare la riducibilità dei catalizzatori. Di seguito sono rappresentate le curve TPR di consumo di idrogeno in funzione del tempo (**Figura 4.22**). L'andamento della curva di consumo per il catalizzatore Fe40Al60 – WI è molto simile a quello osservato in **Figura 4.21**, con il secondo picco generato da un maggior numero di picchi convoluti. Per ciò che concerne la curva relativa al campione

Fe40Al60 – SCS, questa presenta alcune differenze dettate dalle condizioni operative associate allo strumento utilizzato per condurre l'analisi.

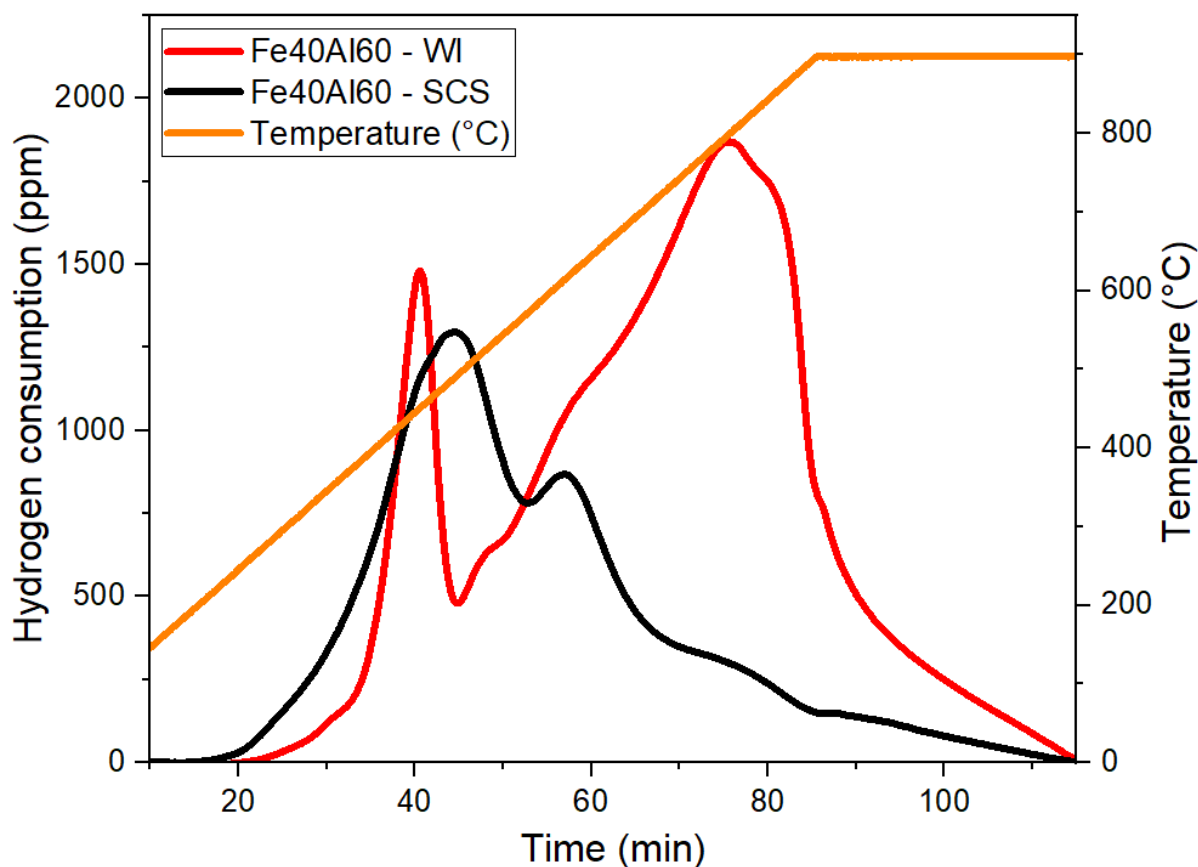


Figura 4.22: Curve TPR di consumo di idrogeno in funzione del tempo per le tipologie di catalizzatore Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS.

Il reattore contenente il catalizzatore fresco (50 mg di catalizzatore, 150 mg di silice amorfa) è stato introdotto all'interno di un forno, impostando una rampa di 10 °C/min sino alla temperatura di 900°C. Picchi di riduzione a diverse temperature si osservano (**Figura 4.21**) per entrambi i catalizzatori secondo i meccanismi descritti nel paragrafo 4.1.4. Entrambi i catalizzatori condividono un picco di riduzione (con intensità diverse) a circa 500 °C. Mentre il catalizzatore Fe40Al60 – WI completa la riduzione prima del raggiungimento dei 900 °C, il Fe40Al60 – SCS esibisce un picco al raggiungimento di tale temperatura. La fase di pretrattamento si conclude alla “chiusura” della curva di riduzione, indicativo della completa riduzione del catalizzatore e della formazione della specie attiva capace di catalizzare la reazione di pirolisi.

La fase di pretrattamento è sempre seguita da quella di pirolisi termocatalitica del metano. Prove *time on stream* sono condotte al fine di valutare l'andamento dell'attività nel tempo del catalizzatore. 50 mg di catalizzatore e 150 mg di silice sono utilizzati per la formazione del letto catalitico nell'ambito della pirolisi. L'utilizzo di un materiale inerte come la silice è dettato da scelte reattoristiche. La dispersione del catalizzatore sul letto di silice ritarda il *clogging* del reattore, causato dalla produzione del carbonio. La quantità di carbonio prodotto dopo diverse ore di test è tale da ostruire il passaggio del gas in ingresso, aumentando notevolmente le perdite di carico. Questo fenomeno causa possibili perdite sulla linea di ingresso legate all'eccessivo aumento di pressione a monte del reattore incrementando così il tempo di permanenza del gas all'interno del reattore e determinando un apparente aumento della conversione del metano. La

presenza della silice migliora la porosità del letto ritardando notevolmente tale fenomeno e garantendo una maggiore dispersione termica evitando la formazione di *hotspot* (anche in previsione di una successiva prova di ossidazione del carbonio prodotto).

Tutte le prove TOS sono state condotte flussando una corrente di metano (0,40%) in azoto a 120 ml/min. Le prove sono state condotte alle temperature di 750 – 775 - 800 °C al fine di valutare le prestazioni dei catalizzatori all'aumentare della temperatura. Di seguito sono presentati i grafici con l'andamento delle concentrazioni di metano in funzione del tempo per ciascuna tipologia di catalizzatore testato alle tre temperature precedentemente citate (**Figura 4.23**, **Figura 4.24**).

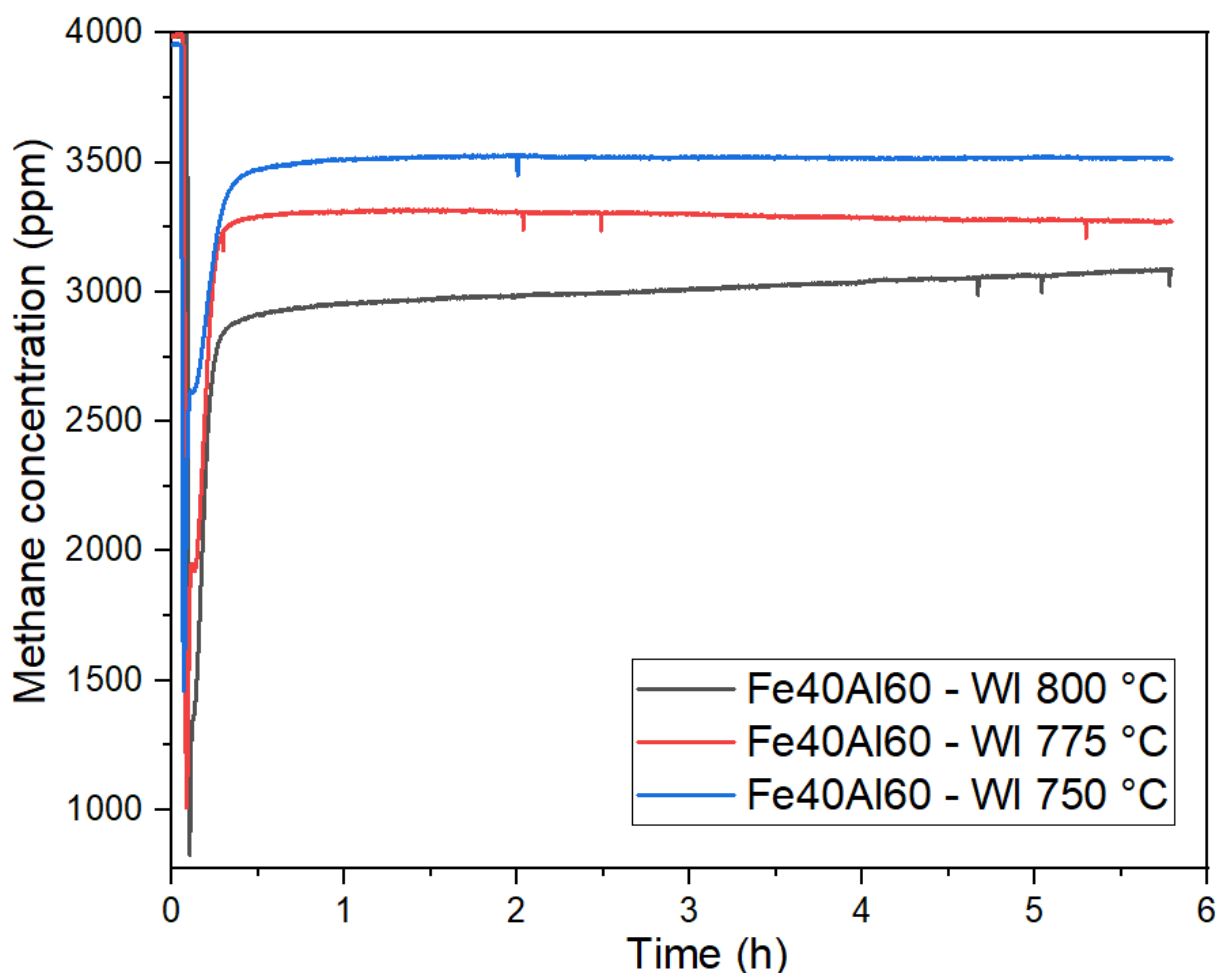


Figura 4.23: Curve di concentrazione del metano in funzione del tempo per il catalizzatore Fe40Al60 – WI testato alle temperature di 750 – 775 - 800 °C (prove TOS).

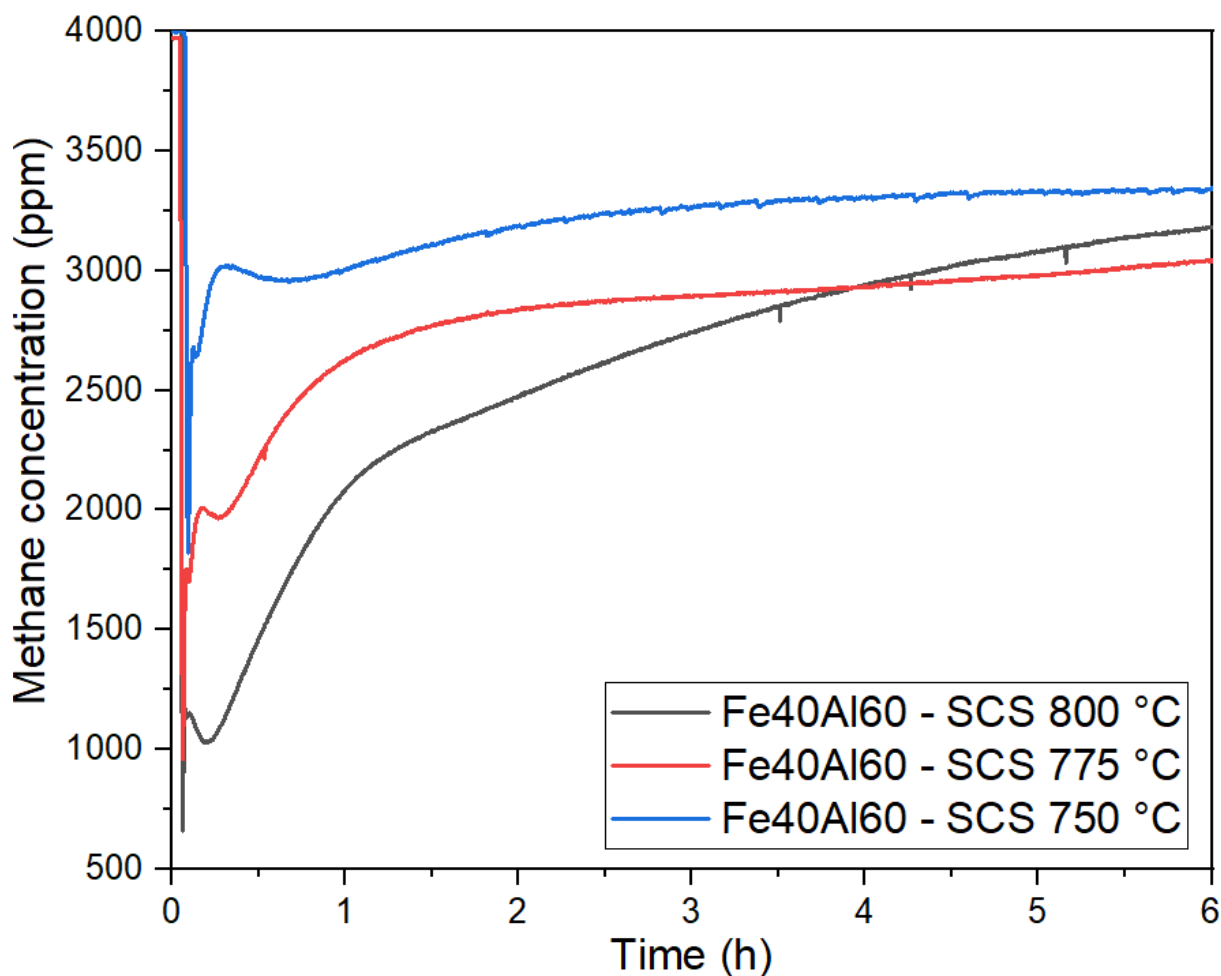


Figura 4.24: Curve di concentrazione del metano in funzione del tempo per il catalizzatore Fe40Al60 – SCS testato alle temperature di 750 – 775 - 800 °C (prove TOS).

Entrambi i grafici presentano un tratto iniziale nel quale la concentrazione scende rapidamente sino ad un certo valore per poi risalire ed assestarsi allo stazionario. Tale decremento è dettato da due fenomeni che avvengono contestualmente. Il primo aspetto da tenere in considerazione è il fatto che il catalizzatore ha appena subito un pretrattamento con idrogeno, pertanto è scevro di qualsiasi prodotto che possa ricoprire i siti attivi. Questi sono liberi e il contestuale inizio del processo di pirolisi ne determina una fase di veloce disattivazione prima del raggiungimento di uno stazionario. Il secondo fenomeno da tenere in considerazione è la presenza di idrogeno all'interno del reattore in seguito al pretrattamento. Comportandosi come un flusso a pistone, la portata di metano “spinge” l'idrogeno presente verso gli analizzatori, pertanto la concentrazione di metano osservabile inizialmente è data dalla contestuale presenza di idrogeno precedentemente flussato. In una fase iniziale pertanto questi due fenomeni concorrono alla brusca riduzione della concentrazione di metano. Pochi minuti sono sufficienti all'estinzione di tale fase ed al raggiungimento di uno stazionario.

Di seguito sono presentate le curve di conversione del metano per i due catalizzatori testati alle temperature di 750 – 775 – 800 °C (**Figura 4.25**, **Figura 4.26**). Ciascuna prova di pirolisi termocatalitica è stata condotta per circa 6 ore a temperatura fissata.

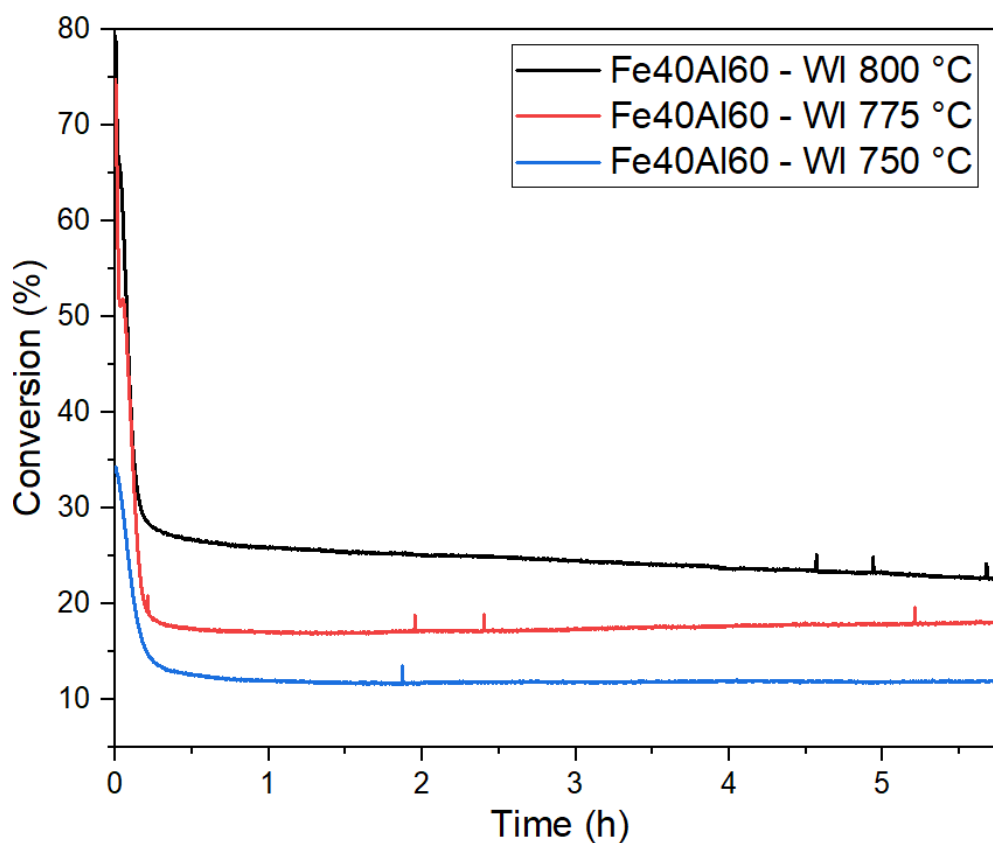


Figura 4.25: Curve di conversione del metano per il catalizzatore Fe40Al60 – WI testato alle tre temperature 750 -775 - 800 °C (prove TOS).

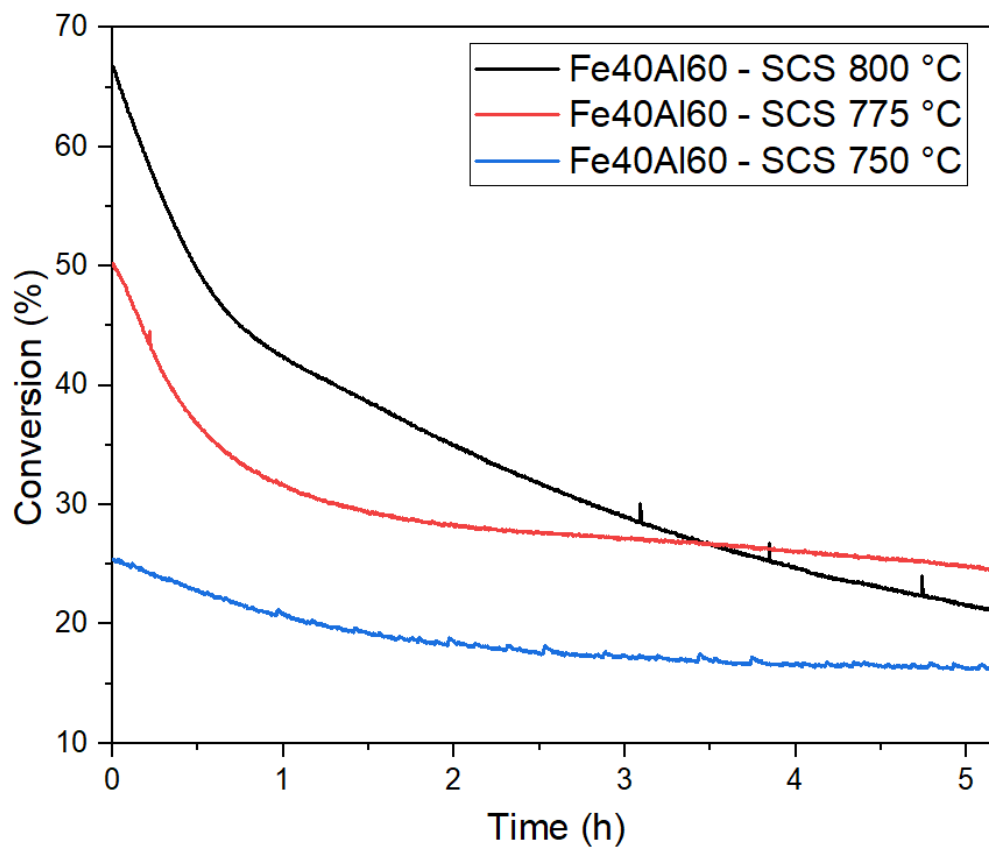


Figura 4.26: Curve di conversione del metano per il catalizzatore Fe40Al60 – SCS testato alle tre temperature 750 -775 - 800 °C (prove TOS).

La fase iniziale di rapida decrescita della conversione, osservabile per entrambi i catalizzatori a tutte le temperature è dovuta ai due fenomeni esposti in precedenza. In particolare si osserva come, ovviamente, all'aumentare della temperatura aumenti la conversione della reazione. Per ciò che concerne la fase iniziale della reazione (primi 30 minuti), precedentemente citata, si nota come la depressione della conversione, a temperature più basse, sia inferiore. Da **Figura 4.23** e **Figura 4.24** è evidente come il dislivello di concentrazione che si osserva tra l'istante iniziale in cui il flusso di metano entra nel reattore e l'istante in cui la concentrazione raggiunge lo stazionario sia sempre più grande all'aumentare della temperatura. Questo significa che a basse temperature, nell'istante iniziale, predomina l'effetto di miscelazione con l'idrogeno ancora presente dalla fase di pretrattamento; a temperature superiori predomina l'effetto di disattivazione del catalizzatore appena sottoposto a trattamento riducente.

Dall'analisi delle curve di conversione dei due catalizzatori si osserva inoltre come, a parità di temperatura, il catalizzatore Fe40Al60 – SCS sia caratterizzato da una maggiore attività rispetto al catalizzatore Fe40Al60 – WI. Al contempo il catalizzatore ottenuto per impregnazione presenta maggiore stabilità rispetto alla controparte ottenuta per combustione da soluzione. Ciò significa che il catalizzatore SCS sarà caratterizzato da una disattivazione più veloce nel tempo rispetto al catalizzatore WI, dovuta ad una maggiore deposizione di carbonio sulla superficie del catalizzatore stesso. Tali considerazioni a parità di temperatura, considerando quindi effetti di *sintering* simili per entrambi i catalizzatori. In particolare si osserva come alla temperatura di 800°C, ove si ha la maggiore conversione per entrambi i catalizzatori, si abbia, al termine delle 6 ore, ancora una conversione di circa il 24% per il Fe40Al60 – WI mentre l'altro catalizzatore giunge alla conversione di circa il 20%. Nell'ipotesi di proseguire idealmente la prova oltre le 6 ore, il catalizzatore Fe40Al60 – SCS andrà a disattivarsi totalmente in un intervallo di tempo minore. Questo fenomeno è meno visibile andando a valutare le curve relative alle temperature 775-750 °C ove il catalizzatore SCS presenta una maggiore stabilità. Studi successivi possono essere compiuti al fine di valutare se la quantità totale di idrogeno prodotto oltre le 6 ore di reazione sia superiore sulla base della temperatura impostata.

Di seguito (**Figura 4.27**, **Figura 4.28**) sono indicate le curve di concentrazione dell'idrogeno prodotto dalle due tipologie di catalizzatore per ciascuna prova a diversa temperatura (750 – 775 – 800 °C). Nella fase iniziale di produzione di idrogeno si osserva un picco di idrogeno ed un successivo calo più o meno repentino. Tale picco di concentrazione, come descritto in precedenza per le curve del metano, è determinato dall'effetto concomitante dei due fenomeni di miscelazione con l'idrogeno (ancora presente nel reattore in seguito al pretrattamento) e dell'iniziale elevata attività del catalizzatore appena pre-ridotto.

In tabella è riportato il calcolo dell'idrogeno totale prodotto nell'arco di 6 ore di prova per entrambi i catalizzatori testati alle tre diverse temperature (**Tabella 4.13**).

Tabella 4.13: Idrogeno prodotto durante le prove TOS dai catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS alle temperature 750 – 775 – 800 °C.

	H ₂ prodotto con prova TOS a 800°C	H ₂ prodotto con prova TOS a 775°C	H ₂ prodotto con prova TOS a 750°C
	(mol)	(mol)	(mol)
Fe40Al60 – WI	0,00180	0,00130	0,00087
Fe40Al60 – SCS	0,00252	0,00218	0,00148

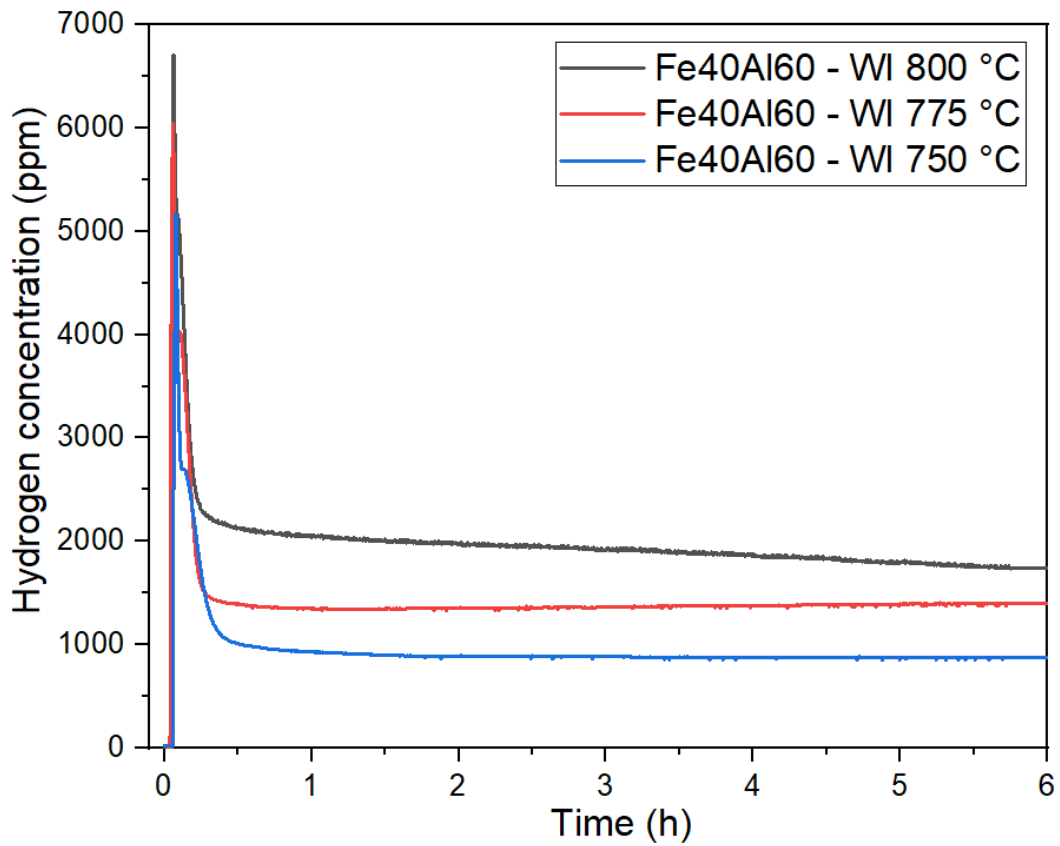


Figura 4.27: Curve di concentrazione dell'idrogeno prodotto in funzione del tempo per il catalizzatore Fe40Al60 – WI testato alle temperature di 750 – 775 - 800 °C (prove TOS).

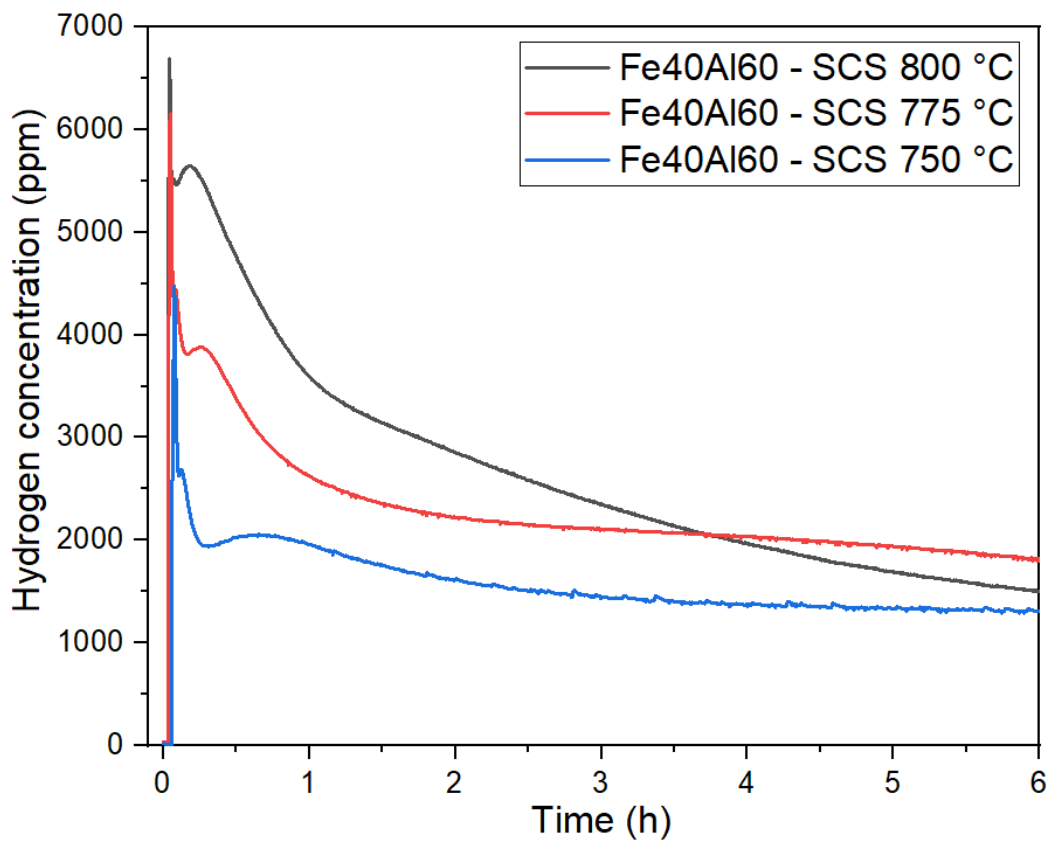


Figura 4.28: Curve di concentrazione dell'idrogeno prodotto in funzione del tempo per il catalizzatore Fe40Al60 – SCS testato alle temperature di 750 – 775 - 800 °C (prove TOS).

Successivamente si sono calcolate le selettività (quantità di idrogeno prodotto rispetto alla quantità di metano che ha preso parte alla reazione) e rese (quantità di idrogeno ottenuto rispetto alla quantità di metano introdotta nel reattore) del processo di pirolisi. Di seguito (**Tabella 4.14**) è indicata la tabella con i valori di selettività globale (media delle 6 ore di test TOS) di entrambi i catalizzatori testati alle tre temperature prese in esame.

Tabella 4.14: Valori di selettività globali mediati nell'arco di 6 ore di test TOS ottenuti per i catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS testati alle temperature di 750 – 775 – 800 °C.

	Selettività, 800 °C	Selettività, 775 °C	Selettività, 750 °C
	(%)	(%)	(%)
Fe40Al60 – WI	98,7	98,6	91,7
Fe40Al60 – SCS	93,0	95,9	98,6

Di seguito sono indicate le curve di resa in funzione del tempo dei catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS testati alle temperature di 750 – 775 – 800 °C (**Figura 4.29**, **Figura 4.30**).

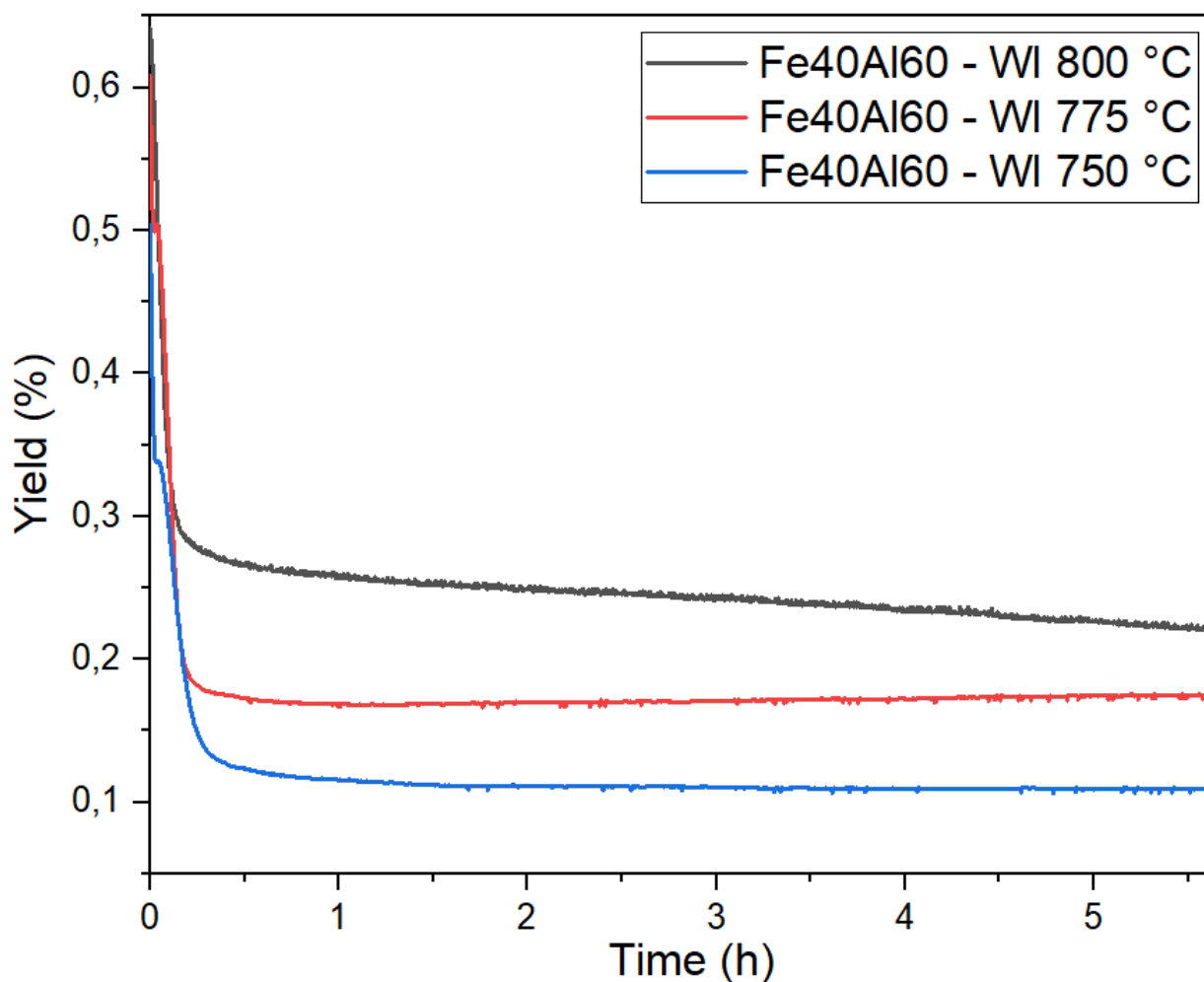


Figura 4.29: Andamento nel tempo della resa della reazione di pirolisi del metano per il catalizzatore Fe40Al60 – WI testato alle tre temperature 750 -775 - 800 °C (prove TOS).

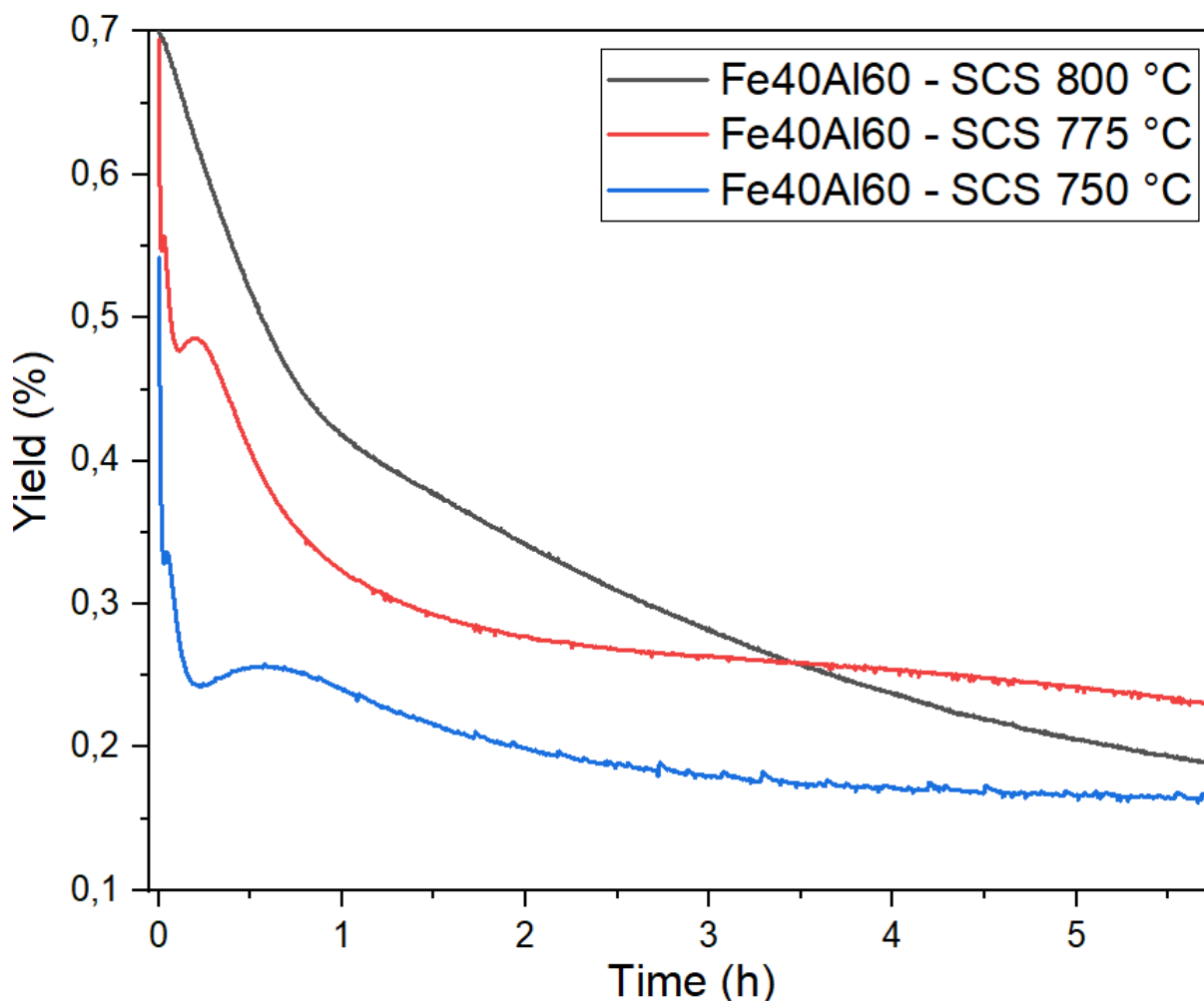


Figura 4.30: Andamento nel tempo della resa della reazione di pirolisi del metano per il catalizzatore Fe40Al60 – SCS testato alle tre temperature 750 -775 - 800 °C (prove TOS).

Infine si è calcolata la percentuale di carbonio teoricamente depositata sulla superficie del catalizzatore a partire dal metano (**Tabella 4.15**).

Tabella 4.15: Percentuale di carbonio teoricamente depositata sulla superficie dei catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS testati alle temperature di 750 – 775 – 800 °C a partire dal metano.

	Percentuale carbonio, 800 °C	Percentuale carbonio, 775 °C	Percentuale carbonio, 750 °C
	(%)	(%)	(%)
Fe40Al60 – WI	56	44	36
Fe40Al60 – SCS	62	61	49

La grafite teoricamente depositata sulla superficie del catalizzatore è ottenuta come differenza tra metano reagito e CO prodotto. Tale calcolo è stato effettuato allo scopo di valutare la percentuale di metano che si converte a grafite e a CO. La produzione di monossido di carbonio è dovuta all'ingresso di aria in corrispondenza dei raccordi della linea. L'ingresso di ossigeno in difetto stechiometrico e le elevate temperature determinano la combustione di una parte del carbonio grafítico e la produzione di monossido. Studi successivi dovranno essere

compiuti al fine di ridurre al minimo gli ingressi di aria e, contestualmente, la produzione di gas combustibili.

4.6 Test di ossidazione del carbonio

Test di ossidazione del carbonio (TPC) sono condotti al fine di valutare la quantità di carbonio effettivamente deposita sulla superficie del catalizzatore al termine della prova di pirolisi. La TPC (*Temperature Programmed Combustion*) è stata effettuata su campioni esausti precedentemente soggetti a prove *time on stream*. Tali prove di ossidazione sono condotte flussando una corrente di 140 ml/min di ossigeno (5%) in azoto, aumentando progressivamente la temperatura del reattore con una rampa di 10 °C/min sino alla completa ossidazione del solido carbonioso. Lavorando in eccesso di ossigeno, l'unico prodotto del processo di ossidazione è rappresentato dalla CO₂: la quantità di anidride carbonica emessa al termine del test sarà pari alla quantità di carbonio depositato sulla superficie del catalizzatore al termine del processo di pirolisi. Si è inoltre verificata l'assenza di CO nella corrente uscente, fenomeno legato all'eccesso di ossigeno in ingresso.

Di seguito è presentata una curva tipica di ossidazione del prodotto carbonioso. La curva esprime la concentrazione di CO₂ emessa in funzione della temperatura per una campione esausto di Fe₄₀Al₆₀ – SCS precedentemente testato a 800 °C mediante prova TOS (**Figura 4.31**).

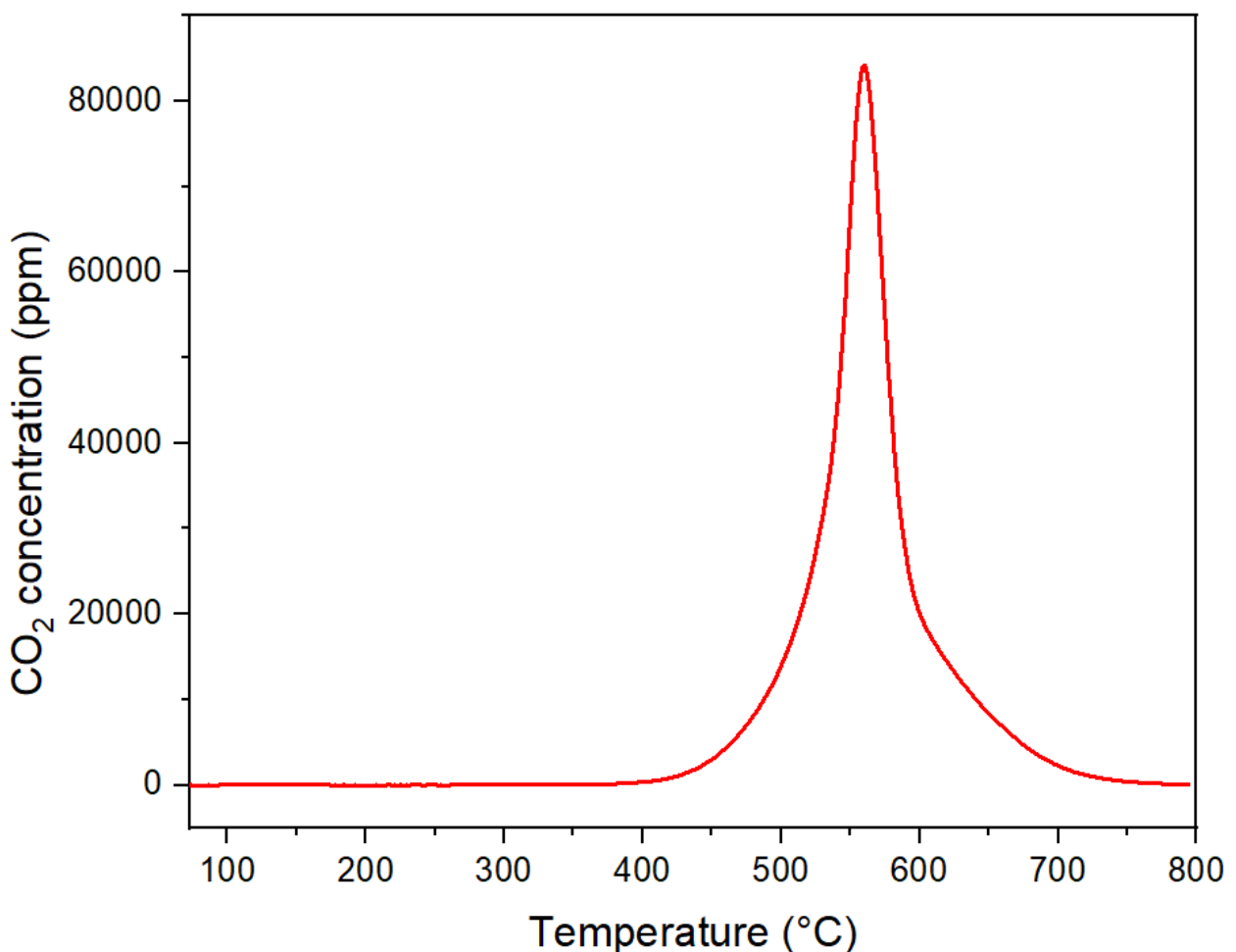


Figura 4.31: Curva di ossidazione del prodotto carbonioso adeso sulla superficie di un catalizzatore Fe₄₀Al₆₀ – SCS precedentemente testato a 800 °C mediante prova TOS.

Il significato delle prove TPC è concettualmente il medesimo delle prove TPR utilizzate per valutare la riducibilità di un campione. Mediante test di ossidazione si osservano i picchi di combustione del solido carbonioso adeso sulla superficie del catalizzatore e a quale temperatura corrispondono tali picchi. La forma della curva dipende dalle specie carboniose presenti sulla superficie ma anche dalla composizione della corrente ossidante in ingresso. Inoltre l'area sottesa dalla curva è direttamente correlata alla quantità di carbonio presente nel reattore. Nel caso in esame si osserva un unico picco di combustione in corrispondenza della temperatura di 560 °C. È sufficiente il raggiungimento della temperatura di 750 °C dall'inizio del riscaldamento per ottenere la completa combustione del carbonio presente sul campione.

Mediante test TPC è possibile inoltre confrontare la quantità di carbonio effettivamente depositato sulla superficie del catalizzatore con la quantità di carbonio teoricamente prodotto; questa quantità può essere calcolata sulla base del metano reagito dalla prova di pirolisi effettuata precedentemente sullo stesso. A titolo di esempio tale confronto è stato effettuato su due campioni Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS soggetti a pirolisi a 800°C per 6 ore (TOS) e successivamente sottoposti a test di ossidazione del prodotto carbonioso (**Tabella 4.16**).

Tabella 4.16: Confronto tra la quantità di carbonio teorico calcolato sulla base del metano consumato e CO prodotto durante la pirolisi e la quantità di carbonio effettivamente presente su un campione Fe40Al60 – SCS precedentemente soggetto a pirolisi a 800°C per 6 ore (TOS).

	Carbonio teorico (TOS)	Carbonio effettivo (TPC)
	(mg)	(mg)
Fe40Al60 – WI	11,1	11,2
Fe40Al60 – SCS	18,1	19,4

Dall'analisi della tabella è possibile osservare come i valori di carbonio teorica (calcolato sulla base del metano reagito e CO prodotto) e di carbonio effettivo (calcolato mediante prova TPC) siano in accordo. In particolare si osserva un maggiore scostamento tra i due valori nel caso del catalizzatore Fe40Al60 – SCS. Un'ipotesi è stata avanzata e riguarda l'eventuale presenza di carbonio dovuto alla glicina incombusta in fase di sintesi del campione. Studi successivi dovranno essere condotti al fine di valutare la minima presenza di carbonio nel catalizzatore ottenuto per combustione da soluzione.

Una ulteriore prova *time on stream* è stata condotta su un campione Fe40Al60 – WI precedentemente testato a 800 °C e in seguito sottoposto ad ossidazione del carbonio. Tale test è stato effettuato allo scopo di valutare l'attività del catalizzatore in seguito ad un processo di rigenerazione. La prova è stata condotta con modalità analoghe alle precedenti: il campione rigenerato è stato preridotto con una corrente di idrogeno (5%) in azoto a 900 °C e successivamente sottoposto a pirolisi termocatalitica del metano a 800 °C. Di seguito è presentato l'andamento della conversione del catalizzatore testato “fresco” e post-rigenerazione (**Figura 4.32**). Si osserva in particolare come l'andamento delle due curve di conversione sia analogo. La curva relativa al campione fresco presenta una maggiore stabilità rispetto alla curva relativa al campione rigenerato. Quest'ultima infatti nel tempo tende a conversioni inferiori, segno che la stabilità del catalizzatore rigenerato è inferiore rispetto alla stabilità del catalizzatore “fresco”. Tuttavia l'attività del catalizzatore post-rigenerazione è conservata.

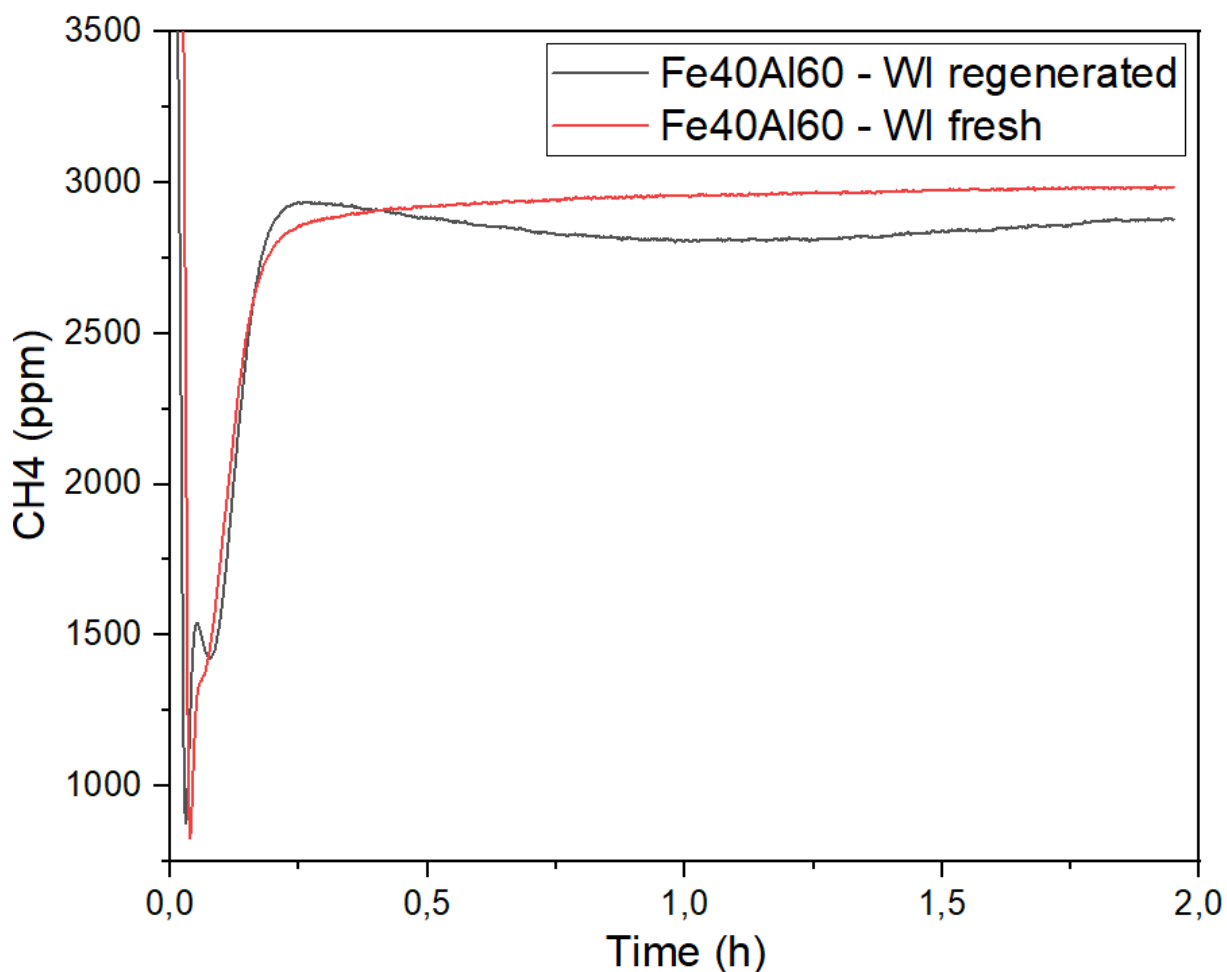


Figura 4.32: Confronto delle curve di conversione del catalizzatore Fe40Al60 – WI testato “fresco” a 800 °C e testato in seguito al processo di rigenerazione alla medesima temperatura.

Si è inoltre confrontata la quantità di idrogeno ottenuta a parità di tempo di reazione delle due prove e la percentuale di carbonio teoricamente depositata sulla superficie del catalizzatore (Tabella 4.17).

Tabella 4.17: Confronto valori di idrogeno prodotto e percentuale di carbonio teoricamente depositata sulla superficie del catalizzatore Fe40Al60 – WI testato a 800 °C fresco e rigenerato.

	Idrogeno Prodotto	Percentuale carbonio
	(mmol)	(%)
Fe40Al60 – WI (fresco)	1,21	56
Fe40Al60 – WI (rigenerato)	1,34	50

L'idrogeno prodotto dal catalizzatore rigenerato nell'arco delle 2 ore di test è leggermente superiore rispetto a quello prodotto dal catalizzatore fresco. Nell'eventualità in cui la prova fosse stata condotta per un tempo maggiore si sarebbe osservata una inversione di tendenza ed una maggiore produzione di idrogeno da parte del catalizzatore fresco per via di una maggiore stabilità. Per ciò che concerne la percentuale di carbonio teoricamente depositato sulla superficie del catalizzatore, si nota come il catalizzatore rigenerato deposita una minore quantità di carbonio rispetto al corrispettivo catalizzatore fresco.

5. Metodologie di separazione

La separazione del prodotto carbonioso dalla struttura catalitica è di fondamentale importanza al fine di garantire la rigenerazione della stessa. La pirolisi termocatalitica del metano presenta come prodotto di secondaria importanza il carbonio, la cui deposizione determina la disattivazione del catalizzatore per *coking*. In una prima fase di studio è necessario valutare la separazione del carbonio allo scopo di rigenerare il catalizzatore, consentendo di avere conversioni adeguate nei test di pirolisi successivi. Nuovi studi dovranno essere condotti sul recupero del prodotto carbonioso il quale, per via della sua struttura ordinata (nanotubi), può avere un certo valore commerciale. La fattibilità economica del processo di pirolisi infatti dipende dall'appetibilità che esso può avere sul mercato. I volumi di produzione attuali di carbonio sono:

- 8,1 – 9,4 milioni di tonnellate di *carbon black*;
- 1,9 milioni di tonnellate di carboni attivi;
- 500 milioni di tonnellate di carbone per uso metallurgico;
- 2500 tonnellate di nanotubi di carbonio.

I prezzi di tali prodotti carboniosi sono variabili e vanno dai 500-4000 €/tonnellata per il *carbon black* ai 380-400 €/kg per i nanotubi di carbonio ad uso industriale [39]. Se da un lato il carbonio prodotto dalla pirolisi presenta il vantaggio di non essere generato in forma gassosa (CO_2) e quindi non ha un impatto come gas clima alterante, d'altro canto i volumi di carbonio sono elevati e tali da richiedere un percorso di smaltimento o di commercializzazione. Quest'ultimo aspetto rappresenta la chiave di volta per la corretta riuscita economica del processo di pirolisi catalitica. Tuttavia gli attuali volumi di utilizzo del carbonio rappresentano il principale limite allo smaltimento del carbonio prodotto via pirolisi. È necessario pertanto percorrere nuove strade commerciali al fine di evitare una sovrapproduzione del carbonio. Nuovi ambiti di utilizzo possono essere dati dal settore metallurgico per la produzione di acciai, dal settore edile per la produzione di nanofibre ad uso infrastrutturale e dal settore elettrochimico per produzione di elettrodi per celle a combustibile. La separazione del carbonio dal catalizzatore pertanto garantisce la rigenerazione dello stesso e al contempo permette di ottenere un prodotto che può avere una sua dignità commerciale. Si ricorda come tali separazioni non prevedano la combustione del prodotto carbonioso. Obiettivo del processo di pirolisi termocatalitica è la produzione di idrogeno CO_2 -free: una eventuale combustione del carbonio comporterebbe l'emissione di anidride carbonica, fenomeno che esula dalle finalità dell'elaborato

Nel presente lavoro di tesi sono state effettuate diverse separazioni per densità su vari catalizzatori esausti. Obiettivo del processo è la separazione del carbonio (con densità minore) dal catalizzatore in $Fe-Al_2O_3$ (con densità maggiore). Tale processo consta di due fasi: una prima fase di separazione "fisica" del carbonio (rottura dei legami con il catalizzatore) ed una seconda fase di allontanamento dello stesso mediante separazione per densità. Una prima prova di separazione è stata condotta su un catalizzatore $Fe_{40}Al_{60}$ – WI, precedentemente testato mediante TOS a 800 °C. Il campione esausto è stato sottoposto a trattamento meccanico con mortaio e pestello al fine di rimuovere per abrasione meccanica il carbonio depositato in superficie. Successivamente il campione è stato soggetto a separazione per densità utilizzando come solvente acqua deionizzata. Tale tecnica non ha avuto gli effetti sperati: analizzando tramite XRD i diffrattogrammi del solido in superficie e del solido depositato si osservano profili molto simili, simbolo che i due materiali presentano la medesima composizione.

Una seconda tecnica di separazione è stata condotta su un analogo catalizzatore Fe40Al60 – WI, precedentemente testato mediante TOS a 800 °C. Il campione esausto, immerso in acqua, è stato sottoposto a 2 ore di ultrasuoni alla frequenza di 59 kHz. Successivamente si è tentata una separazione per densità analoga alla precedente e con analoghi risultati. Diverse tecniche di separazione possono essere applicate al fine di rimuovere il prodotto carbonioso. Nuovi studi possono riguardare l'impiego di un sonotrodo ad alta frequenza al fine di rompere i legami tra carbonio e catalizzatore seguito da una separazione per densità condotta mediante centrifuga.

6. Conclusioni

L'attuale sfruttamento dei combustibili fossili ai fini energetici ha determinato l'emissione di ingenti quantità di gas serra, principali responsabili del cambiamento climatico. Fenomeni climatici sempre più frequenti, estremi e distruttivi si affiancano all'incremento delle temperature globali. È pertanto necessario avviare una fase di transizione energetica che permetta la sostituzione delle fonti di energia fossili con sistemi caratterizzati da una bassa impronta di carbonio. In tal senso l'idrogeno rappresenta uno dei vettori energetici più promettenti: il suo consumo è associato ad una bassa produzione di gas clima-impattanti e, a differenza delle fonti rinnovabili classiche, garantisce una fornitura energetica programmabile. Lo stato dell'arte dell'idrogeno tuttavia è rappresentato dal *reforming* catalitico di fonti fossili (gas naturale, petrolio, carbone), alla cui elevata produttività fanno da contraltare le ingenti emissioni di anidride carbonica. Tecnologia alternativa e meno impattante è l'elettrolisi dell'acqua accoppiata a fonti rinnovabili. Tale sistema tuttavia attualmente presenta costi elevati e basse capacità produttive. Una soluzione tecnologica promettente per la produzione di idrogeno è rappresentata dalla pirolisi termocatalitica del metano (TPM). Tale tecnica prevede la dissociazione della molecola di metano in idrogeno gassoso e carbonio elementare. La produzione di idrogeno mediante tale processo è esente da emissioni di gas clima-alteranti e presenta come unico prodotto secondario carbonio solido, il quale garantisce la fattibilità economica e competitività del processo stesso di pirolisi. Il presente elaborato si propone di analizzare la produzione di idrogeno mediante TPM condotta su catalizzatori Fe-Al₂O₃. In particolare si sono studiate le prestazioni di due catalizzatori a base di ossido di ferro (40% wt.) su supporto di allumina (60% wt.) ottenuti mediante tre differenti tecniche di sintesi quali *Wet-Impregnation* (WI), *Co-Precipitation* (CP) e *Solution Combustion Synthesis* (SCS). Diverse tecniche di caratterizzazione sono state utilizzate al fine di valutare la composizione e le proprietà strutturali, morfologiche e chimiche dei diversi campioni analizzati. Tali tecniche sono state condotte principalmente su catalizzatori Fe40Al60 – WI e Fe40Al60 – SCS poiché si è osservato come il catalizzatore ottenuto per co-precipitazione non presentasse alcuna attività nei confronti del processo di pirolisi.

Dalle analisi mediante metodologia BET si è rilevato come il catalizzatore Fe40Al60 – WI presenti un'area superficiale maggiore rispetto al catalizzatore ottenuto per soluzione da combustione. Lo studio dei diffrattogrammi XRD e degli spettri Raman dei due catalizzatori "freschi" evidenzia la presenza di ossido di ferro sotto forma di ematite. In particolare si osserva come il catalizzatore Fe40Al60 – SCS sia caratterizzato da una fase mista Fe-Al la quale, unita alle piccole dimensioni dei cristalliti, garantisce a questa tipologia di catalizzatore, prestazioni catalitiche differenti rispetto a quello ottenuto per impregnazione. Immagini FESEM dei due catalizzatori esausti sono state acquisite evidenziando la produzione di carbonio sotto forma di nanotubi. Tali immagini sono state ottenute anche per catalizzatori non testati, osservando una diversa morfologia superficiale dettata dalla diversa tecnica di sintesi adottata. Studi preliminari sulla metodologia di conduzione della reazione hanno richiesto una attenta ricerca bibliografica. Previa valutazione del diagramma di Francis, al fine di valutare le condizioni termodinamiche favorevoli alla decomposizione del metano, mediante calcoli termodinamici si è espressa la conversione all'equilibrio del metano in funzione della temperatura. Si è quindi osservato come, alla pressione parziale di metano utilizzata (0,004 bar) e a partire dalla temperatura di 800 °C, sia teoricamente possibile raggiungere una conversione completa escludendo pertanto un limite termodinamico al processo. Per ciò che concerne l'ambito cinetico, test TPM sono stati condotti al fine di determinare l'ordine di reazione del processo ed i relativi parametri cinetici. Considerazioni inerenti al mass transfer interno ed esterno sono state effettuate con l'obiettivo di escludere eventuali limitazioni che avrebbero inficiato il calcolo della cinetica intrinseca del

processo. Dallo studio sugli ordini di reazione si è osservato come gli ordini di reazione calcolati a 725 °C fossero inferiori a quelli calcolati a 775 °C. La motivazione è da ricercare nella diversa cinetica di adsorbimento del metano, sfavorita ad alte temperature e che, pertanto, restituisce un ordine di reazione più simile a quello intrinseco. Per ciò che concerne i parametri cinetici, questi sono stati ottenuti con l'ausilio dell'equazione di Arrhenius e sono in linea con quelli ricavati da letteratura. In particolare per il catalizzatore Fe40Al60 – SCS si osserva una energia di attivazione superiore rispetto al catalizzatore ottenuto per impregnazione. Fa da contraltare un fattore pre-esponenziale decisamente più elevato (indice della presenza di un numero superiore di siti attivi), aspetto che giustifica una maggiore attività del catalizzatore SCS. Successivamente si è valutata la cinetica di disattivazione dei due catalizzatori, osservando come il catalizzatore SCS si disattivi più velocemente nel tempo rispetto al catalizzatore WI. Tale comportamento è giustificato dalle energie di attivazione (alla disattivazione) ottenute tramite elaborazione matematica.

Test catalitici di pirolisi del metano sono stati condotti al fine di valutare l'andamento nel tempo dell'attività dei catalizzatori coinvolti. Le prove sono state effettuate a tre diverse temperature (750 – 775 – 800 °C) osservando come all'aumentare della temperatura si abbia un aumento della conversione. Il catalizzatore Fe40Al60 – SCS presenta, a parità di temperatura, conversioni superiori rispetto al catalizzatore Fe40Al60 – WI ma, al contempo, una minore stabilità. La quantità di idrogeno prodotto dal catalizzatore SCS è superiore a quella del catalizzatore WI per ciascuna delle temperature testate. Si osserva tuttavia che, se ipoteticamente le prove a 800 °C fossero condotte per un tempo di reazione maggiore, si potrebbe avere una inversione di tendenza, dettata dalla maggiore velocità di disattivazione del catalizzatore ottenuto per soluzione da combustione. Test di ossidazione del carbonio sono stati condotti infine con l'obiettivo di valutare la quantità di carbonio effettivamente deposta sulla superficie del catalizzatore al termine delle prove di pirolisi. Il catalizzatore SCS, caratterizzato da una maggiore attività, presenta una maggiore quantità di carbonio deposto rispetto al catalizzatore WI a parità di temperatura e tempo di reazione.

Si è tentata infine la separazione del carbonio dal catalizzatore esausto al fine di garantire la rigenerazione dello stesso. Tali test di separazione sono stati condotti per differenze di densità tra la fase carboniosa e la fase catalitica, tuttavia hanno dato risultati negativi. Studi successivi dovranno essere effettuati con l'obiettivo di separare il carbonio dal catalizzatore, operando una successiva fase di test per osservarne l'attività post rigenerazione.

Bibliografia

- [1] D. Welte e P. Tissot, *Petroleum formation and occurrence*, Springer-verlag, 1984.
- [2] U. E. P. Agency, «Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks, Tables A-32, A-38, A-232,» 2022.
- [3] T. E. H. Ambrosetti, «H2 Italy 2050 - Una filiera nazionale dell'idrogeno per la crescita e la decarbonizzazione dell'Italia,» 2020.
- [4] A. Marieni, «L'accordo di Parigi è fallito e abbiamo bisogno di un'agenda globale per il cambiamento climatico,» *formiche*, 2018.
- [5] T. E. H. - Ambrosetti, «Le concessioni idroelettriche in Italia. Incertezze e opportunità per il rilancio del Paese,» 2022.
- [6] IEA, «The future of hydrogen,» Paris, June, 2019.
- [7] P. d. Milano, «Hydrogen Innovation Report,» 2021.
- [8] N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl e H. Ruland, «Methane Pyrolysis for CO₂-Free H₂ Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness,» *Chemie Ingenieur Technik*, 2020.
- [9] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf e T. Kolb, «State of the art of hydrogen production via pyrolysis of natural gas.,» *ChemBioEng Reviews*, 2020.
- [10] T. Keipi, H. Tolvanen e J. Kontinen, «Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies,» in *Energy Conversion and Management*, 2018.
- [11] L. Weger, A. Abánades e T. Butler, «Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy,» *Int J Hydrogen Energy*, 2017.
- [12] O. Machhammer, A. Bode e W. Hormuth, *Chem. Eng. Technol*, 2016.
- [13] N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl e H. Ruland, «Methane pyrolysis for zero-emission hydrogen production: A potential bridge technology from fossil fuels to a renewable and sustainable hydrogen economy,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 60, n. 32, pp. 11855-11881, 2021.
- [14] R. Daliah, «Technology Landscape: Key Players in Methane Pyrolysis,» Lux Research, 3 Maggio 2021. [Online]. Available: <https://www.luxresearchinc.com/blog/technology-landscape-key-players-in-methane-pyrolysis/>. [Consultato il giorno 27 Settembre 2022].
- [15] M. Pudukudy, Z. Yaakob, Q. Jia e M. S. Takriff, «Catalytic decomposition of methane over rare earth metal (Ce and La) oxides supported iron catalysts,» *Applied Surface Science*, 2019.

- [16] B. J. Cooper e D. L. Trimm, «Carbon deposition from propylene on polycrystalline and single crystal iron,» *Journal of Catalysis*, vol. 62, n. 1, pp. 35-43, 1980.
- [17] A. A. Ibrahim, A. H. Fakeeha, A. S. Al-Fatesh, A. E. Abasaeed e W. U. Khan, «Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015.
- [18] P. Munnik, P. E. de Jongh e K. P. de Jong, «Recent developments in the synthesis of supported catalysts,» *Chemical reviews*, 2015.
- [19] F. Deganello e A. Tyagi, «Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials,» *Progress in crystal growth and characterization of materials*, vol. 64, n. (2), pp. 23-61, 2018.
- [20] F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis e I. P. Parkin, «Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs,» *Small methods*, 2018.
- [21] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol e K. S. Sing, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),» *Pure and applied chemistry*, vol. 87, n. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [22] F. A. Stevie e C. L. Donley, «Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy,» *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 38, n. 6, 2020.
- [23] A. A. Bunaciu, E. g. Udriștioiu e H. Y. Aboul-Enei, «X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,» *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, n. 4, pp. 289-299, 2015.
- [24] A. Valério e S. L. Morelhaio, «Usage of Scherrer's formula in X-ray diffraction analysis of size distribution in systems of monocrystalline nanoparticles,» 2019.
- [25] E. Smith e G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, John Wiley & Sons, 2019.
- [26] C. Pirola, F. Galli e G. S. Patience, «Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction—TPR,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, n. 11, pp. 2317-2320, 2018.
- [27] A. H. Fakeeha, A. A. Ibrahim, W. U. Khan, K. Seshan, R. L. Al Otaibi e A. S. Al-Fatesh, «Hydrogen production via catalytic methane decomposition over alumina supported iron catalyst,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 11, n. 3, pp. 405-414, 2018.
- [28] L. Wang, X. Lu, C. Han e al., «Electrospun hollow cage-like α -Fe₂O₃ microspheres: synthesis, formation mechanism, and morphology-preserved conversion to Fe nanostructures,» *CrystEngComm*, vol. 16, n. 46, pp. 10618-10623, 2014.
- [29] R. S. Krishnan, «Raman spectrum of alumina and the luminescence and absorption spectra of ruby,» *Nature*, vol. 160, n. 4053, p. 26, 1947.

- [30] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner e U. Pöschl, «Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information,» *Carbon*, vol. 43, n. 8, pp. 1731-1742, 2005.
- [31] M. C. Silvestro Natoli, *Tecnologie Chimiche Industriali*, Edisco, 2017.
- [32] M. W. Chase e N. I. S. O. (US), NIST-JANAF thermochemical tables (Vol. 9, pp. 1-1951), Washington, DC: American Chemical Society, 1998.
- [33] T. E. Daubert, *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation*, Design Institute for Physacal Property Data (DIPPR), 1989.
- [34] T. Keipi, K. E. Tolvanen, H. Tolvanen e J. Konttinen, «Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon,» *Energy Conversion and Management*, vol. 126, pp. 923-934, 2016.
- [35] M. Msheik, S. Rodat e S. Abanades, «Methane cracking for hydrogen production: a review of catalytic and molten media pyrolysis,» *Energies*, vol. 14, n. 11, p. 3107, 2021.
- [36] J. Nilsson, P. A. Carlsson, N. M. Martin, E. C. Adams, G. Agostini, H. Grönbeck e M. Skoglundh, «Methane oxidation over Pd/Al₂O₃ under rich/lean cycling followed by operando XAFS and modulation excitation spectroscopy,» *Journal of Catalysis*, n. 356, pp. 237-245, 2017.
- [37] H. S. Fogler e S. H. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Pearson Educacion, 1999.
- [38] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, John wiley & sons, 1998.
- [39] T. Keipi, K. E. Tolvanen, H. Tolvanen e J. Konttinen, «Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon,» *Energy Conversion and Management*, n. 126, pp. 923-934, 2016.

Ringraziamenti

Un ringraziamento particolare ai Prof. Enrico Sartoretti e Samir Bensaid, per avermi guidato con passione in questo percorso ed aver acceso in me l'interesse per la ricerca.

A zio Tattanu e zia Elena. Siete e sarete per sempre guide esemplari e pilastri della mia vita. A voi dedico questo lavoro e non smetterò mai di ringraziarvi per tutto il bene che mi avete dato. Avrei voluto foste qui in questo momento ma so che, nonostante tutto, sarete sempre vicini a me.

Ai miei genitori, Pietro e Lina. Qualsiasi ringraziamento non sarà mai abbastanza. Perché mi avete tenuto la mano in ogni momento, per avermi trasmesso tutto il vostro amore, la passione per la lettura e per lo studio e perché senza di voi non sarei ciò che sono.

A mia Madrina, perché sei e sarai sempre una seconda madre. Con voce schietta e mai banale sei stata la mia certezza sin dall'infanzia.

Ai nonni Itria, Cosimo e Maria, per aver sempre creduto in me e avermi spronato a dare il massimo. Siete il mio porto sicuro.

Ai miei zii, Mariangela e Tore, perché non avete mai mancato di dimostrarmi il vostro supporto anche coi più piccoli gesti.

Ai miei padrini, Michele e Gianfranco, e a tutta la mia famiglia, per essermi stati accanto e per tutto l'affetto che mi avete dato.

A Toniroso, la più grande compagna di viaggio che potessi desiderare, capace di tirare fuori il meglio di me. Ogni situazione, ogni singolo istante di questi anni non sarebbe stato così bello senza te.

A Marco, dai banchi delle elementari il fratello che non ho mai avuto, fonte di ispirazione e di miglioramento continuo.

A Edoardo, perché sin da piccoli è sempre bastato uno sguardo per capirci.

A Marcello, amico sincero e spalla su cui contare in ogni istante.

A Claudia, Lucio e Alice, compagni di serate indimenticabili e chiacchierate col cuore in mano.

A Gianna e Gloria, perché anche se lontani siamo sempre vicini.

Alla Gattabuia e all'Uddinese, compari di mille avventure tra pasta e lenticchie, Peccato, Forst, zio Frank e terzi tempi interminabili.

Lo studio è importante. Ma è il contesto in cui si è immersi che conta davvero.

Grazie a tutti voi.