



Ricerca di Sistema elettrico

Sorbenti solidi a base di CaO nella tecnologia CaL per la separazione della CO₂ ad alta temperatura

U. Pasqual Laverdura, L. Rossi, K. Gallucci,
I. Aloisi, F. Ferrante, P.U.Foscolo



SORBENTI SOLIDI A BASE DI CaO NELLA TECNOLOGIA CaL PER LA SEPARAZIONE DELLA CO₂ AD ALTA TEMPERATURA

U. Pasqual Laverdura, L. Rossi, K. Gallucci, I. Aloisi, F.Ferrante, P.U. Foscolo (Università dell'Aquila)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo a.1: Sviluppo di sorbenti solidi a base di CaO: utilizzo del grafene e di materiali a base di alluminio e silicio per la deposizione del calcio

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio e sperimentazione per la separazione di componenti gassosi (O₂, CO₂) con membrane e sorbenti solidi"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Stefano Stendardo

Responsabile scientifico Università degli Studi dell'Aquila: Prof. Pier Ugo Foscolo

Si ringraziano in ordine: il Prof. Alfonso Paoletti, il Prof. Francesco Lambiase e il Sig. Giuseppe Organtini per le prove di compattazione effettuate al laboratorio di Tecnologie e sistemi di lavorazione di UNIVAQ, i Sigg. Cesare Michetti e Vittorio Iapadre dell'officina meccanica di UNIVAQ per i pezzi realizzati durante la sperimentazione.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 MATERIALI E METODI.....	5
2.1 SINTESI E PRETRATTAMENTI	5
2.1.1 <i>Pretrattamento chimico, termico e meccanico</i>	5
2.1.2 <i>Sintesi umida</i>	6
2.1.3 <i>Nomenclatura dei campioni</i>	8
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEL SORBENTE SOLIDO.....	8
2.2.1 <i>Analisi CHNS-O o analisi elementare: cenni di teoria e principali risultati</i>	9
2.2.2 <i>Fluorescenza a raggi x (XRF): cenni di teoria e metodologia</i>	10
2.2.3 <i>Diffrazione a raggi X (XRD): cenni di teoria e metodologia</i>	10
2.2.4 <i>Porosimetria BET-BJH</i>	11
2.2.5 <i>Microscopia elettronica a scansione con micronalisi SEM-EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)</i> ...	12
2.2.6 <i>Caratterizzazione del supporto e del supporto impregnato</i>	13
2.3 PRETRATTAMENTI DELLE CENOSFERE	19
2.3.1 <i>Pretrattamento di zeolizzazione</i>	20
2.3.2 <i>Trattamento termico di sintering</i>	21
2.4 SER TEST NEI LABORATORI ENEA ED UNIVAQ.....	21
2.4.1 <i>Assemblaggio del sistema SER</i>	21
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	29
3.1 EFFETTO DEI PRETRATTAMENTI SULLA STRUTTURA INTERNA DEL SORBENTE	29
3.1.1 <i>Effetto del trattamento di zeolizzazione</i>	29
3.1.2 <i>Effetto del pretrattamento di sintering sulle caratteristiche del supporto</i>	32
3.2 SER TESTS	37
3.2.1 <i>Risultati SER test</i>	38
4 CONCLUSIONI.....	40
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	41

Sommario

I risultati presentati in questo documento sono il risultato delle attività condotte nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione 2015, per quanto attiene all'Area "Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio", tematica di ricerca "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili".

I temi sviluppati nell'ambito del suddetto accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'informazione e di Economia dell'Università dell'Aquila riguardano, nello specifico, la sintesi e la caratterizzazione di materiali CSCM (*Combined Sorbent and Catalytic Material*) a basso impatto ambientale ed economico per la produzione di un gas ad alto contenuto di H₂ a partire da CH₄. In particolare l'attività riguarda la sostituzione del Nickel con il Ferro come agente catalitico per il reforming del metano in presenza di vapor d'acqua. La separazione della CO₂ avviene attraverso la reazione con CaO in un processo noto come CaL (Calcium Looping) ormai ampiamente testato in ENEA a livello di laboratori e a scala pilota (Infrastruttura di Ricerca, ZECOMIX).

Le attività di sintesi e caratterizzazione hanno trovato la loro conclusione in test reattivi di SER (Sorption Enhanced Reforming) e SE-WGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) in un test-rig da laboratorio. Dalle prove sperimentali, nel seguito riportate con i relativi risultati, si può vedere come l'attività catalitica dei CSCM preparati lasci supporre un possibile utilizzo in processi di WGS o SE-WGS, ma abbiamo invece scarsa applicabilità per i processi SER.

1 Introduzione

In questo rapporto vengono presentati i primi risultati sulla sintesi e la caratterizzazione di materiali CSCM (*Combined Sorbent and Catalytic Material*) in cui l'agente catalizzante della reazione di reforming del metano e/o della conversione di CO in CO₂ è il ferro.

La fase attiva per la separazione della CO₂ portata avanti attraverso il processo di CaL (Calcium Looping) è offerta dalla presenza di grani di CaO supportati da materiale a base di Silicio e Alluminio. Come materiale di supporto viene usato il materiale granulare raccolto nel ciclone di un gassificatore di carbone. Tale materiale mostra un alto contenuto di Al che è stato dimostrato nelle annualità precedenti del PAR essere un elemento chimico che aiuta a evitare la sinterizzazione del sorbente, aumentandone la stabilità chimica e meccanica.

In questa nuova annualità è stato proposto, il ferro (invece che il nichel) come agente catalizzatore per la reazione di reforming del metano (processo SER – Sorption Enhanced Reforming) e di water gas (SE-WGS). La deposizione di Ca e Fe su un unico materiale (cenosfere o cemento) potrebbe, infatti, favorire la cinetica di reforming di idrocarburi quali CH₄ e di conversione del CO in CO₂ e H₂. Viene proposta la sintesi per via 'umida' attraverso l'utilizzo di una soluzione di sali di calcio. A completamento di questa attività, sono stati condotti studi sul pretrattamento del CSCM o del supporto per aumentarne la stabilità chimica e meccanica, modificando la struttura interna del materiale.

In questo rapporto verranno presentati i primi test di SER e SEWGS effettuati con questi materiali in scala laboratorio. Questi processi prevedono la reazione di cattura della CO₂ (eq. 1) contemporaneamente a quella di water gas shift (eq. 2) e di reforming del metano (eq.3):



Lo scopo è quello di spostare ulteriormente l'equilibrio della reazione di WGS verso la formazione della CO₂ nel reattore e la sua simultanea cattura con CaO. Ai fini di questa attività UNIVAQ ed ENEA hanno utilizzato un micro reattore presente nei laboratori di Fluidodinamica e Reattori Chimici, mettendo in evidenza diversi aspetti salienti dei fenomeni caratteristici di questo processo.

2 Materiali e metodi

2.1 Sintesi e pretrattamenti

Le sintesi qui proposte sono divise in due principali metodi:

- (1) sintesi umida in cui il CaO è ottenuto da una soluzione in cui sono presenti come precursori l'acetato o il citrato di calcio,
- (2) sintesi a secco dove il CaO è ottenuto per calcinazione del carbonato, le attività relative a questa sintesi sono riportate sul secondo report ENEA.

2.1.1 Pretrattamento chimico, termico e meccanico

Pretrattamenti Chimici:

Tutti i materiali sintetizzati sono stati preparati a partire da cenosfera, a sua volta provenienti dall'impianto per la generazione di energia elettrica, a carbone, di Kolkanta (India). La cenosfera di partenza è stata caratterizzata attraverso le tecniche: XRD, CHNS, BET e al microscopio ottico e elettronico a scansione. I risultati della caratterizzazione del supporto sono riportati nei successivi paragrafi.

Il trattamento preliminare effettuato su tutte le cenosfere è stato un lavaggio con una soluzione acida di acido nitrico, HNO₃, in ragione del 10% in peso. La soluzione è stata ottenuta per diluizione in acqua distillata di acido nitrico concentrato (≥98%).

La cenosfera è messa in contatto con la soluzione di lavaggio acido in beute da 250 ml: per 10 g di cenosfera da lavare si usa un volume di circa 20 ml di soluzione. Per poter trattare quantità maggiori di cenosfera si è passati ad utilizzare un bagno termostato Dubnoff a miscelazione orizzontale, per piccole quantità si

possono anche utilizzare batch in becker con lo stesso rapporto cenosfera/soluzione acida e agitazione magnetica, in questo caso la lisciviazione è stata effettuata a temperatura ambiente. Nel bagno Dubnoff si usa l'accortezza di mescolare a mano ogni 30 minuti per evitare la sedimentazione della cenosfera.

Dopo un'ora di lisciviazione a temperatura ambiente, lo slurry ottenuto è filtrato con acqua distillata, utilizzando filtri di carta con maglia di 100 µm, fino al raggiungimento di pH neutro. Lo slurry che è ottenuto da questo passaggio è sottoposto ad essiccazione in stufa a 120 °C per 12 h. La cenosfera lavata è quindi il materiale base da cui si è poi partiti per le varie sintesi.

Trattamento simile al precedente è stato effettuato con una soluzione basica contenente NaOH 1M e con soluzioni acide di H₂SO₄ a diverse concentrazioni.

2.1.2 Sintesi umida

I campioni di UNIVAQ sono stati sintetizzati con un metodo "wet", in particolare sono stati preparati i seguenti campioni:

- sorbente con contenuto di ossido di calcio nominale pari al 50% in peso;
- campione con contenuto di ferro metallico pari al 15% in peso;
- campione combinato con contenuto di ferro metallico pari al 15% in peso e di ossido di calcio pari al 50% in peso.

Come precursore dell'ossido di calcio è stato utilizzato acetato di calcio monoidrato, Ca(CH₃CO₂)₂ * H₂O, la cenosfera lavata con acido nitrico è stata messa in agitazione meccanica per un'ora a temperatura ambiente con acqua distillata in cui è stato sciolto preventivamente l'acetato. La sospensione è stata poi inserita in rotavapor a 60°C dopo aver fatto il vuoto; si prosegue fino ad ottenere un composto asciutto che deve però essere essiccato in stufa a 110°C per 12 ore. Il solido ottenuto è calcinato in un forno a muffola in aria prima fino a 900°C con una velocità di riscaldamento di 3°C/min, e poi mantenuto a questa temperatura per 4 ore.

Il campione solo catalizzatore è stato preparato dopo aver cercato sul mercato quali precursori del Fe erano disponibili. Si è deciso di utilizzare solfato di ferro pentaidrato, Fe₂(SO₄)₃ * 5H₂O, questo è sciolto in acqua distillata a temperatura ambiente dopodiché si aggiungono le cenosfere e si mantiene l'agitazione meccanica per un'altra ora. La sospensione è poi inserita in rotavapor a 60 °C sottovuoto per evaporare l'acqua. Si procede come sopra, effettuando l'essiccazione a 110°C in stufa per 12 ore e calcinando stavolta a 700°C per 4 ore consecutive. La temperatura di calcinazione è stata determinata dopo aver effettuato un trattamento termico in una TG-DTA, come riportato in Figura 2.1-1, Figura 2.1-2 e dalla letteratura [1][2][3][4].

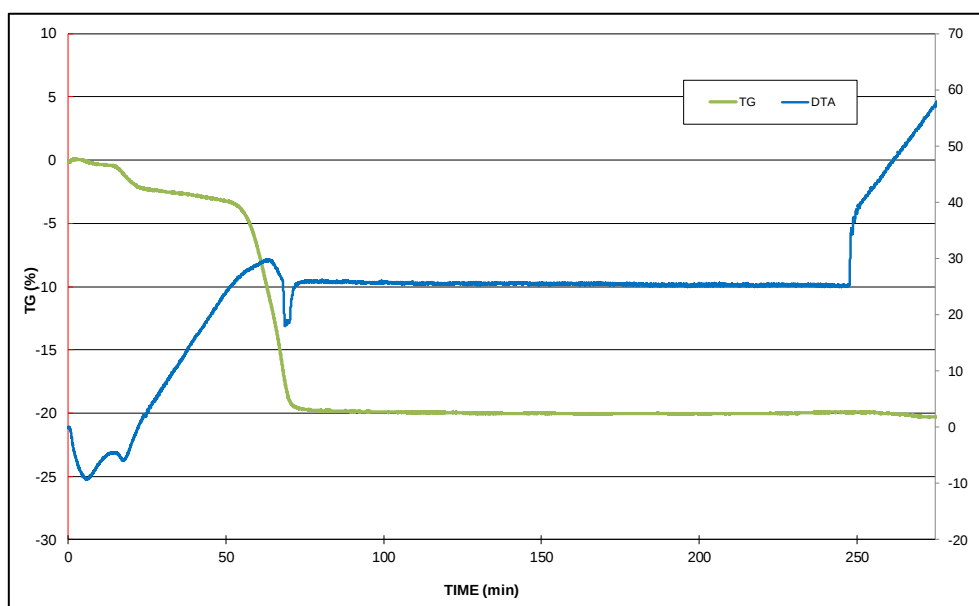


Figura 2.1-1 Curva TG-DTA del campione con il solo ferro 1-F15-SO-SF (Paragrafo 2.1.3).

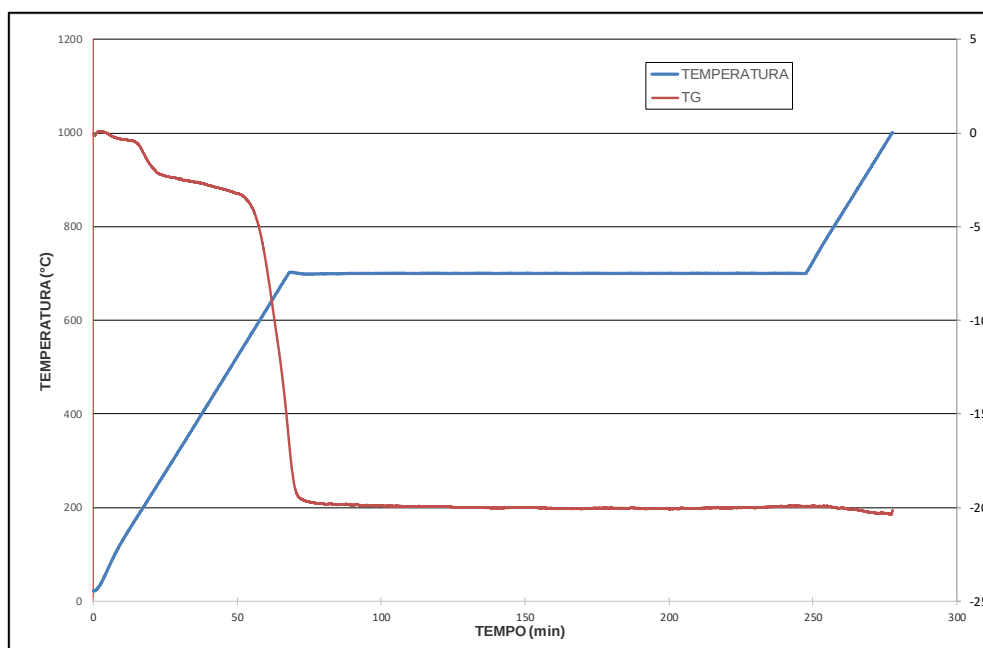


Figura 2.1-2 Curva TG e della TEMPERATURA per il campione 1-F15-SO-SF, si può vedere la temperatura media di calcinazione intorno a 500 – 600 °C.

Il campione combinato con ferro e ossido di calcio è stato ottenuto in maniera simile ai precedenti mescolando le tre fasi in un becker con acqua, asciugando in rotavapor a 60°C e poi essiccando per 12 ore a 110°C e successivamente calcinando a 900°C. Questa temperatura è compatibile anche con il ferro in quanto non si hanno ulteriori trasformazioni dovute all'aumento di temperatura come indicato dalla curva DTA in figura 2.1-4.

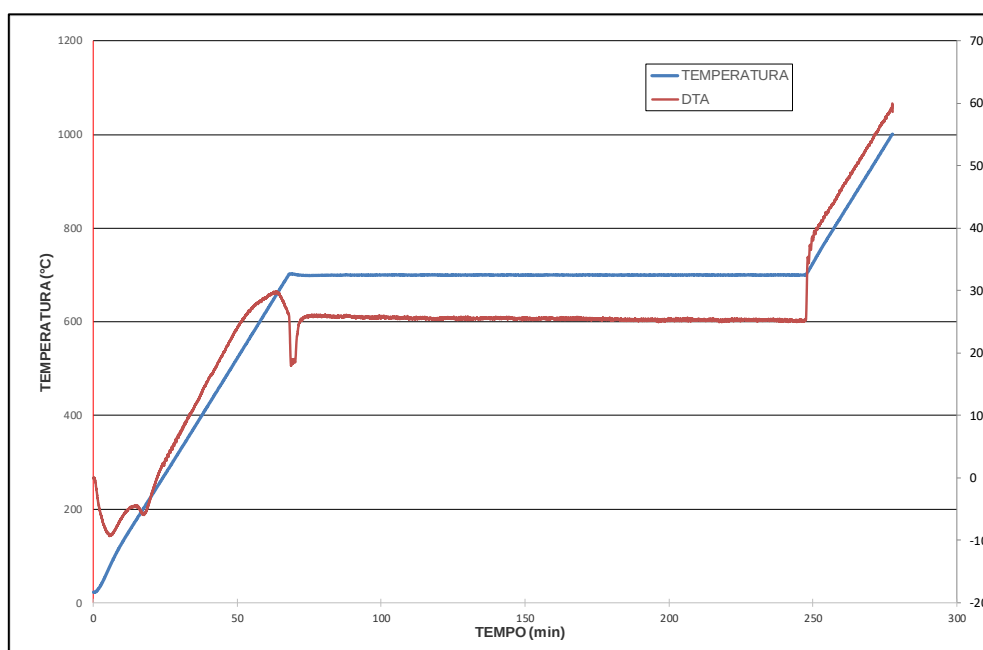


Figura 2.1-3 Curva DTA e TEMPERATURA per il campione 1-F15-SO-SF, si può notare come superando la temperatura di 700 °C non si hanno ulteriori reazioni endotermiche o esotermiche.

In Tabella 2.1-1 sono riportati i campioni sintetizzati tramite questa sintesi:

Tabella 2.1-1 Campioni sintetizzati con metodologia “wet”

#Nome del campione	% Fe	%CaO
1_F15_SO_DF	15%	0%
1_S50_AC_DF	0%	50%
2_S50F15_ACSO_DF	15%	50%
C_S50F15_ACSO_DF	15%	50%

Le percentuali di Fe presenti sul campione sono state scelte in analogia a quelle presenti su catalizzatori industriali per il processo di CO-Shift, il contenuto di CaO invece è stato scelto per garantire un tempo di adsorbimento della CO₂ tale da permetterne l’osservazione. Per la nomenclatura si faccia riferimento al paragrafo 2.1.3.

2.1.3 Nomenclatura dei campioni

I materiali sintetizzati attraverso i metodi precedentemente descritti sono stati nominati in accordo alla seguente convenzione:

[1/2/C]-[S][x][C][y][F][w]-[DR/AC/NI/CI/SO][H]-[A/S/M/C/D/T][F/C]-[z]

La stringa è composta di cinque parti che danno informazioni diverse sulla particella: “1” un singolo sistema che può essere o sorbente o catalizzatore, “2” due sistemi separati di particelle combinati insieme uno catalizzatore e uno sorbente, “C” sistema combinato sulla stessa particella catalizzatore-sorbente. La seconda parte specifica il carico di CaO “S” che è “x”, il contenuto in peso “y” di catalizzatore al nichel “C” e nel caso in cui si stia usando il Fe, “F” il suo contenuto “w”, i contenuti sono espressi in percentuali in peso. La terza parte della nomenclatura si focalizza sulla sintesi, in particolare “DR” sta a significare che il CaO è ottenuto tramite la sintesi dry riportata, mentre le altre lettere “AC”, “NI” e “CI” sono riferite ai precursori della sintesi wet, per quanto riguarda il Fe abbiamo anche “SO” che indica il solfato di ferro utilizzato ad UNIVAQ come precursore del Fe₂O₃. “H” sta ad indicare che la sintesi è effettuata in autoclave.

La quarta parte della stringa è invece riferita ai pretrattamenti subito dal supporto usato come “binder” del CaO e/o del NiO e del Fe₂O₃ e alla natura stessa del supporto. In particolare le prime lettere indicano il pretrattamento, in ordine si hanno: “A” as received cioè come è stata ricevuta dall’ENEA; “S” sieved ovvero sia vagliata per mezzo di setacci; “M” la cenosfera ha subito un trattamento meccanico come ad esempio una macinazione in mulino a sfere o con mortaio in agata; “C” qualsiasi trattamento chimico subito dal supporto, non si considera il trattamento di lavaggio con HNO₃ dato che viene effettuato su tutto i supporti; “D” combinazione di trattamento meccanico e chimico; “T” indica un trattamento termico di sintering delle particelle solide per aumentarne la resistenza meccanica. La seconda metà di questa sezione fornisce indicazioni sul tipo di supporto, in particolare “F” indica fly ash cioè le cenosfere mentre “C” indica il cemento.

Infine l’ultima parte indica il numero del batch in cui è stato sintetizzato il campione, se ce ne sono più di uno, altrimenti viene omesso per semplicità.

2.2 Caratterizzazione del sorbente solido

La caratterizzazione dei sorbenti è stata effettuata sulla cenosfera tal quale e sui campioni sintetizzati a valle della calcinazione nel forno a muffola. In particolare sono state effettuate le seguenti caratterizzazioni: analisi XRF sulle cenosfere tal quali e sulle cenosfere dopo deposizione dell’ossido di calcio e post impregnazione con solfato di ferro pentaidrato, spettri XRD per individuare le fasi cristalline presenti nei campioni, analisi BET-BJH per avere una stima dell’area superficiale e del volume dei pori, analisi CHNS-O per individuare il contenuto di elementi leggeri nella cenosfera in particolare la percentuale di carbonio presente, le micrografie al SEM-EDS per lo studio della morfologia e della distribuzione di calcio e ferro sulla cenosfera post impregnazione/deposizione.

2.2.1 Analisi CHNS-O o analisi elementare: cenni di teoria e principali risultati

L'analisi CHNS-O, anche detta analisi elementare, permette di individuare, come dice anche il nome, il contenuto di carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e per differenza il contenuto di ossigeno. Lo strumento utilizzato è un *PerkinElmer Serie II CHNS/O Analyzer 2400*, che è un gascromatografo con abbinata spettrometria di massa, GC-MS. Il campione inserito, di massa compresa tra 1 mg e 3 mg, viene ossidato in un letto fisso in rame in composti più semplici che sono poi separati dal gascromatografo e lo spettrometro di massa funziona da rivelatore.



Figura 2.2-1 Sistema di analisi CHNS-O PerkinElmer Serie II CHNS/O Analyzer 2400

Con questa tecnica si può individuare il contenuto di carbonio nella cenosfera vergine arrivata dall'India, ma l'elevata eterogeneità del campione, come si vede in Figura 2.2-2, fa sì che sono presenti differenti particelle alcune delle quali sono scure e di granulometria mediamente maggiore delle cenosfere, per cui si supponeva che fossero costituite da residui carboniosi della combustione del carbone. L'analisi è stata effettuata sia sulle cenosfere di tipologia A che sulle cenosfere B (cerchiate in rosso nell'immagine), in Tabella 2.2-1 sono riportati i risultati:



Figura 2.2-2 Dettaglio di un campione analizzato con lo strumento CHNS-O, le particelle scure cerchiate in rosso (cenosfere B) sono residui carboniosi

Tabella 2.2-1 Risultati analisi CHNS-O

Campione		Risultati			
# Nome	Massa [mg]	Carbonio	Idrogeno	Azoto	Zolfo
Canosfera A	2.090	0.42%	0.19%	0.36%	0.12%
Cenosfera A 2nd	2.430	0.60%	0.13%	n.r.	0.10%
Cenosfera B	3.120	63.92%	2.56%	0.76%	0.30%
Post lavaggio acido	2.560	0.52%	0.15%	0.25%	0.11%

* n.r.= si è al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento

Si può constatare che le cenosfere di colore più scuro sono effettivamente, come si era ipotizzato, costituite prevalentemente da carbonio. Il trattamento con acido nitrico contribuisce a rendere più omogeneo il materiale di partenza e permette l'eliminazione di questi residui.

2.2.2 Fluorescenza a raggi x (XRF): cenni di teoria e metodologia

La spettrometria a raggi x (*X-ray Fluorescence*) è una tecnica spettroscopica che, per mezzo dell'emissione di raggi x, permette di individuare gli elementi chimici che sono presenti nel campione. Lo studio dello spettro di fluorescenza permette di individuare i picchi di fluorescenza caratteristici di ogni elemento della tavola periodica, in particolare risulta essere caratteristica la frequenza di emissione (eq.4), ciò è dovuto alla quantizzazione dei livelli energetici.

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} \quad (4)$$

Dove ν è la frequenza di emissione caratteristica per ogni elemento; E_i indica il valore energetico del livello iniziale e E_f il valore energetico del livello finale, d'arrivo; h è la costante di Plank.

Attraverso un'appropriata metodologia di misura ed analisi è possibile ricavare la concentrazione in peso dei singoli elementi.

Si è utilizzato lo strumento *Ametec Spectro Xepos III*, basato sulla dispersione d'energia (ED-XRF), grazie al quale è possibile analizzare composti sia liquidi che solidi. In particolare per i campioni polverulenti come quelli oggetto di studio si può effettuare un'analisi quantitativa delle concentrazioni degli elementi presenti. Questo tipo di analisi richiede una quantità di solido nell'ordine di 4-5 g.

Il report di analisi può anche essere impostato per gli ossidi, ovvero la macchina autonomamente legge e converte gli elementi nei corrispondenti ossidi più comuni (Fe come Fe_2O_3 , Al come Al_2O_3 , Si come SiO_2 , etc.), questo tipo di report non tiene conto di altre specie chimiche al di là degli ossidi, né considera vari stati di ossidazione possibili per quell'elemento chimico.

Lo strumento è dotato di un rilevatore che non rileva elementi con peso atomico minore del sodio.

2.2.3 Diffrazione a raggi X (XRD): cenni di teoria e metodologia

La tecnica di diffrazione a raggi x è utilizzata per l'individuazione e la determinazione, utilizzando il metodo di analisi quantitativa, delle fasi cristalline presenti nei campioni sia polveri che solidi. A determinate angolazioni queste onde subiscono fenomeni di interferenza costruttiva che comportano un aumento dell'intensità dell'onda stessa, la struttura interferenziale prodotta prende il nome di pattern di diffrazione. I pattern di diffrazione sono caratteristici e dipendono dalla struttura cristallina del campione.

In particolare, la condizione per cui si ottiene un'interferenza costruttiva lungo la direzione di riflessione è data dalla legge di Bragg (Figura 2.2-3) la cui espressione matematica è (5):

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda \quad (5)$$

dove ϑ è l'angolo di incidenza della radiazione x, λ è la lunghezza d'onda della radiazione, d_{hkl} è la distanza interplanare di una specifica famiglia di piani del reticolo cristallino, hkl sono gli indici di Miller, n è un numero intero.

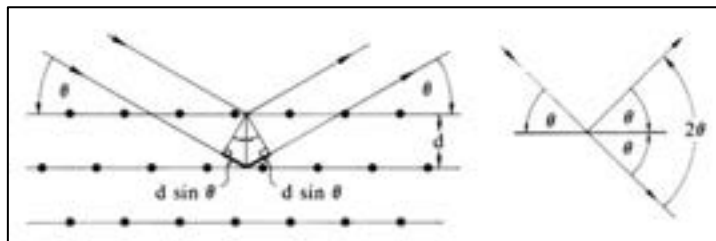


Figura 2.2-3 Legge di Bragg[5]

Per avere un effetto di diffrazione, per un qualunque valore di hkl occorre che la differenza di cammino ottico fra le varie onde riflesse sia un multiplo intero della lunghezza d'onda λ . Ogni piano di atomi deve riflettere una piccola quantità della radiazione incidente (fatto consistente con la penetrazione profonda dei raggi x). Ogni fase cristallina è determinata per confronto con gli spettri di diffrazione registrati in un database riconosciuto a livello internazionale, l'ICSD *Inorganic Crystal Structure Database*.

Il campione è ridotto in polvere le cui particelle sono il più possibile orientate casualmente così da non avere direzioni preferenziali lungo cui sono orientati i grani cristallini, ciò permette l'individuazione di tutti i piani cristallini. Le informazioni che possono essere individuate in un pattern di diffrazioni sono differenti: le fasi presenti (posizioni dei picchi), la concentrazione delle varie fasi (altezza dei picchi), contenuto amorfo (andamento del background) e la dimensione o la presenza di stress nei cristalliti (larghezza e forma dei picchi). Lo strumento utilizzato per questo tipo di analisi è un diffrattometro a geometria Bragg-Brentano, il *PANalytical X'Pert PRO* gestito dal proprio software.

La polvere di partenza viene prima macinata in un mortaio in agata e poi setacciata con setacci standard UNI 2331 ed ISO R565 fino a dimensioni inferiori ai 50 μm . Contemporaneamente si fa aderire la polvere ottenuta sul portacampioni, un monocristallo di silicio a zero background ovvero tagliato in modo tale da non contribuire allo spettro di diffrazione. Per fare aderire le polveri si usa come "collante" l'etanolo ($\geq 98\%$). L'analisi dei risultati è stata effettuata con il software dello strumento l'*X'Pert HighScore Plus*, per mezzo del quale è stato possibile individuare in modo qualitativo le fasi presenti e la loro concentrazione relativa utilizzando un metodo semi-quantitativo che utilizza l'indice *RIR Reference Intensity Ratio*, metodo implementato sullo strumento.

2.2.4 Porosimetria BET-BJH

Il porosimetro utilizzato è il modello "*NOVA 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer*" della Quantachrome Instruments (Figura 2.2-4), che consta di una sezione per il degassaggio e una per l'analisi vera e propria.

L'analisi BET, che deriva il suo nome dai suoi ideatori Brunauer-Emmet-Teller, è la principale tecnica di analisi che permette di misurare l'area superficiale totale di un solido, il volume e la distribuzione dei diametri dei pori con opportuni metodi e algoritmi di calcolo: si basa sull'adsorbimento fisico di un gas inerte nel caso in esame si tratta di azoto. Nelle modalità adottate non comporta la distruzione del campione.

Analizzando le isoterme di adsorbimento dell'azoto, alla temperatura di ebollizione dell' N_2 (77K), si può determinare quando si è raggiunto il "monostato statistico", cioè la condizione per la quale l'isoterma equivale al ricoprimento di un solo strato di atomi. Conoscendo allora il numero di molecole necessarie a ricoprire un singolo strato e nota l'area occupata da una singola molecola ($\approx 16,2 \text{ \AA}^2$) è possibile calcolare l'area in esame.

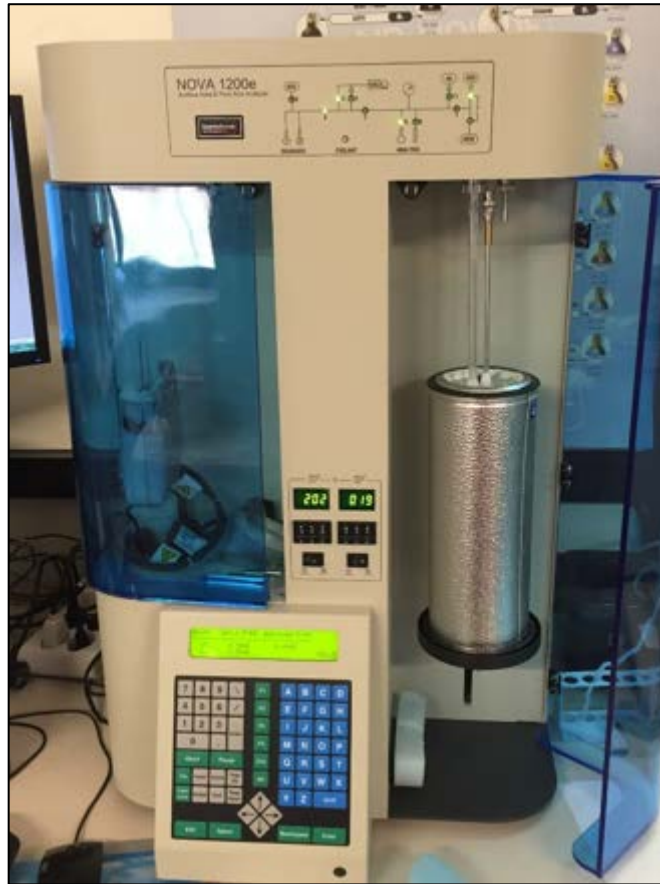


Figura 2.2-4 Porosimetro NOVA 1200e Surface area & Pore Size Analyzer

Le isoterme di adsorbimento si ottengono riportando, su di un piano cartesiano, il volume di azoto adsorbito in funzione della pressione di adsorbimento, espressa come pressione relativa P/P_0 in cui P_0 è la pressione di saturazione dell'azoto alla temperatura di lavoro (eq.6).

$$\frac{1}{v[(P/P_0)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} * \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad (6)$$

dove v è il volume di gas assorbito, v_m è la quantità di gas che costituisce il monolayer e c è la costante BET definita come (eq.7):

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (7)$$

dove E_1 è il calore di adsorbimento per il monolayer, E_L è per gli strati successivi al primo, R è la costante dei gas e T è la temperatura in Kelvin.

Il volume specifico di azoto adsorbito permette di determinare l'area superficiale (con la tecnica BET), il volume specifico e il diametro dei pori con il metodo BJH (Barret-Joiner-Halenda). L'analisi è ripetuta anche nella fase di desorbimento, solitamente i risultati si discostano in quanto esiste un fenomeno di isteresi e non tutto il gas è rilasciato dal campione.

2.2.5 Microscopia elettronica a scansione con micronalisi SEM-EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

La scanning electron microscopy (SEM) è una tecnica non distruttiva che permette di studiare le superfici di un campione. L'immagine fornita da un microscopio a scansione viene formata in tubo a raggi catodici sincronizzato con un fascio di elettroni che scansiona la superficie del campione.

Gli elettroni sono generati da una sorgente per effetto termoionico, sorgente generalmente costituita da un filamento di W (tungsteno) o di esaboruro di lantanio. Gli elettroni vengono accelerati da una differenza di potenziale compresa tra 0.3 e 30 kV. Quindi un sistema di lenti elettromagnetiche fornisce nel piano del campione un'immagine rimpicciolita della sorgente. Gli elettroni passano nel sistema di scansione dove sono deflessi da un'apposita bobina di deflessione che ne permette una scansione della superficie.

Il fascio di elettroni che incide sul campione ha un movimento sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo permettendo la visualizzazione dell'immagine.

È possibile sia spostare il campione che spostare il raggio, in modo da ottenere differenti gradi di zoom, necessari per l'analisi di superfici con elevato numero di variazioni della topografia. Per poter essere analizzati con questa tecnica i campioni devono essere conduttori o vanno resi conduttori per mezzo della deposizione di un fine strato di metallo (oro).

Per l'osservazione di un campione è necessario generare il vuoto all'interno del microscopio ($P=10^{-4}$ - 10^{-5} mbar) in modo da ridurre le interazioni tra elettroni e molecole di gas.

L'intensità di corrente è nell'ordine di 10^{-12} – 10^{-17} A con un'energia associata compresa tra 5-50 keV. La profondità di penetrazione è dell'ordine del micrometro e la larghezza del fascio, il suo raggio, 10-100 nm [6].

Lo strumento permette di analizzare differenti tipi di segnali prodotti dall'interazione del fascio con il campione:

- SE secondary electron, o secondari, generati dalla ionizzazione del campione;
- BSE back scattering electron, o retrodiffusi, che sono gli elettroni stessi del fascio che tornano indietro dopo aver perso un po' di energia;
- Raggi X;
- Radiazioni varie nel campo dell'ultravioletto, del visibile e dell'infrarosso.

Ai fini del report sono stati studiati campioni sia tali quali che danno maggiori informazioni sulla morfologia dello stesso campione, sia lappati ovvero sia inglobati in una resina epossidica e successivamente lavorati per ottenere una rifinitura a specchio, su questo tipo si può studiare la morfologia interna e si possono fare mappe che individuano le varie zone del campione.

Con lo strumento è possibile:

- Studiare la morfologia del campione andando a vedere con i SE che hanno una maggiore definizione del segnale;
- Individuare fasi andando ad analizzare il peso atomico medio con i BSE;
- Effettuare analisi su queste fasi individuandone gli elementi che le compongono;
- Effettuare delle mappe per identificare, ad esempio, il grado di distribuzione di un elemento.

Le analisi SEM sono state effettuate con il microscopio *Philips XL30 CP*.

2.2.6 Caratterizzazione del supporto e del supporto impregnato

I materiali preparati (Tabella 2.1-1) sono stati caratterizzati secondo le metodologie sopra descritte, di seguito sono riportate le maggiori informazioni ricavate dalla caratterizzazione.

Innanzitutto è stata caratterizzata la cenosfera di partenza, dall'analisi XRF si è visto che come elementi è composta semi quantitativamente dal 20% di silicio e dal 13% di alluminio, per il resto sono presenti consistenti tracce di potassio, ferro e titanio. Per gli elementi principali tutto ciò è confermato dall'analisi ai raggi x, Figura 2.2-5.

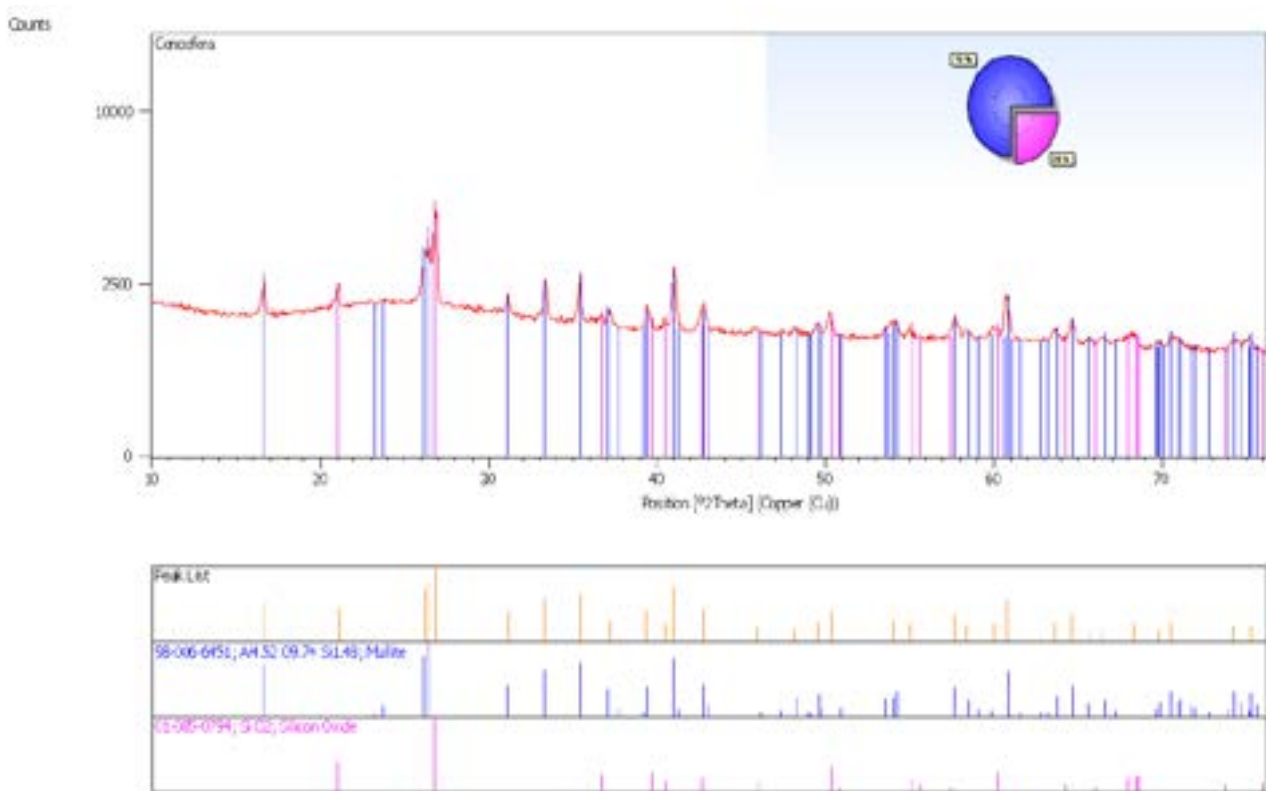


Figura 2.2-5 Spettro di diffrazione della cenosfera

Le fasi che la compongono sono mullite e ossido di silicio, il fondo risulta essere non piatto da ciò si può dedurre che una buona parte del composto è costituita da fasi non cristalline, come per esempio SiO_2 non cristallina. La maggior parte delle fasi cristalline, si ricordi che il metodo RIR è solo semi quantitativo, è costituita da mullite un alluminio silicato che generalmente si forma ad alte temperature. Inoltre i picchi di diffrazione non sono molto stretti ciò invece è determinato da un'ampia distribuzione delle dimensioni dei cristalliti, fenomeno intercorso nella fase di nucleazione delle cenosfere.

Informazioni sulla morfologia di questo materiale sono ottenute da immagini al microscopio stereo e al microscopio a scansione elettronica. Dalle immagini stereo si osserva che queste cenosfere sembrano costituite da una fase vetrosa con alcune impurezze più scure di probabile origine carboniosa (Figura 2.2-6).

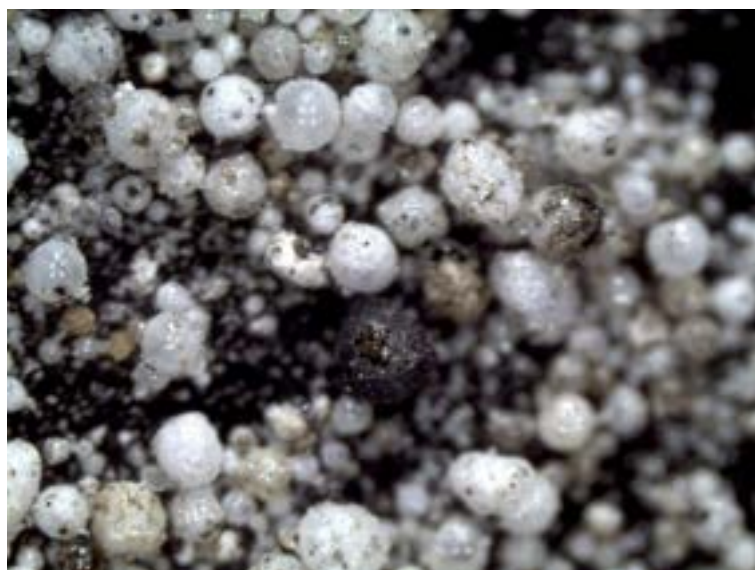


Figura 2.2-6 Immagini al microscopio stereo di cenosfere non lavate (6x)

Sui campioni lappati, cioè preparati in maniera tale da osservarli in sezione di può vedere come queste cenosfere sono in realtà cave, gusci di sfera o agglomerati più complessi di strutture sferiche. Come si può osservare dalla Figura 2.2-7 le cenosfere stesse presentano gusci il cui spessore spesso non è pieno ma è a sua volta cavo; spesso le cenosfere sono bucate il che permette il passaggio di soluzioni o di altro materiale.

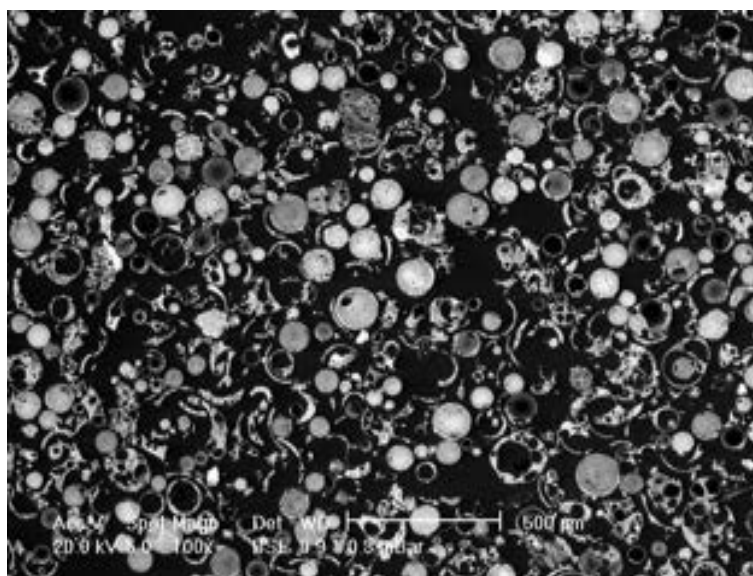


Figura 2.2-7 Cenosfere campione lappato ingrandimento 100x

Con le stesse tecniche sono state caratterizzate anche le cenosfere a valle della sintesi.

Dal report dell'analisi XRF si trovano le concentrazioni di tutti gli elementi, in particolare si noti come le diverse concentrazioni non si avvicinano a quelle nominali, ricavate dai rapporti usati nella sintesi: per Fe 10% in luogo di 15% e per il CaO 34,4% invece di 50%. Ciò può essere dipeso anche dal tipo di riferimento utilizzato dallo strumento generalmente non adatto a coprire tutti i range di concentrazione degli elementi presenti nei vari materiali. Pertanto dall'XRF si può dedurre soltanto che gli elementi sono presenti in quantità significative. È da notare il fatto che, in seguito alla preparazione con solfato di ferro penta idrato, si abbia ancora una percentuale, circa 300 ppm, di zolfo all'interno del composto.

I diffrattogrammi danno invece informazioni rilevanti sulle fasi presenti in seguito alle differenti sintesi. In particolare, a valle della preparazione con solo ferro si individua dell'ossido di Fe(III) prodotto dalla decomposizione termica del solfato (Figura 2.2-8).

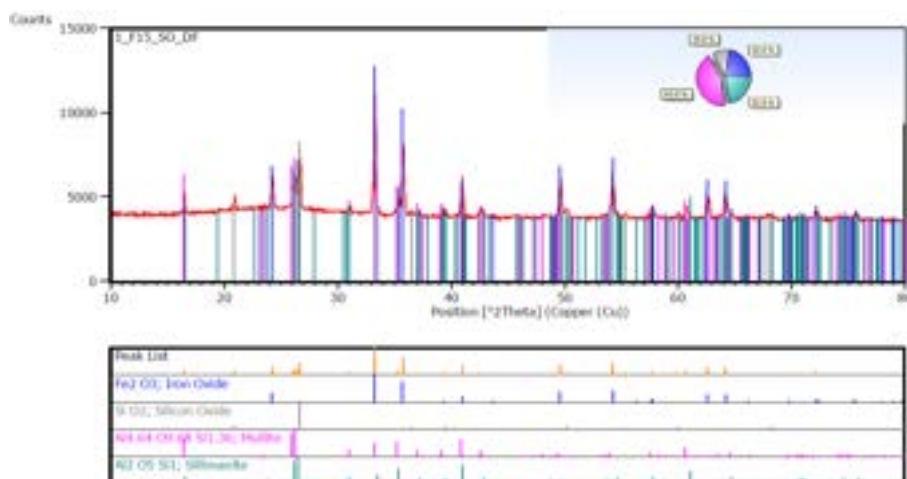


Figura 2.2-8 Spettro di diffrazione per 1_F15_SO_DF

Il composto risultante è stato analizzato anche al microscopio elettronico. Si evidenzia come sono state di fondamentale importanza le immagini del campione lappato e di seguito sono riportate le analisi EDS sia di intere mappature che rispetto all'integrale di linea:

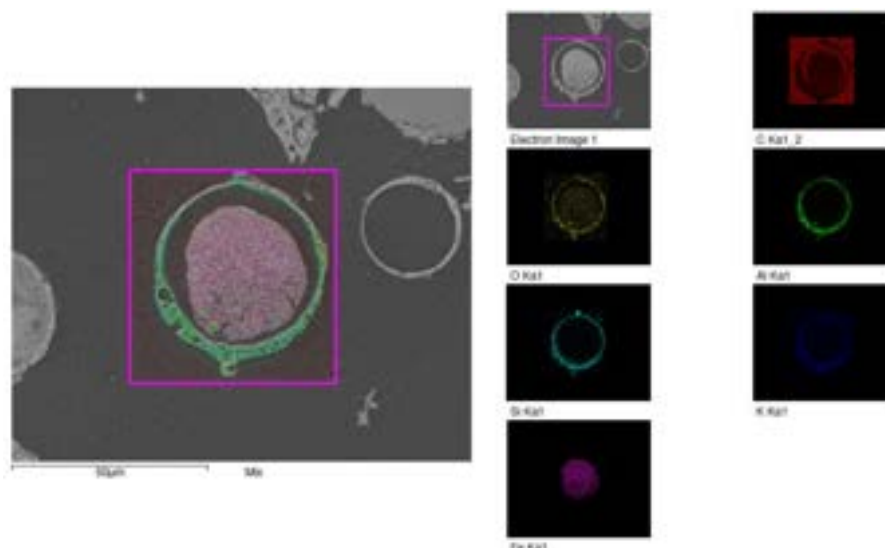


Figura 2.2-9 Mappa EDS di un campione di cenosfera con Fe 1_F15_SO_DF

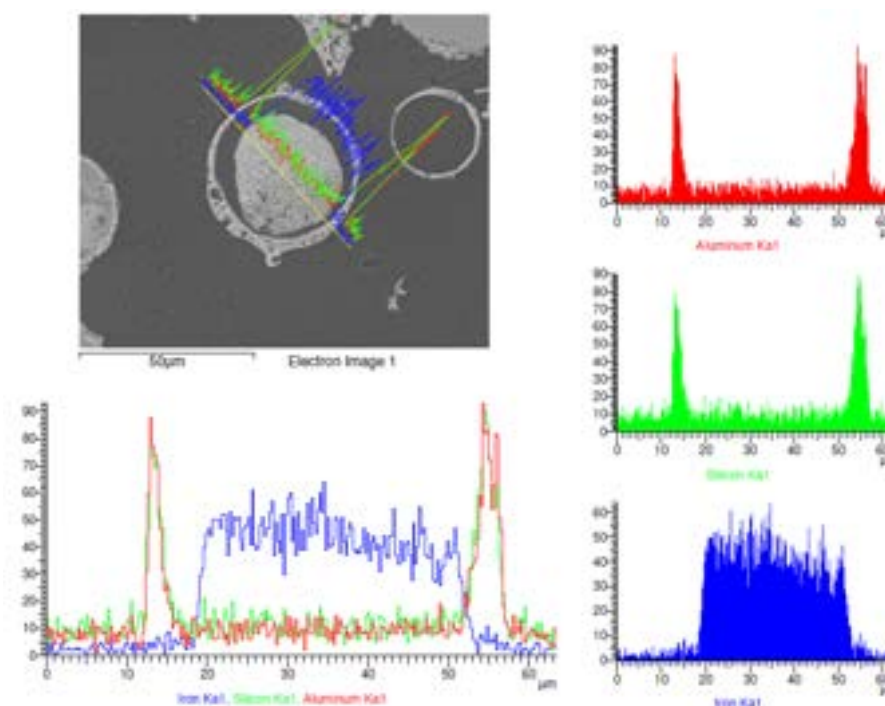
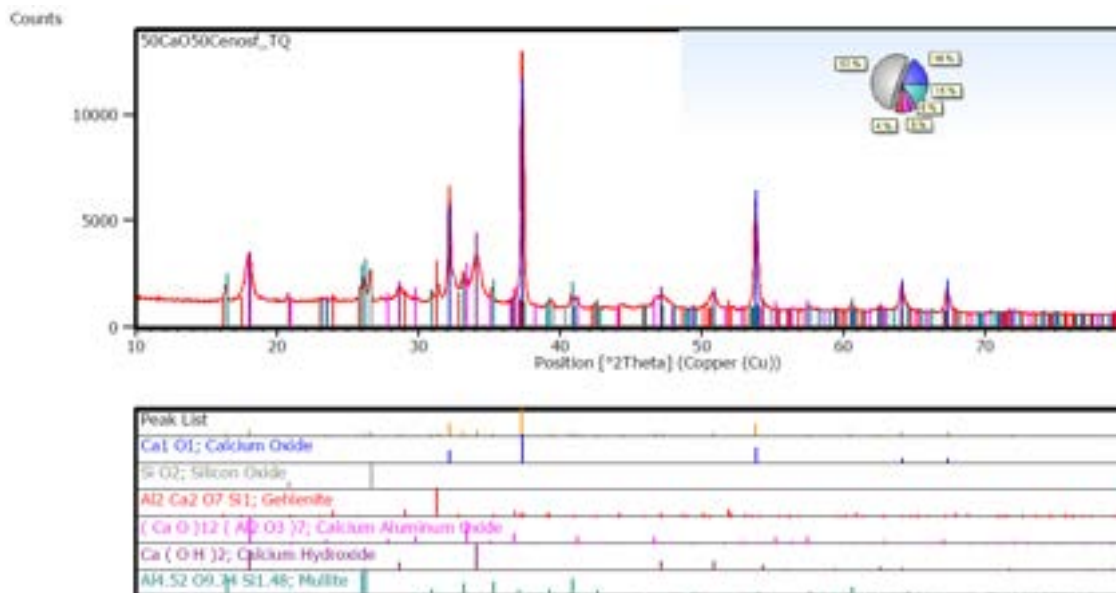


Figura 2.2-10 Integrale di linea per 1_F15_SO_DF

Dalle immagini precedenti si intuisce che il sistema cenosfera rimane isolato rispetto al Fe che doveva essere depositato sulla stessa; il Fe al contrario si concentra all'interno dei gusci sferici o tutt'al più rimane sulla superficie formando degli agglomerati di Fe. Ulteriore informazione che possiamo ricavare da questi EDS è che effettivamente la cenosfera è composta da Al, Si e K. Esistono poi sistemi in cui questa situazione non si verifica, ciò è dovuto al fatto che dove non si ha la rottura del guscio sferico il sistema è completamente isolato, cenosfera in alto a destra in Figura 2.2-10, e non è riempito dal materiale. Strutture superficiali con Fe si notano in Figura 2.2-11:

Il sorbente con 50% in peso di CaO, contiene anche idrossido di calcio, formatosi dalla reidratazione dell'ossido di calcio, e allumino silicati di calcio che si sono formati in seguito alla calcinazione a 900°C (Figura 2.2-12).



Il background non molto accentuato denota un elevato grado di cristallinità del campione. Le immagini al SEM sono state effettuate anche per questo campione:

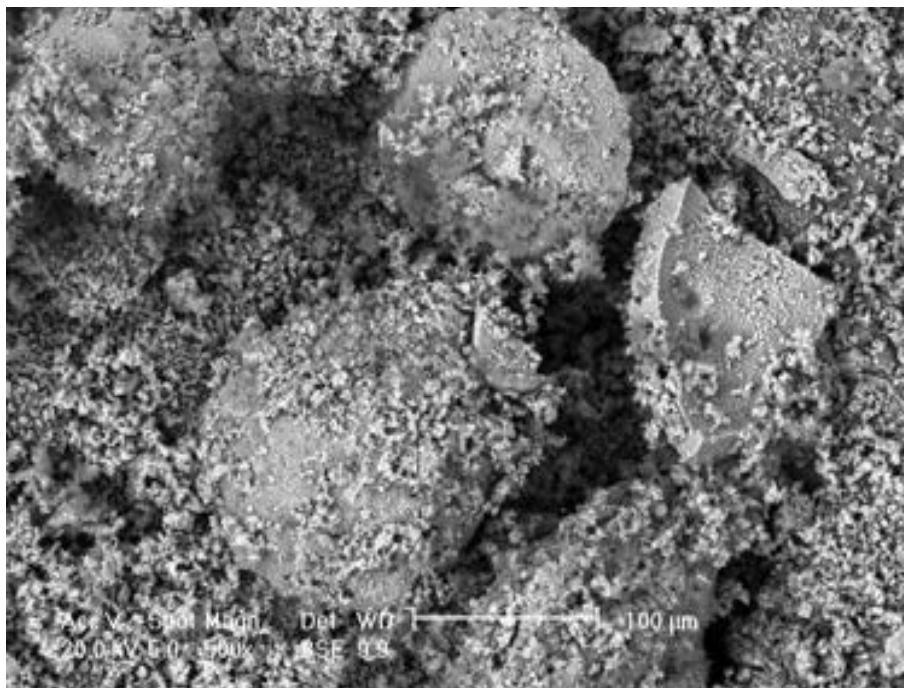


Figura 2.2-13 Immagini SEM 1_S50_AC_DF

Le cenosfere che componevano il campione iniziale sono immerse in una matrice composta principalmente da CaO e il corrispettivo idrossido. Al contrario del ferro, il Ca sembra incorporarsi e crescere sulla cenosfera.

Il campione combinato Fe-Ca presenta un caratteristico spettro di diffrazione, si noti come dal passaggio prima (Figura 2.2-14) e dopo la calcinazione (Figura 2.2-15) si abbia un considerevole cambiamento delle fasi. Si ha lo spostamento dallo zolfo, prima della calcinazione legato al Fe nel solfato, all'ossido di calcio che comporta la formazione di solfato di calcio. Inoltre, per effetto della temperatura e della presenza di Ca e Fe si ha un cambiamento radicale del supporto, che implica la completa trasformazione della mullite in allumino silicati misti di Fe e Ca. Infine si hanno anche tracce di ferrite di calcio. Tutti questi composti che legano il calcio probabilmente diminuiscono il contenuto di CaO libero che può catturare la CO₂.

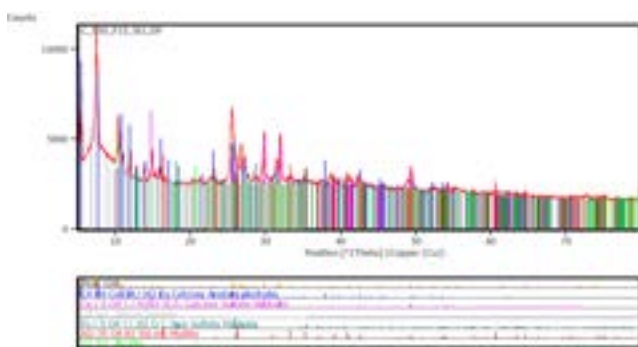


Figura 2.2-14 Spettro di diffrazione del C_S50F15_SO_F prima della calcinazione

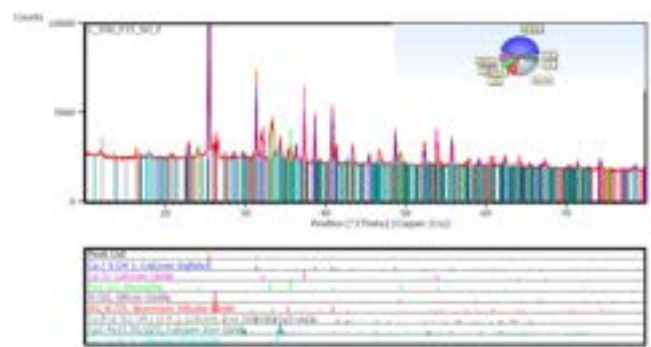


Figura 2.2-15 Spettro di diffrazione del C_S50F15_SO_F calcinato

Dalle immagini del microscopio elettronico dopo la calcinazione si può vedere come Ca, Fe e S in realtà sono intimamente mescolati nella stessa zona del materiale. Come nel caso della cenosfera utilizzata come supporto si ha un ricoprimento prevalentemente esterno del materiale, le cenosfere sono ancora visibili immerse in una matrice composta essenzialmente da ossido di solfato di calcio e ossido di calcio. Il ferro è invece distribuito in modo omogeneo su tutto il materiale (Figura 2.2-16).

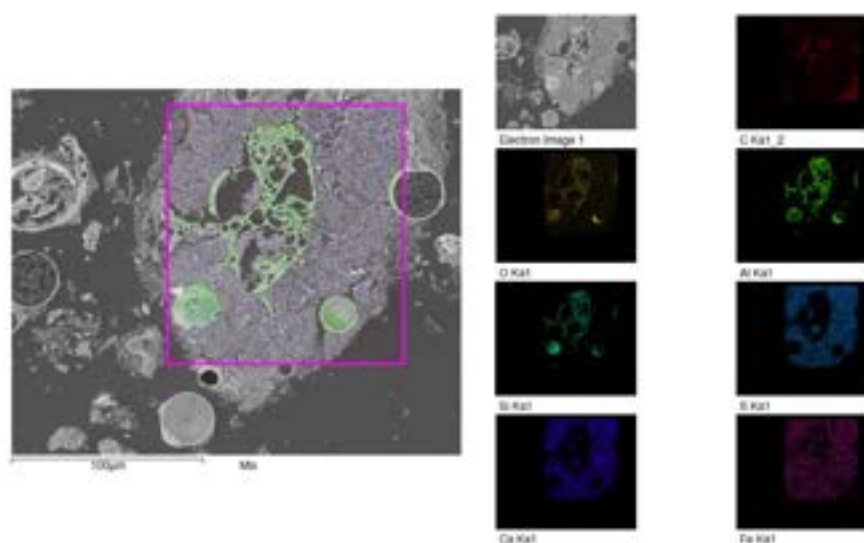


Figura 2.2-16 Mappa EDS di un dettaglio di C_S50F15_SOAC_DF

Altre morfologie differenti dalla precedente sono state osservate al microscopio a scansione elettronica (Figura 2.2-16).

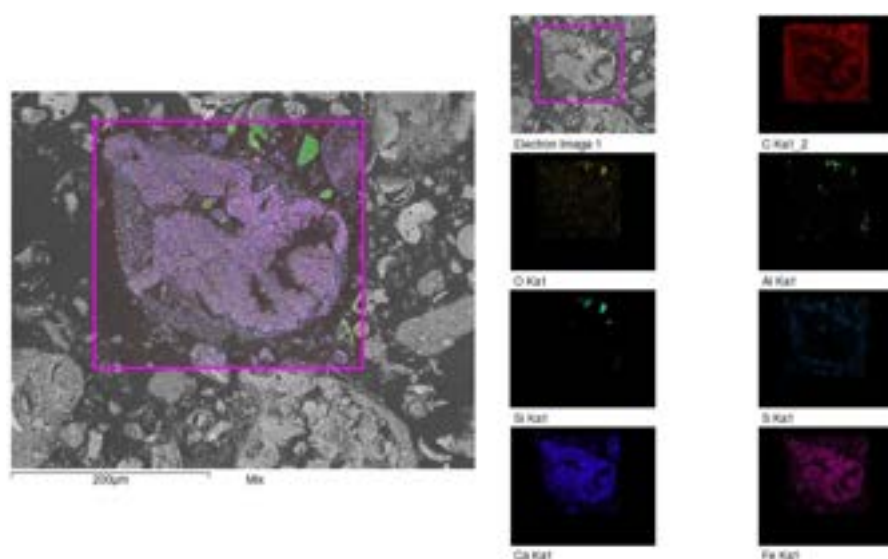


Figura 2.2-17 Immagine SEM di una particella di ferrite di calcio presente in C_S50F15_SOAC_DF

Queste formazioni al contrario delle precedenti sono separate dalla cenosfera e sono composte prevalentemente da ferrite di calcio (CaFe_2O_4). Sembra che, dove non si ha la mullite (cenosfera) è più facile che si formino queste strutture miste di Ca-Fe piuttosto che il solfato di calcio che si osserva in prossimità dei gusci.

2.3 Pretrattamenti delle cenosfere

Le cenosfere utilizzate come supporto durante le sintesi per le fasi attive, CaO e Fe , sebbene non siano tossiche presentano delle problematiche intrinseche nel loro utilizzo, prima fra tutte la fragilità degli agglomerati che formano durante le sintesi in presenza di acqua.

Una quantità di cenosfere conforme alle indicazioni della norma per setacciatura ISO 565:1990 (ancora valida, conferma del 2012) è stata vagliata in un vibrovaglio per identificarne la granulometria prima di passare ai successivi trattamenti, si è ottenuta la seguente distribuzione delle frazioni in peso in funzione dei diametri medi delle particelle (Tabella 2.1-1).

Tabella 2.3-1 Distribuzione granulometrica della cenosfera tal quale

Diametro medio delle particelle [μm]	% w/w
$d_p > 500 \mu\text{m}$	0,08%
$355 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$	0,03%
$200 \mu\text{m} < d_p < 355 \mu\text{m}$	1,40%
$100 \mu\text{m} < d_p < 200 \mu\text{m}$	11,25%
$50 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m}$	65,33%
$32 \mu\text{m} < d_p < 50 \mu\text{m}$	8,69%
$d_p < 32 \mu\text{m}$	13,22%

Dai dati ottenuti, considerato che la densità di bulk della particella è inferiore a $0,26 \text{ g/cm}^3$, valore misurato in laboratorio, si vede che le particelle rientrano nella classe C (cohesive) della classificazione di Geldart per i letti fluidizzati, pertanto non possono essere utilizzate in questo tipo di reattore, tanto più che la sintesi nei suoi passaggi tende a frantumare le cenosfere. Infatti, a seguito di una sintesi il materiale classificato come utilizzabile nel letto fisso di un micro-reattore di laboratorio ($125\text{-}355 \mu\text{m}$) è minore del 40 %, con una produzione di fini in eccesso che non sono utilizzabili se non per le caratterizzazioni.

Altro fattore critico per il supporto è determinato dalla bassa area superficiale del campione, a ridosso del limite di rilevabilità dello strumento utilizzato ($0,8\text{-}0,9 \text{ m}^2/\text{g}$). Una bassa area superficiale comporta una non ottimale dispersione della fase catalitica sul supporto, come peraltro verificato al SEM, che può inficiare l'attività dello stesso materiale.

Per eliminare questi problemi del supporto si è deciso di: 1) aumentare la resistenza meccanica del supporto effettuando una sinterizzazione delle polveri di partenza (precedentemente lavate con acido nitrico), 2) aumentare l'area superficiale e contemporaneamente l'affinità del supporto per la CO_2 trasformandolo in zeolite-X, a partire da cenosfera mullitica e NaOH.

Di seguito è riportata la descrizione dei trattamenti effettuati.

2.3.1 Pretrattamento di zeolizzazione

Per ottenere zeolite-x a partire dalla cenosfera, che come si è visto è principalmente costituita da mullite e ossido di silicio, è necessario far reagire la mullite con NaOH. Sono state messe a punto due vie sintetiche per produrre zeolite-x, una a pressione ambiente e una in autoclave.

La zeolizzazione delle cenosfere dovrebbe portare a campioni con maggiore area superficiale, zeoliti industriali di tipologia 13x arrivano a $500\text{-}600 \text{ m}^2/\text{g}$ [7], ed una maggiore affinità con la CO_2 .

- Sintesi a pressione ambiente

Per la sintesi a pressione ambiente si parte dalla preparazione di una miscela solida di mullite e NaOH, rapporto in peso 1 mullite 1,2 zeolite, si cerca di ottenere un composto simile ad una pasta in un mortaio macinando i due componenti fino a raggiungere l'omogeneità dei due componenti. La pasta ottenuta deve essere portata a temperatura di $560 \text{ }^\circ\text{C}$ per 1 ora.

Il campione fuso è raffreddato a temperatura ambiente, è quindi macinato e mescolato con acqua distillata fino ad ottenere uno slurry con un rapporto solido/liquido circa pari a 0,2. Lo slurry viene messo in agitazione (600 rpm) in un becker a temperatura ambiente per 8 ore. Il prodotto di questo passaggio è mantenuto agitato e riscaldato a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ per 24 ore.

Lo slurry ottenuto è poi filtrato e lavato con acqua distillata per rimuovere l'eccesso di soda e poi essiccato a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ in stufa. Il campione è poi stato analizzato con la BET-BJH, XRD e SEM.

- Sintesi in autoclave

Il secondo trattamento è simile al precedente con la sola modifica che una volta mescolato con acqua e ottenuto lo slurry, questo è inserito nell'autoclave e portato a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ alla pressione endogena sviluppata dal sistema. Il campione è quindi filtrato e lavato fino alla neutralità della soluzione.

Si ottengono scaglie bianche fragili che possono essere macinate a mano per ottenere una polvere della granulometria voluta.

Nei paragrafi successivi sono riportati i risultati delle analisi effettuate sui campioni zeolizzati.

2.3.2 Trattamento termico di sintering

Il trattamento di sintering è stato effettuato sia sulla mullite sia sulla zeolite del primo tipo, lo scopo principale era quello di individuare una temperatura di sintering sufficiente ad ottenere un supporto resistente meccanicamente. In letteratura [8] è stata individuata la temperatura di sintering della mullite tra 1200 °C e 1400 °C, queste due temperature sono pertanto state scelte come i valori da utilizzare nel trattamento di sintering per le due tipologie di polveri.

Per poter migliorare il fenomeno di sintering, invece di sinterizzare una polvere incoerente si è deciso di preparare delle pasticche del composto aggiungendo un legante, in questo caso è stato utilizzato PVA (polivinilalcol) in ragione del 5% in peso.

Il procedimento prevede di macinare con un mulino a lame la polvere di partenza fino ad ottenere una polvere con tre differenti diametri: minore di 32 µm, compresa tra 32 e 50 µm, compresa tra 50 e 100 µm. Si pesava quindi un'aliquota di una delle tre granulometrie e si scioglieva a 70 °C in un becher agitato (350rpm) il rispettivo 5% di PVA; si procede quindi ad aggiungere la polvere alla soluzione contenente PVA e si mantiene il tutto a 70 °C sotto agitazione fino ad ottenere una pasta densa che è fatta essiccare in stufa a 60 °C per una notte.

Dopo il passaggio in stufa si ha una polvere che può essere pastigliata in una pressa idraulica ad una pressione di 2 ton/cm², si formano pasticche di diametro medio circa pari a 10 mm e altezza variabile compresa tra 1 e 3 mm (Figura 2.3-1).

La pasticca ottenuta è poi sinterizzata in un forno tubolare a 1200 °C e a 1400 °C per un tempo variabile da 2 a 8 h. Le stesse operazioni sono state ripetute per la zeolite.

I principali risultati si trovano nella sezione 3.1.

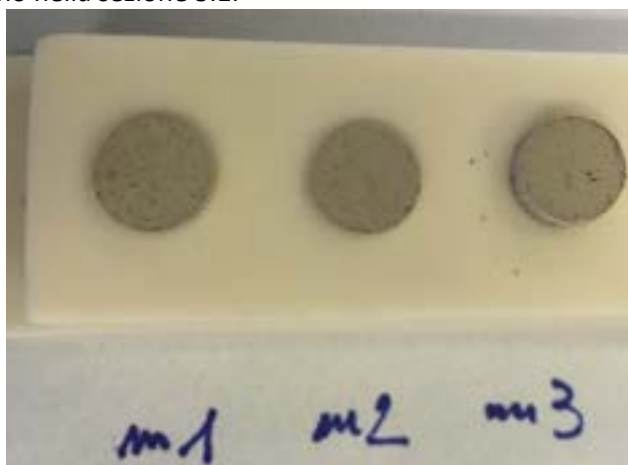


Figura 2.3-1 Pasticche di mullite presintering, a partire da sinistra: m1 50-100 µm, m2 32-50 µm e m3 minore di 32 µm

2.4 SER test nei laboratori ENEA ed UNIVAQ

2.4.1 Assemblaggio del sistema SER

Lo schema strumentato per i test SER è rappresentato in

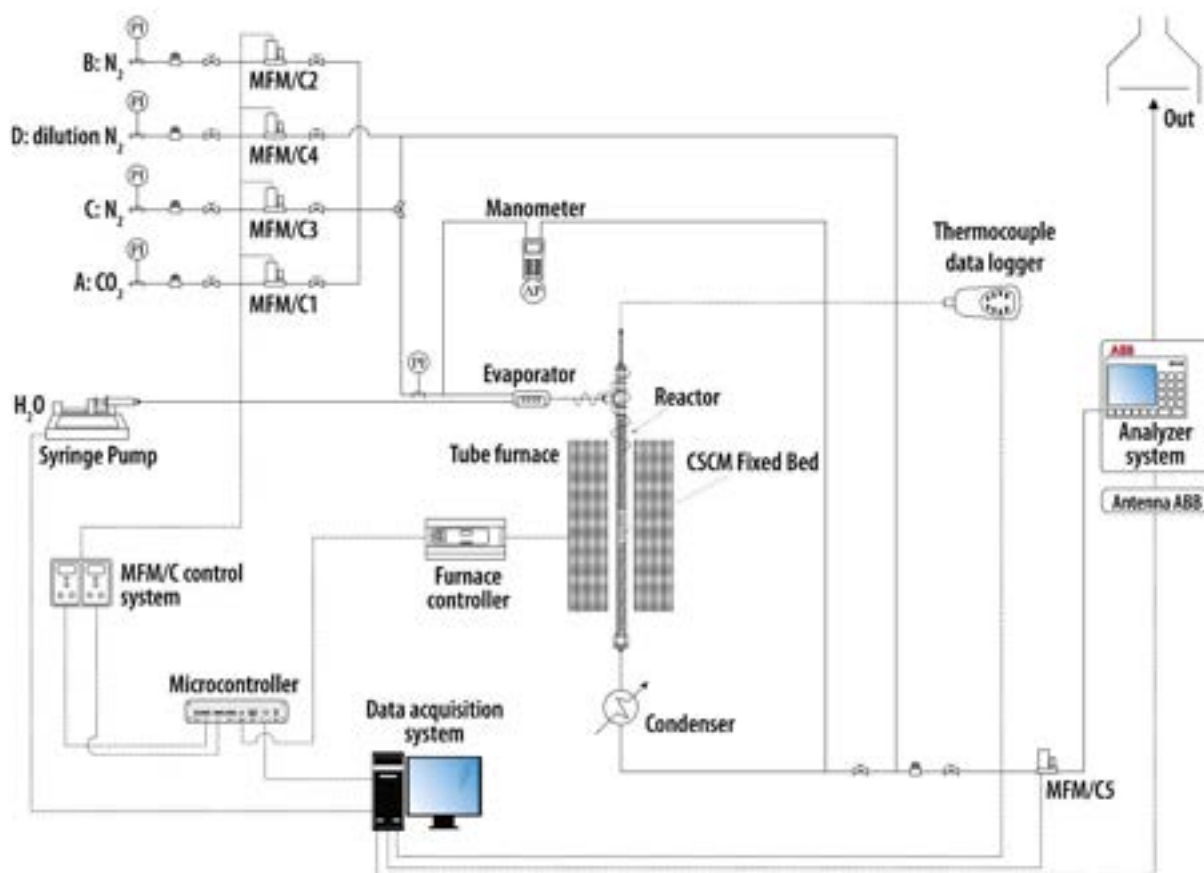


Figura 2.4-1:

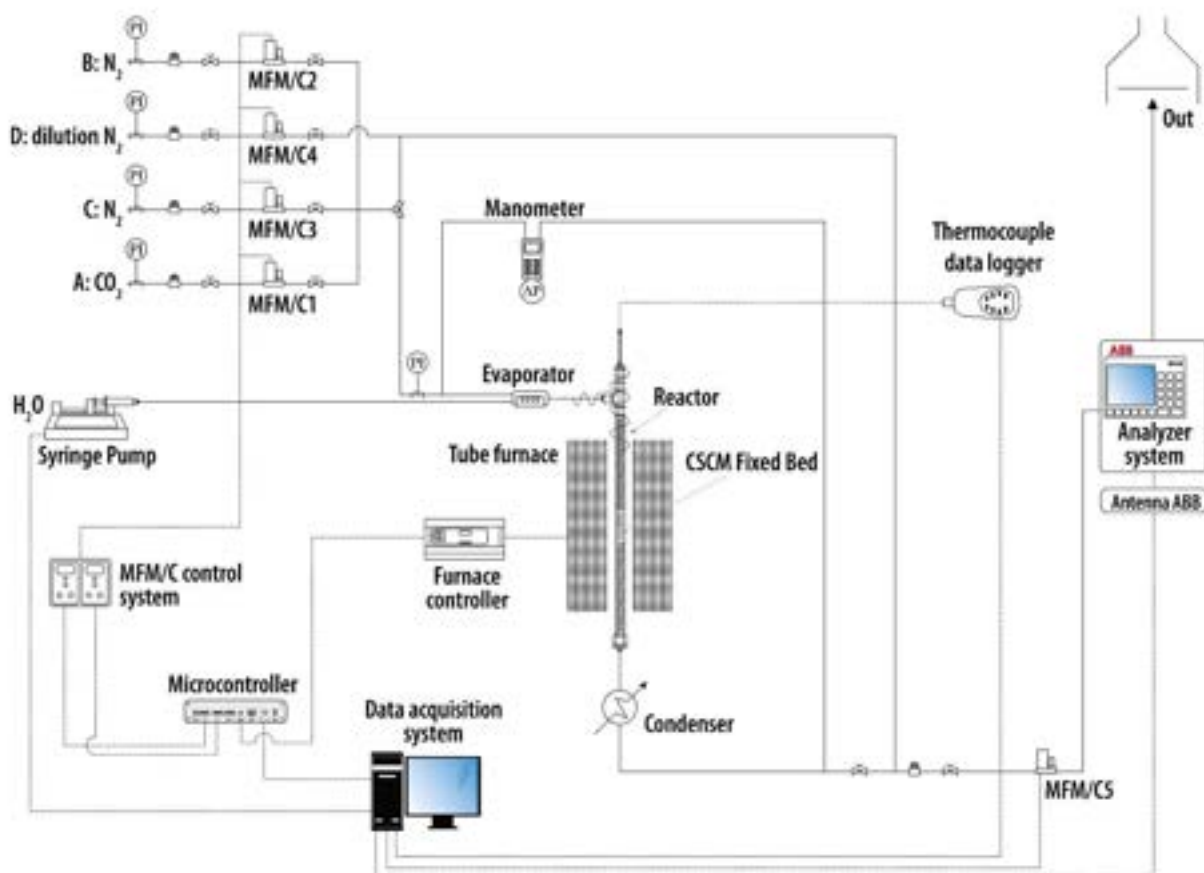


Figura 2.4-1 Impianto per test SER test laboratorio UNIVAQ

- Condizioni operative

I test sono di due tipi: sul solo catalizzatore e sul catalizzatore combinato con il sorbente sia sulla stessa particella che semplicemente mescolati nel letto.

Il materiale è stato precedentemente ridotto con una miscela di H_2 e N_2 al 10% v/v fino a 900 °C, dopodiché si raffredda fino a 650 °C temperatura di reazione.

Per il solo catalizzatore si invia quindi una miscela di 30 Nml/min di CH_4 e di 100 Nml/min di N_2 alimentando contemporaneamente acqua dalla pompa a siringa in rapporto molare con il metano di 3 a 1; l'azoto serve da carrier per il metano in modo tale da diminuire i tempi di residenza nel sistema. Dopo 30 minuti si aumenta, sempre nella stessa atmosfera di metano, azoto e acqua, fino a 750 °C si mantiene il sistema a questa temperatura per 30 minuti e si ripete fino ad arrivare a 850 °C. Questa tipologia di test serve ad evidenziare se esiste un aumento di attività del catalizzatore all'aumentare della temperatura.

I test con catalizzatore e sorbente sono invece svolti in maniera differente, si cerca di effettuare cicli consecutivi di reforming (650 °C) e rigenerazione del sorbente a 850-900 °C. Solo nel caso in cui si ha una bassa conversione del metano, imputabile ai soli fenomeni di cracking termico, si effettua il test nelle stesse condizioni applicate al solo catalizzatore.

La portata uscente dal reattore viene diluita con 355 Nml/min di azoto, in queste condizioni la portata di idrogeno che si dovrebbe avere in presenza di un processo di *sorption enhancing* è di circa il 15,8% v/v, mentre per solo reforming è stimato pari a 13,1% v/v.

- Sezione di alimentazione

L'impianto è alimentato da cinque linee di cui quattro linee di gas e una per l'acqua, le linee di gas sono regolate dall'MFC mentre la portata d'acqua è alimentata in continuo da una siringa in acciaio inox da 50 mL, entrambi i sistemi sono collegati al microcontrollore che viene comandato dal software DIGIPOWER.

I controlli di alimentazione del gas sono effettuati da mass flow controllers della serie *Bronkhost EL-flow series*, di seguito sono riportati i gas inviati:

- Azoto di linea, utilizzato nelle fasi di lavaggio e come diluente per H_2 e CH_4 , rispettivamente nelle fasi di preriduzione e nella fase di reforming, il fondo scala del MFC è di 5 Nl/min tarato con N_2 ;
- Idrogeno utilizzato nella fase di preriduzione e nella fase di raffreddamento dopo rigenerazione del sorbente, fondo scala è 100 Nml/min tarato con N_2 ;
- Metano utilizzato durante il reforming, MFC da 100 Nml/min tarato con CO_2 ;
- Linea esterna per l'azoto di diluizione necessaria per abbassare i tempi di residenza nello strumento di analisi delle composizioni, si utilizza un MFC *Mykrolis Tylan 2900 series* tarato con aria e aperto in modo tale da avere una portata in uscita fissa a 355 Nml/min di azoto di diluizione.



Figura 2.4-2 Linee di alimentazione gas di processo

I gas sono presi direttamente dall'impianto dei gas del laboratorio, la pressione della linea è mantenuta tra 2-3 bar, si utilizzano manometri Bourdon con fondoscala di 6 bar.

- **Pompa a siringa e portata d'acqua**

L'acqua è alimentata da una pompa a siringa *KDS Legato 100 110*, con apposita siringa da 50 ml in acciaio inox posta in verticale. La siringa può essere isolata dal resto dell'impianto attraverso una valvola a sfera da 1/16" posta in mandata (Figura 2.4-3).

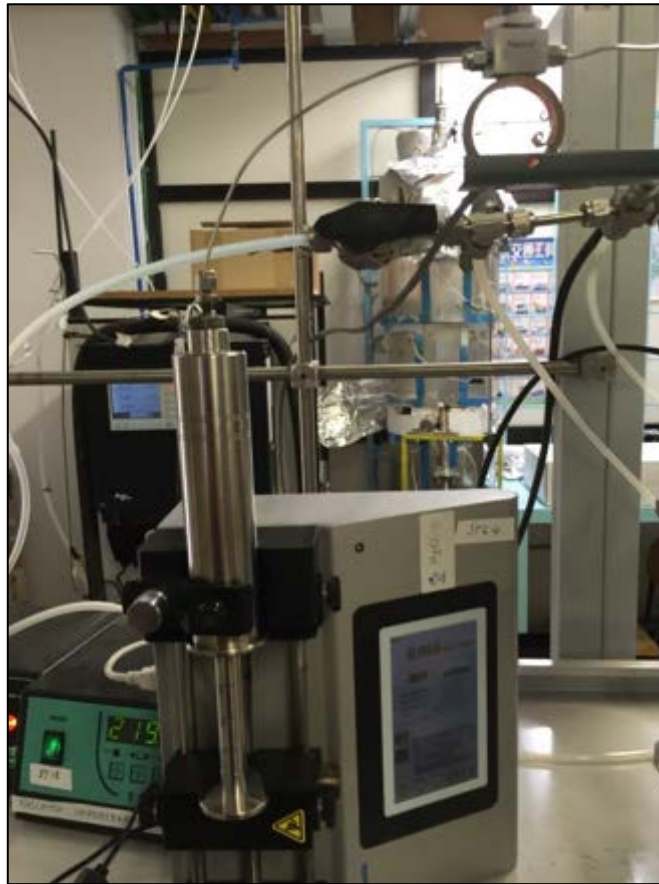


Figura 2.4-3 Pompa a siringa KDS Legato 100 110

Per la portata d'acqua si è scelto un rapporto molare 3:1 rispetto alle moli di metano inviate nel microreattore. La portata di metano equivale a 30 Nml/min di metano, pertanto la portata d'acqua deve essere pari a:

$$Q_{H_2O} = \frac{(30 \text{ ml/min} \cdot 3)}{22414 \text{ ml/mol}} \cdot 18 \text{ g/mol} = 0.072 \text{ g } H_2O / \text{min} \cong 0.072 \text{ ml } H_2O / \text{min} \quad (8)$$

- Evaporatore

Per avere un adeguato volume in cui l'acqua che passa in fase vapore possa espandersi e mescolarsi con i gas in arrivo dai MFC è stata inserita una camera in acciaio 316L di diametro 3,3 cm e 5 cm di lunghezza (Figura 2.4-4), riscaldato da una fascetta riscaldante della *Isopad Hiedeber* che circonda il cilindro di acciaio mantenendo la temperatura superiore ai 200°C.



Figura 2.4-4 Immagine dell'evaporatore

L'evaporatore presenta da un lato tre ingressi: uno da 1/16" per l'ingresso dell'acqua, uno per un tubo da 6mm dove passano i gas di processo e un ingresso non utilizzato per un altro idrocarburo in fase liquida

anch'esso da 1/16". Sull'altra base si ha una sola uscita da cui passa la miscela di gas e vapore/i che è diretta al micro-reattore.

Una seconda fascetta riscaldante mantiene la temperatura della miscela superiore a 300 °C in modo da avere un gas preriscaldato prima di arrivare al letto dove è presente il catalizzatore sorbente.

La temperatura della fascetta è regolata da un controllore PID della *Falcon Instruments* (Figura 2.4-5).



Figura 2.4-5 Controllori PID per fascette riscaldanti

- Micro-reattore

Il micro-reattore a letto fisso realizzato in laboratorio consiste di un tubo di acciaio inox 316L da 3/4", connesso con il resto dell'impianto da una serie di riduzioni da 1/2" e da 1/4".

Il diametro interno del forno è di 1,55 cm, che corrisponde ad una superficie di 1,887 cm².

La massa di solido caricata nel reattore è stata scelta in modo tale da ottenere una WHSV (weight hour space velocity), nell'ordine di 2,4 Ni_{CH4}/h*g_{Fe} riferita alla massa di Fe metallico, per evitare di considerare le varie forme di ossidazione di cui non se ne conosce la concentrazione in peso.

All'interno del reattore sono stati inseriti, oltre al letto fisso vero e proprio, due letti di zirconio dal diametro medio di 2149 µm tali da garantire che il letto di materiale caricato si trovi a metà del forno. La scelta di sferette di zirconio di diametro 2mm è dipesa dal fatto che si volevano diminuire le perdite di carico nel micro-reattore.

Per valutare le perdite di carico si fa riferimento alla formula di Ergun:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2 u}{\varepsilon^3 d_p^2} + \frac{1,75(1-\varepsilon)\rho u^2}{\varepsilon^3 d_p} \quad (9)$$

Dove ΔP sono le perdite di carico in Pa, L è la lunghezza del reattore in m, μ è la viscosità del fluido, ε è il grado di vuoto supposto essere compreso tra 0,3-0,4, d_p è il diametro medio delle particelle, ρ è la densità del gas, u è la velocità superficiale del gas.

- Forno

Per riscaldare il micro-reattore e mantenerlo alla temperatura di esercizio è stato utilizzato un forno tubolare da 3 kW della Carbolite (Figura 2.4-6); la regolazione della temperatura del forno è fatta tramite una termocoppia direttamente immersa nel letto fisso, la tenuta realizzata sulla termocoppia garantisce che non ci siano fuoriuscite di gas dal reattore.

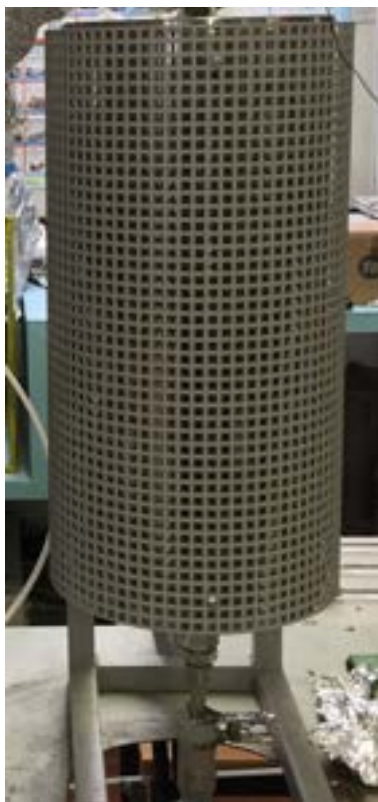


Figura 2.4-6 Forno Carbolite posizionato in verticale

La termocoppia è connessa al sistema PicoLog, a sua volta interfacciato con il micro controllore.

- Condensatore e raccogliatore di condensa

Il condensatore utilizzato è un comune condensatore di laboratorio in vetro temperato, l'acqua viene condensata per mezzo di glicol etilenico alla temperatura di 1 °C; il glicol è raffreddato in un criostato dotato di pompa per la circolazione del fluido.

La configurazione interna a spirale del condensatore garantisce una superficie sufficiente per la condensazione dell'acqua; una zona di separazione acqua/gas permette la separazione delle due fasi evitando fenomeni di trascinamento del liquido.

L'acqua è raccolta in una beuta di vetro con collo smerigliato da 50 ml, connessa alla zona di separazione dei due fluidi. La beuta va svuotata per sicurezza ogni 40 ml di condensato, evitandone il completo riempimento.

In Figura 2.4-7 è riportato il sistema di condensazione e raccolta.

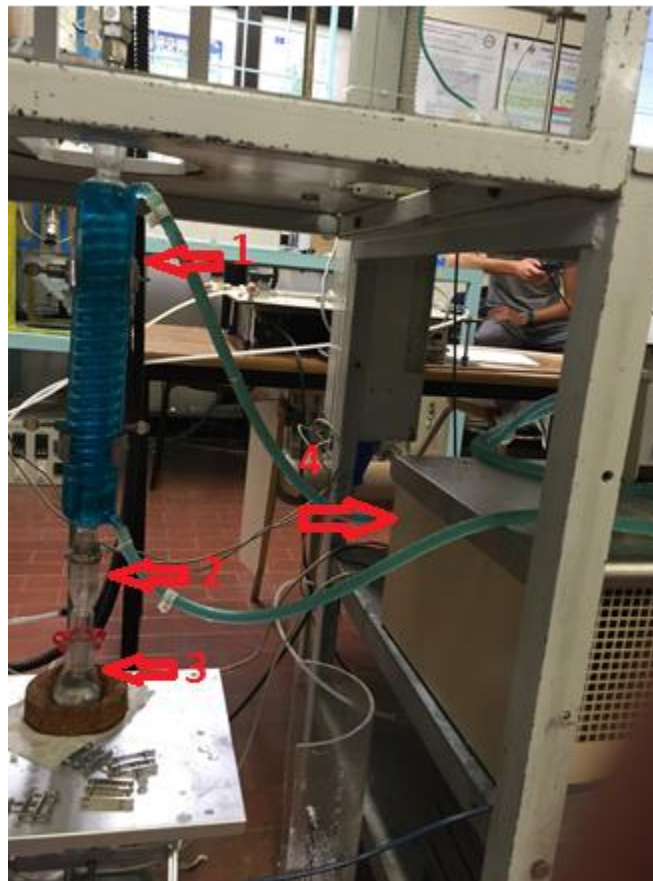


Figura 2.4-7 Sistema condensatore (1) -separatore acqua/gas (2) -raccoglitore di condensa (3) con un dettaglio del criostato (4)

- Mass flow meter

All'uscita del sistema e prima della sezione degli analizzatori è posto un *mass flow meter* che misura la portata totale in uscita dal sistema, questo strumento è simile ad uno dei MFC posti in mandata per i gas ma impostato non per la regolazione ma per la sola misura. Lo strumento è tarato con azoto ed ha un fondo scala pari a 5 NI/min di gas.

La portata dello strumento va corretta conoscendo il fattore di correzione per il gas di taratura, la concentrazione dei vari gas in uscita e i rispettivi fattori di correzione per questi gas.

- Analizzatori di composizione on-line

Il gas che ha attraversato il MFM è inviato alla sezione di analisi delle composizioni che è costituita da due strumenti: *ABB Uras 14*, che misura CO, CO₂ e CH₄, accoppiato con un *ABB Caldos* per la misura dell'H₂. I dati vengono acquisiti dal sistema integrato DIGIPOWER srl con una frequenza che può essere scelta dall'utente all'inizio della prova e al massimo può essere di un punto ogni secondo.

- Microcontrollore e sistema di analisi dati

I diversi strumenti che costituiscono l'impianto in scala laboratorio sono connessi tra loro da un microcontrollore realizzato dalla DIGIPOWER srl. Il microcontrollore è a sua volta collegato a un computer su cui è installato un software, sempre della stessa società, che permette:

- di acquisire contemporaneamente i dati di tutte gli strumenti (termocoppie, analizzatore di composizione, manometri)
- di regolare l'apertura e la chiusura dei MFC in modo automatico, avviare la pompa a siringa alla corretta portata, e funge anche da controllore, con azione proporzionale-integrale PI, per il forno Carbolite.

Lo schema di funzionamento è riportato in Figura 2.4-8.

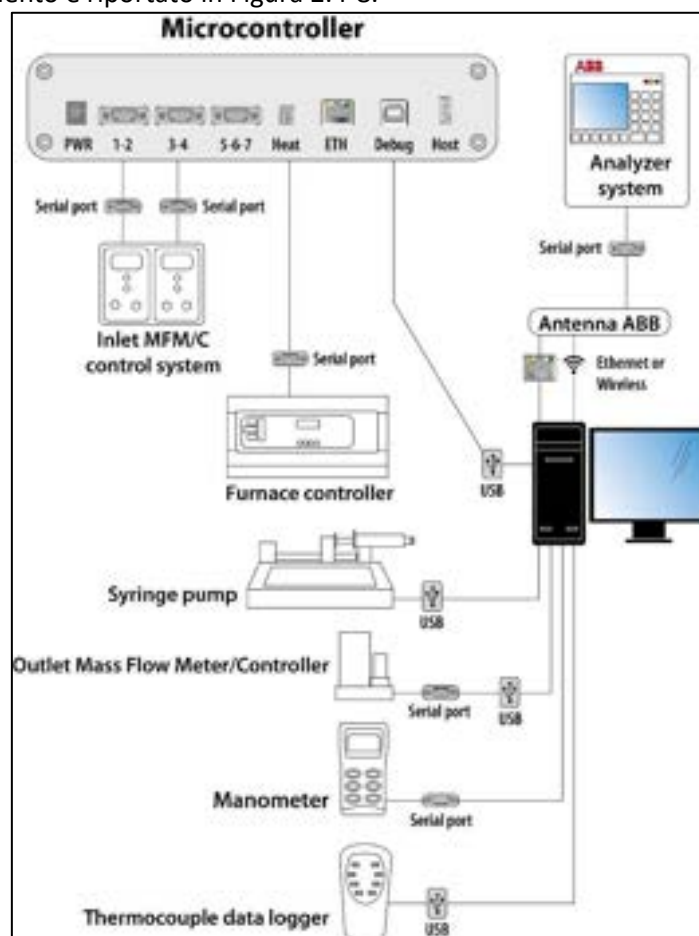


Figura 2.4-8 Sistema di controllo automatizzato UNIVAQ (DIGIPOWER copyright)

3 Risultati e discussione

3.1 Effetto dei pretrattamenti sulla struttura interna del sorbente

3.1.1 Effetto del trattamento di zeolizzazione

A valle del trattamento termico di zeolizzazione si ha la formazione, a partire dalla mullite un allumino-silicato, di zeolite con caratteristiche simili alla zeolite 13X che è disponibile in commercio. Si ha quindi l'introduzione all'interno del reticolo cristallino del sodio.

Ciò è osservabile andando a studiare i picchi degli spettri di diffrazione della cenosfera lavata con acido e della zeolite (Figura 3.1-1), relativo alla prima sintesi che non prevede il passaggio in autoclave a 110 °C

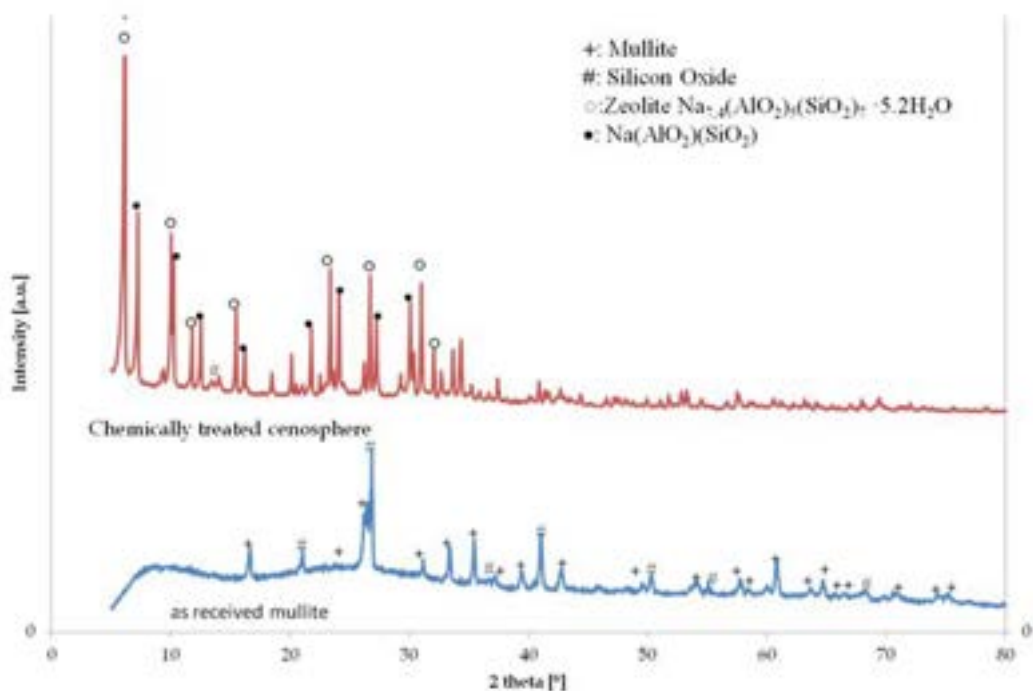


Figura 3.1-1 Spettri di diffrazione per la mullite e per la stessa mullite trattata chimicamente con NaOH

Si può osservare (Figura 3.1-1) come la trasformazione sia relativamente drastica, la mullite è completamente convertita in zeolite X e in sodio allumino silicato.

La sintesi in autoclave comporta la stessa trasformazione in termini quantitativi, ma produce differenti tipologie di sodio allumino silicati come si può vedere in Figura 3.1-2. Inoltre dato che si tende a formare più zeolite, fa in modo che all'interno del campione si abbassi il tenore di SiO_2 libera.

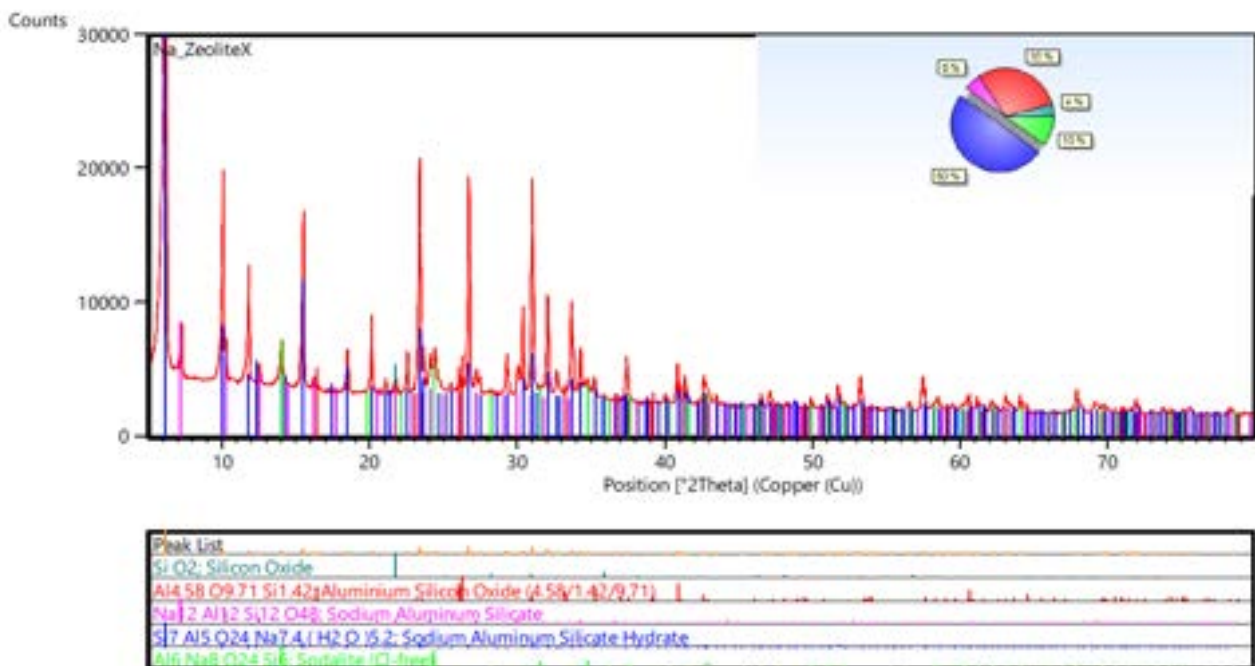


Figura 3.1-2 Spettro di diffrazione della Zeolite-x prodotta con trattamento termico in autoclave

La sintesi in autoclave risulta essere interessante per l'elevata area superficiale del prodotto finale del trattamento termico, come si evince dai risultati delle prove BET-BJH riportati in Tabella 3.1 1.

Tabella 3.1-1 Risultato analisi BET-BJH per la cenosfera tal quale, per la zeolite sintesi 1 e sintesi 2

		1-AF	Zeolite sintesi 1	Zeolite sintesi 2
Area superficiale BET		0,488 m ² /g	256,202 m ² /g	502,004 m ² /g
Volume dei pori	adsorbimento	0,001 cc/g	0,052 cc/g	0,060 cc/g
	desorbimento	-	-	0,061 cc/g
Diametro medio pori (4V/A)	adsorbimento	161 Å	461 Å	398 Å
	desorbimento			391 Å

Si può osservare come il trattamento chimico produca un sostanziale aumento dell'area superficiale del sistema che ci si avvicina ai valori indicati per una zeolite industriale 13X. Si noti inoltre come un trattamento sottopressione produca il raddoppio dell'area superficiale.

Si passa così da una cenosfera con area superficiale al limite con i valori di rilevabilità dello strumento ad una zeolite con area comparabile a quella di un catalizzatore industriale. Pertanto, si può pensare di impregnare quest'ultima invece della cenosfera tal quale, in modo tale da avere maggiore area di contatto e possibilmente una maggiore attività dei catalizzatori.

È pur vero che, se si vogliono effettuare trattamenti termici di sintering sulla zeolite per incrementarne la resistenza meccanica, deve essere valutata l'area superficiale finale dopo il trattamento termico. Infatti, la zeolite dopo il trattamento chimico è piuttosto delicata e produce polveri con diametro medio di 125 µm. Infine nelle figure (Figura 3.1-3 e Figura 3.1-4) si possono notare le immagini al SEM e le analisi EDS effettuate sulle zeoliti prodotte.

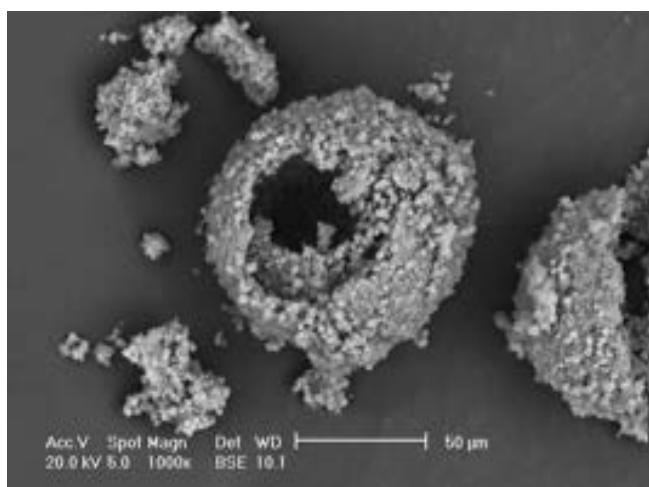


Figura 3.1-3 Cenosfera zeolizzata sintesi 1 (1000x)

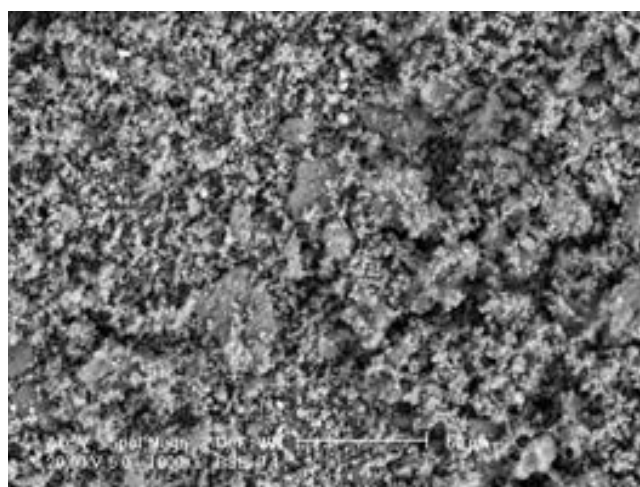


Figura 3.1-4 Cenosfera zeolizzata sintesi 2 (1000x)

Dal confronto delle due immagini si vede come l'attacco con NaOH comporti la "cannibalizzazione" delle strutture sferiche che si è visto essere tipiche delle cenosfere, in particolare la seconda sintesi produce un numero molto maggiore di strutture porose e la quasi totale scomparsa delle calotte sferiche (se ne intravedono alcune nel background). Nella successiva immagine (Figura 3.1-8) si vede invece un dettaglio di un guscio di mullite che ha reagito, viene in particolare messa a nudo la struttura di mullite, ossidi di ferro e altri elementi che forma una vera e propria trama, con intorno strutture invece ricche di Na-Al-Si.

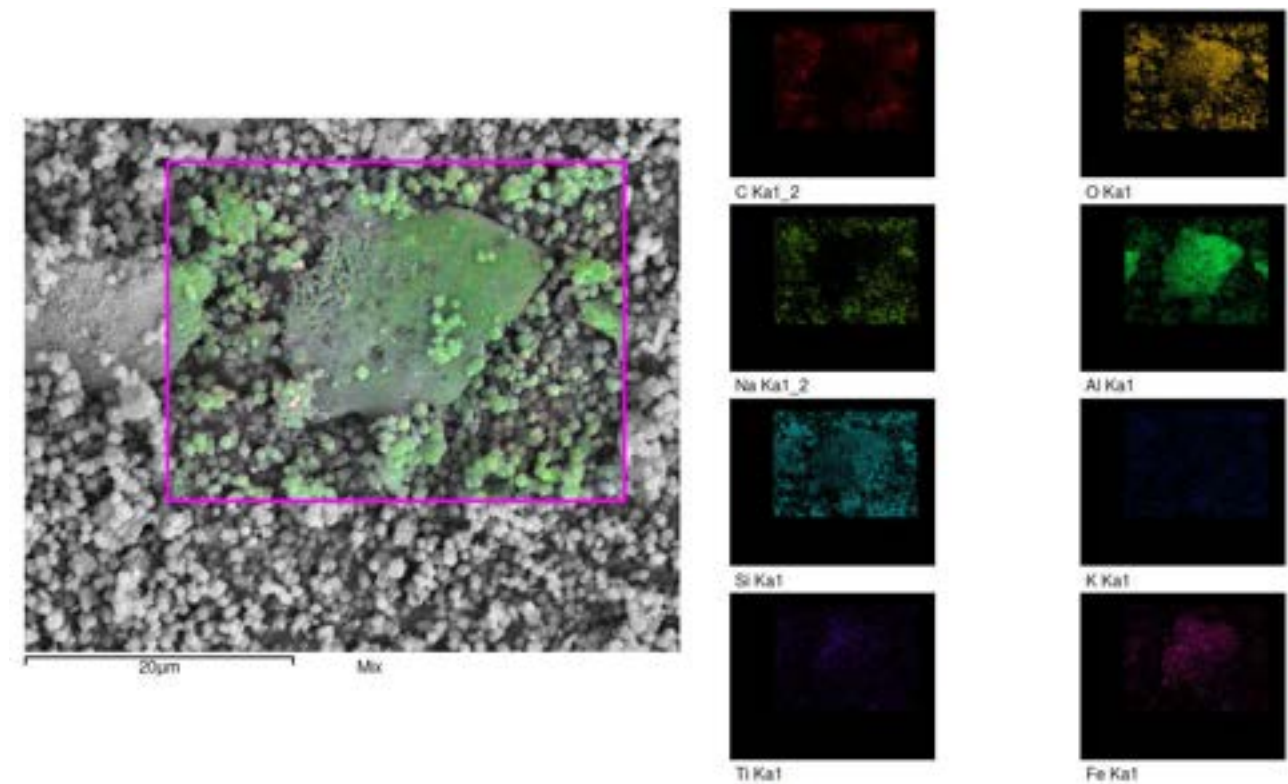


Figura 3.1-5 Dettaglio di una cenosfera zeolitizzata con la seconda tipologia di sintesi, si noti la “trama” evidenziata nel dettaglio

3.1.2 Effetto del pretrattamento di sintering sulle caratteristiche del supporto

A valle del sintering si osserva una diminuzione del volume occupato dalla pasticca principalmente dovuta al fenomeno stesso che tende naturalmente ad avvicinare le molecole. Per quanto riguarda la mullite (cenosfera) a 1200 °C si ha una contrazione minore della pasticca rispetto a 1400 °C ciò evidenzia che l'aumento della temperatura produce una maggior sintering delle polveri. In Figura 3.1-6 sono riportati i grafici con la diminuzione percentuale dell'altezza e del diametro delle pasticche post sintering al variare della granulometria con cui è stata realizzata la pasticca stessa.

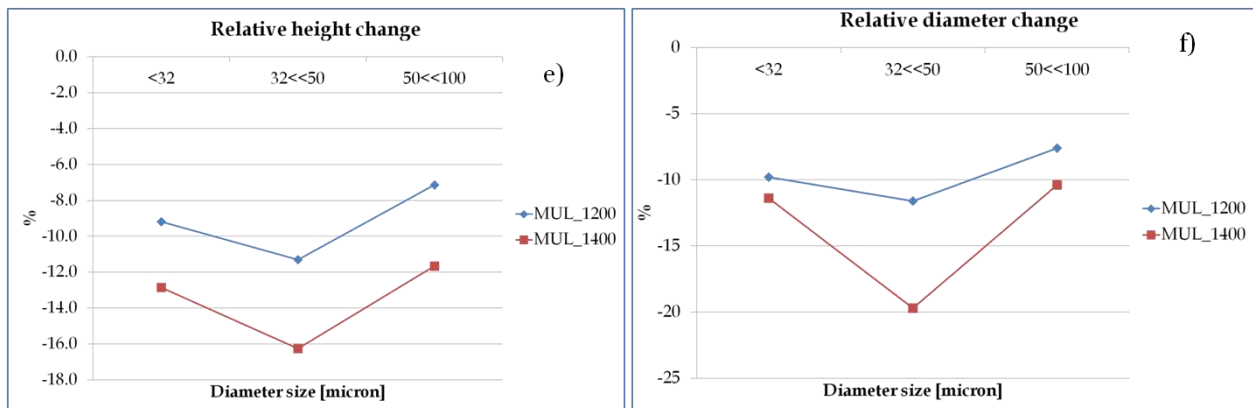


Figura 3.1-6 Variazione percentuale dell'altezza (a sinistra) e del diametro (a destra) al variare della granulometria della polvere con cui è stata realizzata la pasticca.

Inoltre, dai risultati si evidenzia come tra 32-50 micron si ha sempre la contrazione maggiore sia per il diametro che per l'altezza sia a 1200 °C che a 1400 °C, questo probabilmente deriva da come geometricamente si posizionano le particelle nello spazio.

La zeolite, invece, non può essere portata a 1400 °C in quanto si ha la fusione della pasticca; in Figura 3.1-7 si osserva questo fenomeno rispetto a una pasticca di mullite trattata a 1400 °C.



Figura 3.1-7 A sinistra due pasticche zeolite fuse rispetto alla mullite, trattamento termico 1400°C

La zeolite presenta una diminuzione di volume rispetto alla semplice mullite molto maggiore (circa -33% diametro e 20% altezza), inoltre cambia anche il colore che nella mullite tende ad un grigio mentre nella zeolite ad un grigio dalle tonalità molto scure. Rispetto alla mullite, la riduzione della zeolite è circa una volta e mezza più piccola, in Figura 3.1-8 si vede chiaramente un confronto tra le differenti pasticche.



Figura 3.1-8 Pasticche di Mullite a 1200 °C (a sinistra), Zeolite a 1200 °C (al centro) e Mullite a 1400 °C (a destra)

Dalla caratterizzazione SEM dei campioni di mullite trattati a 1200 °C e 1400 °C (Figura 3.1-9 e Figura 3.1-10 rispettivamente) è emerso come il trattamento a 1400 °C comporta una struttura omogenea, con una superficie che risulta essere composta da un unico blocco di materiale. Al contrario frammenti di pasticca trattati a 1200 °C che all'apparenza sembrano omogenei hanno di fatto una microstruttura alveolare in cui si osservano ancora le strutture sferiche o semisferiche che si avevano nella cenosfera di partenza. Nel secondo caso sembra che il campione si presti in modo migliore ad essere impregnato con una fase catalitica o a depositare dell'ossido di calcio sullo stesso.

Si vede immediatamente che il campione trattato a 1200 °C presenta delle strutture più complesse e con più cavità, al contrario il campione trattato a 1400 °C sembra completamente estraneo al primo, ciò è dovuto alla più elevata temperatura di sintering, comporti un'omogeneizzazione delle superfici. In entrambi i campioni si osserva, però un fenomeno di segregazione del ferro che corrisponde alla formazione di strutture "spugnose" che nelle immagini, effettuate con il metodo BSE corrispondono a zone con colore più chiaro che si è visto essere dovuto alla presenza di elementi dal più alto peso molecolare. Si evidenzia che le immagini sotto riportate sono effettuate allo stesso identico ingrandimento.

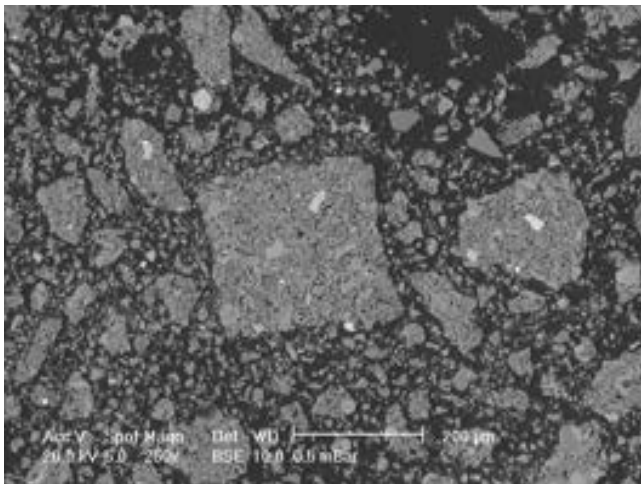


Figura 3.1-9 Pasticca di cenosfera mullitica dopo trattamento a 1200 °C (250x)

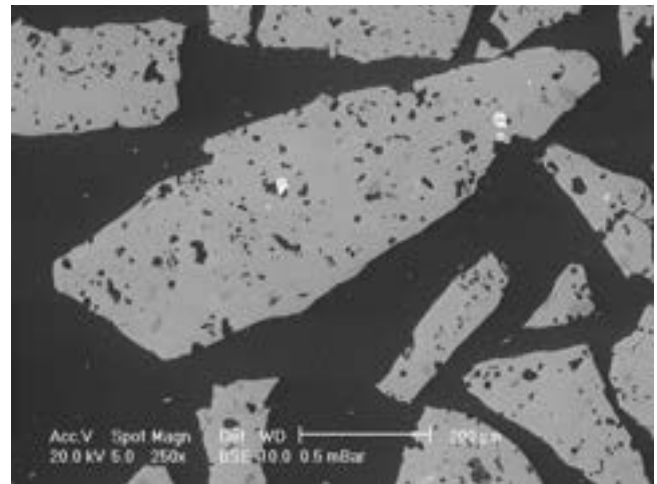


Figura 3.1-10 Pasticca di cenosfera mullitica dopo trattamento a 1400 °C (250x)

A supporto dello studio sono state effettuate delle prove di “compattazione” (Figura 3.1-12) ovvero è stata valutata la resistenza meccanica di un campione di polveri con un’apparecchiatura che comunemente è utilizzata per test di trazione o compressione, lo strumento è un *MTS 322 Test Frame()*. Nell’apparecchiatura è stato inserito un portacampioni realizzato ad hoc e riempito, su un pistone in acciaio è fatto insistere un carico crescente fino ad arrivare a 12 kN. La rigidità meccanica del materiale è messa a confronto con la rigidità di due presi come riferimento, un’olivina e della dolomite. In particolare si osserva che la pasticca (1_TAF) ha una rigidità maggiore rispetto alle polveri tal quali (1_AF) o alla polvere con il solo calcio (1_S50_C(HNO₃)_F), gli altri materiali riportati sono una mayenite impregnata con Ni e una mayenite con il calcio materiali preparati per il progetto Ascent, da cui però si può dedurre come la presenza dell’ossido di calcio tende a far compattare le polveri e quindi ad infragilire il materiale risultante. La pasticca si rompe non appena raggiunge il carico critico, equivalente ad una pressione massima di 69 MPa, il carico insiste poi sui frammenti della stessa pasticca che però risultano avere una resistenza meccanica superiore alla mullite tal quale (1-AF).



Figura 3.1-11 MTS 322 Test Frame

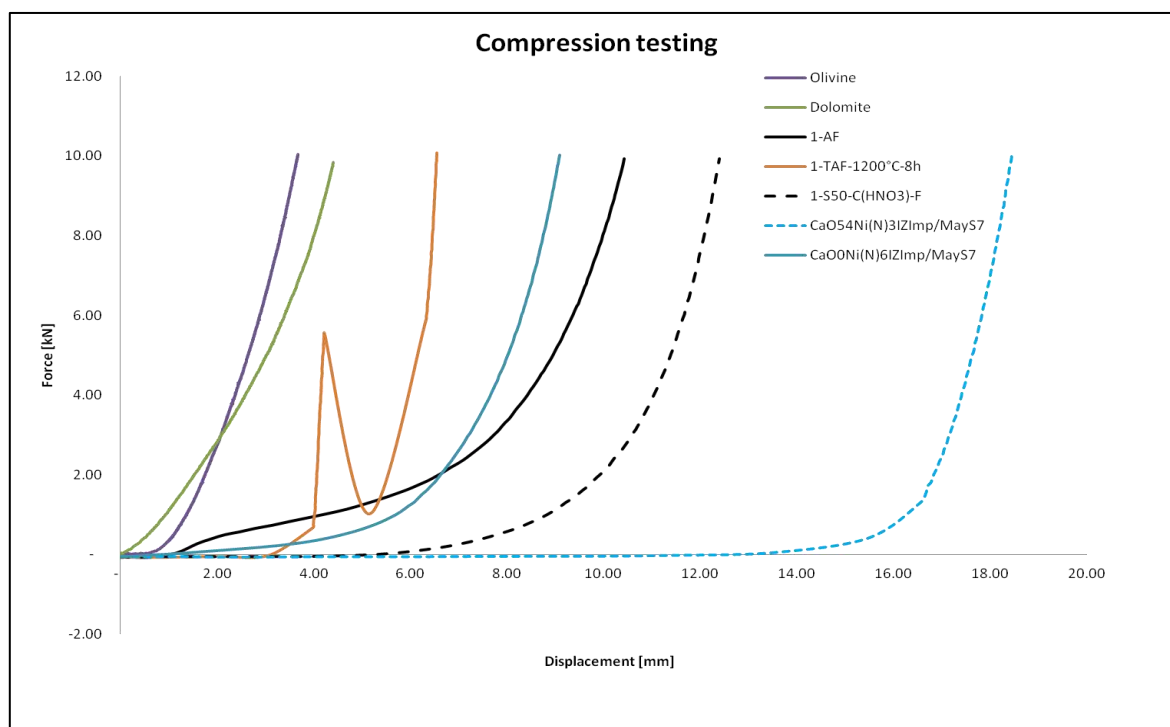


Figura 3.1-12 Risposta di un campione di cenosfera sinterizzato all'applicazione di un carico crescente

Gli spettri di diffrazione dei campioni di mullite sinterizzati sono riportati in Figura 3.1-13.

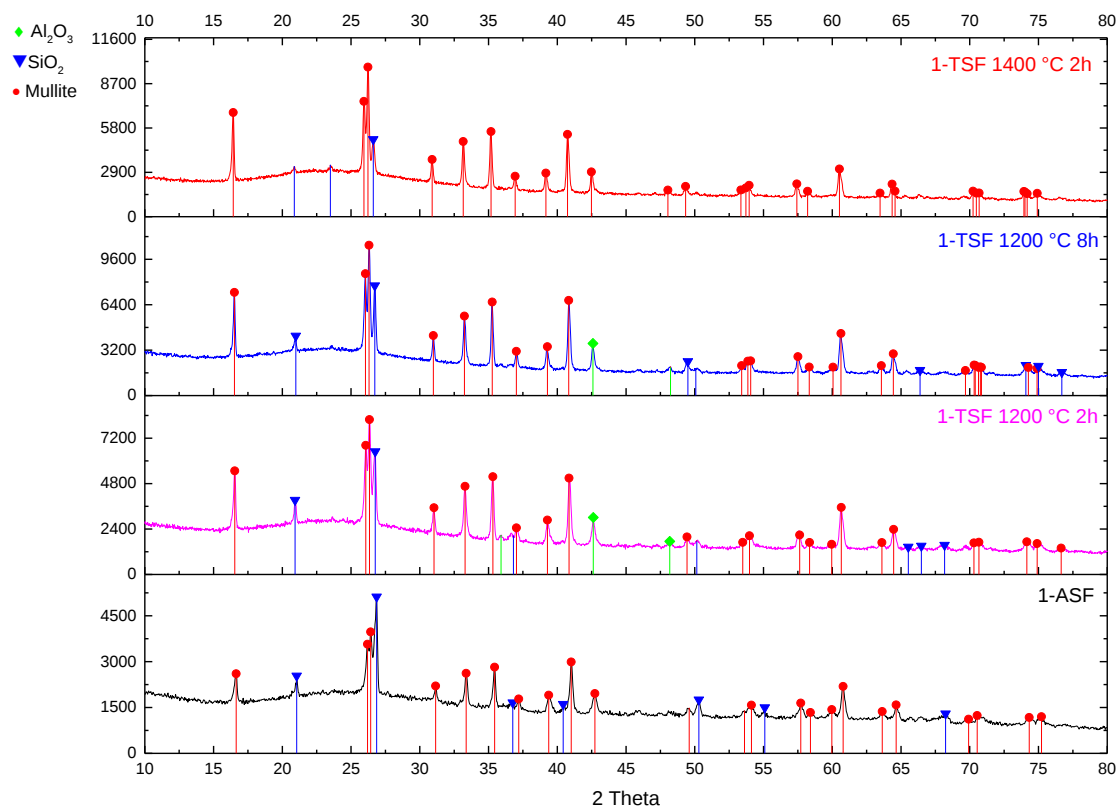


Figura 3.1-13 Spettri di diffrazione mullite trattata termicamente.

Dagli spettri per la mullite si nota che a 1200 °C si ha la probabile formazione per effetto del calore fornito di allumina, ciò non avviene a temperature più alte 1400 °C in quanto a queste temperatura si ha la formazione della mullite [8]. Se si ha formazione dell'allumina, probabilmente si ha la formazione di una fase particolarmente dura e resistente, ciò potrebbe determinare un aumento della resistenza meccanica del campione considerato.

Per quanto riguarda il trattamento termico effettuato sulla zeolite, essenzialmente comporta il cambiamento delle fasi, in particolare tende verso la formazione di zeoliti con maggiore rapporto Al/Si (Figura 3.1-14 e Figura 3.1-15).

Da notare come i picchi in seguito al trattamento termico siano più alti e più stretti ciò sta ad indicare che il trattamento termico, come ci si aspetta, produce una maggiore cristallizzazione del campione.

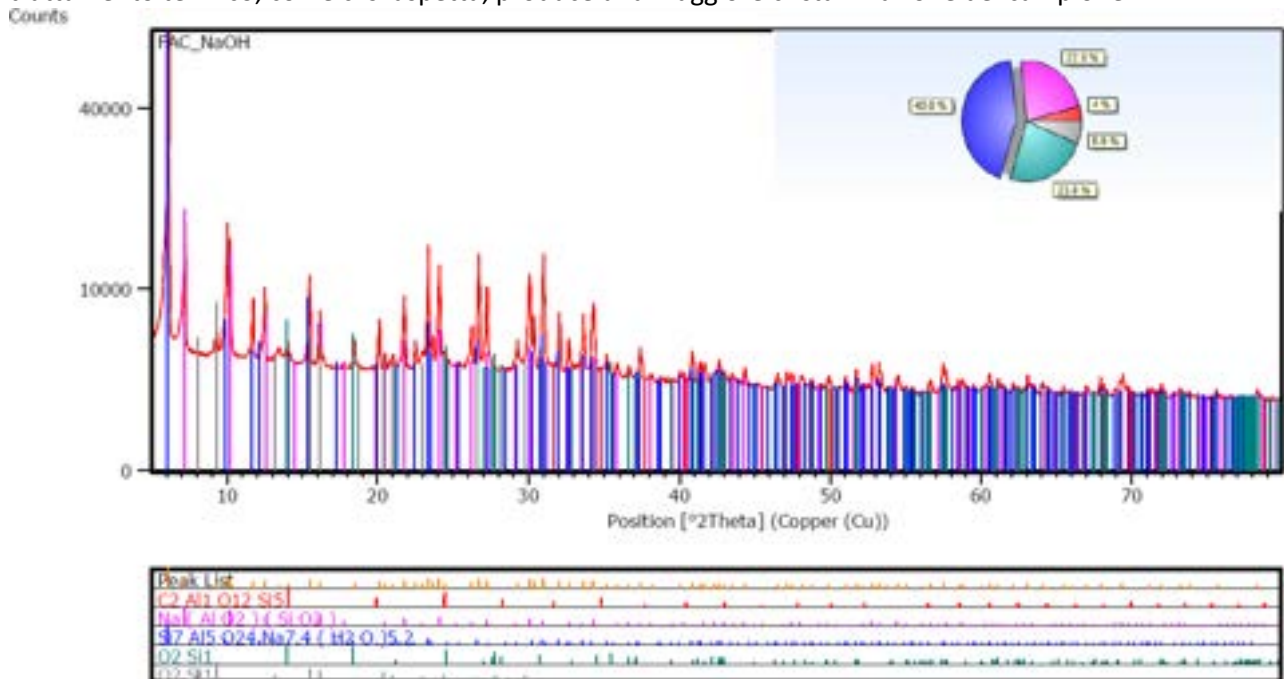


Figura 3.1-14 Spettro di diffrazione zeolite da cenosfera mullitica

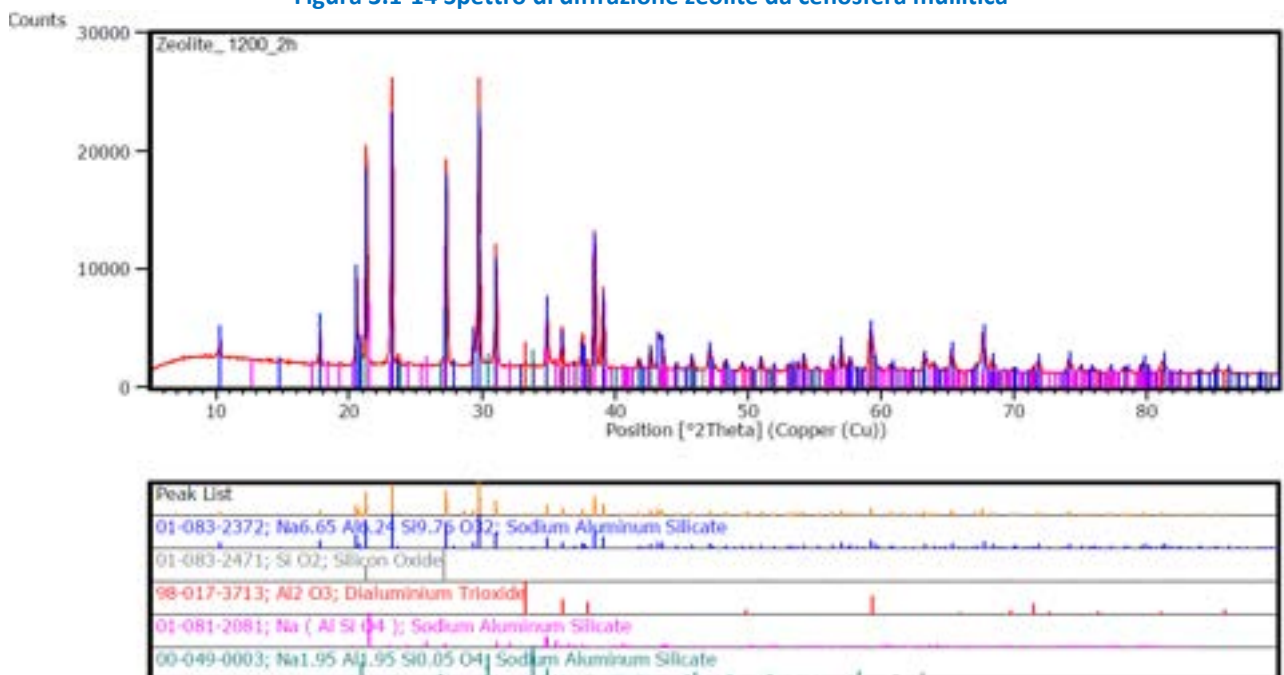


Figura 3.1-15 Spettro di diffrazione zeolite da cenosfera mullitica trattata a 1200 °C

Da questa serie di informazioni sono state scelte le condizioni da cui si partirà per produrre supporti con resistenza meccanica aumentata. In particolare è stata scelta 1200 °C come temperatura di trattamento termico per diversi motivi:

- 1) per poter sfruttare anche la zeolite che a temperature più alte fonde,
- 2) per non spingere troppo il sintering ed avere la completa occlusione dei mesopori presenti,
- 3) la mullite in queste condizioni produce dell'allumina che potrebbe migliorare la resistenza meccanica del supporto,
- 4) si forma una struttura alveolare nella mullite, cominciando a legare differenti particelle, ciò può permettere una migliore deposizione del CaO o una migliore impregnazione con la fase attiva (Fe o altri elementi che siano inseriti nel sistema con la tecnica precedentemente descritta "wet impregnation").

Per la mullite si effettuerà il sintering per 2-4 h, mentre per la zeolite risultano sufficienti 2h di trattamento (la contrazione delle pasticche è comunque maggiore rispetto alla zeolite).

3.2 SER tests

I test di SE-SMR sono stati portati avanti con le apparecchiature sopra descritte.

I test sono stati condotti su campioni di solo catalizzatore, sul materiale bifunzionale e miscelando all'interno del letto fisso un uguale quantità di catalizzatore e di sorbente.

Dato che i risultati sono stati di scarso interesse, evidenziando una quasi totale mancanza di conversione del metano, si è poi optato per utilizzare i catalizzatori preparati in tandem con un catalizzatore industriale per il reforming, questo è utile a capire se il catalizzatore preparato può essere utilizzato come catalizzatore per incrementare ulteriormente la quantità di H₂, catalizzando la reazione di WGS. Per fare ciò si è deciso di testare i materiali preparati in combinazione con una piccola quantità di catalizzatore industriale (all'incirca 1 g di catalizzatore industriale con contenuto nominale di Ni pari al 15 %), si è inoltre deciso di separare il catalizzatore industriale dai materiali preparati sorbente e catalizzatore, come nello schema riportato in Figura 3.2-1.

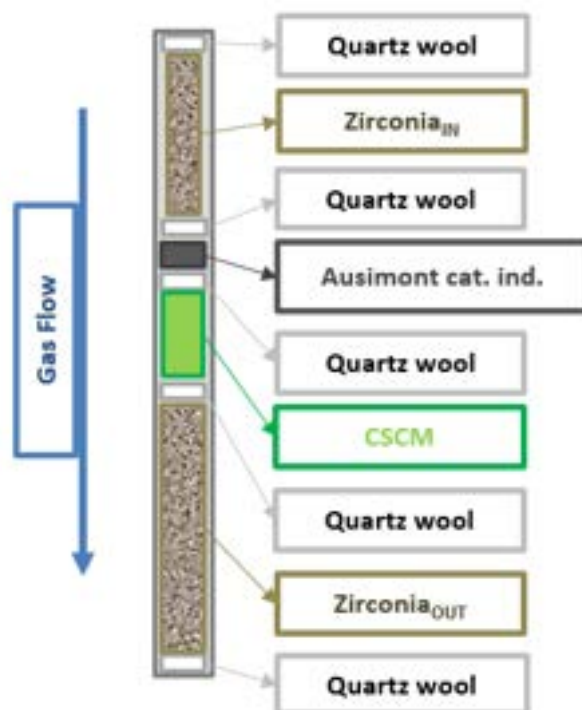


Figura 3.2-1 Schema del riempimento del reattore tubolare

I principali risultati di questi studi sono di seguito riportati.

3.2.1 Risultati SER test

Il primo materiale testato all'interno del reattore è stato il catalizzatore con 15 % in peso di ferro, si è partiti da test di lunga durata per capire se la reazione di reforming potesse avvenire con questa tipologia di catalizzatore. Il test è stato strutturato in modo tale che il catalizzatore fosse esposto a valori di temperatura diversi a partire da 650 °C fino a 850 °C. Così facendo si è voluto investigare la temperatura alla quale il catalizzatore iniziasse ad essere attivo.

Nelle successive figure (Figura 3.2-2 e Figura 3.2-3) sono illustrati i risultati di questo test. Da ciò che si può dedurre, ha inizio dell'attività catalitica con successiva repentina disattivazione, probabilmente dovuta all'azione dell'acqua che ha riossidato il ferro precedentemente ridotto. Dopodiché si osserva a 850 °C la formazione di un po' di H₂ circa 6-7% che può essere associata ad un cracking termico del metano [9], dato che non si ha conseguente formazione né di CO né di CO₂.

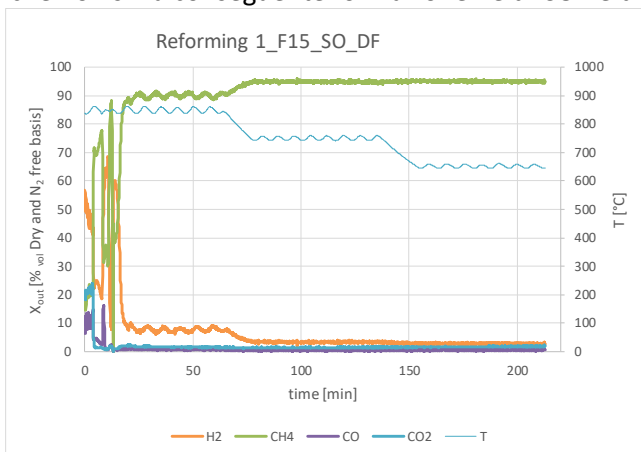


Figura 3.2-2 Curva delle concentrazioni su base priva di N₂ al variare della temperatura

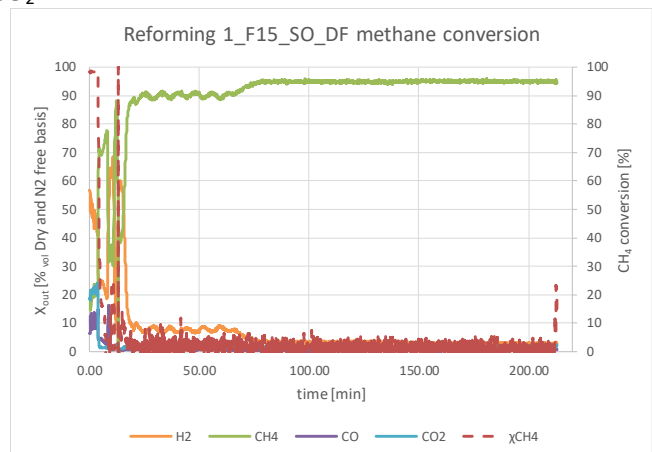


Figura 3.2-3 Curva della conversione del metano per 1_F15_SO_DF

A temperature più basse (650-750 °C) non si osserva nessuna variazione sostanziale della concentrazione di H₂. La situazione cambia invece per il CSCM Fe 15% CaO 50%, in quanto alla temperatura di 850 °C si comincia ad osservare la formazione di CO₂, ciò che si ha probabilmente è un blando reforming probabilmente legato solo in parte alla fase catalitica presente, forse imputabile alle interazioni Fe-Ca, ma che avviene principalmente in fase omogenea [9], a cui va sommata l'attività catalitica del solo Ferro "libero" che converte il CO che si forma in CO₂ e H₂. Sembra probabile che la presenza di CaO e Fe legati in fasi miste favorisca questo debole reforming.

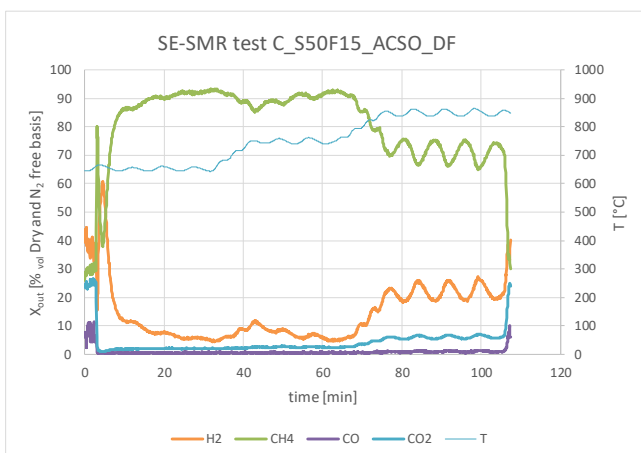


Figura 3.2-4 Andamento delle concentrazioni durante la prova.

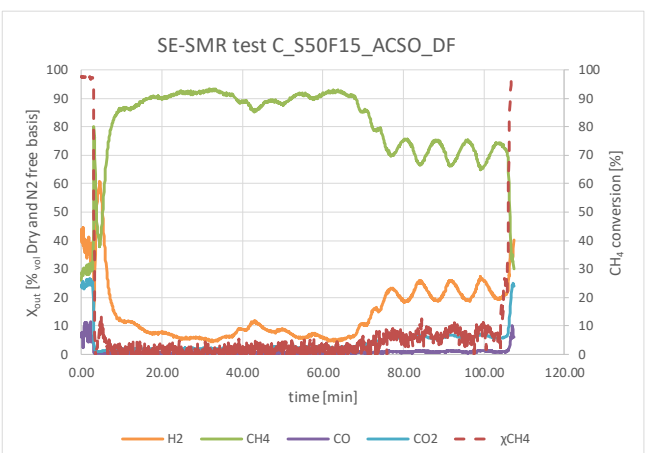


Figura 3.2-5 Curva conversione metano di C_S50F15_ACSO_DF

Quanto detto sembra essere confermato miscelando nello stesso letto quantità uguali del solo sorbente (3 g, 50 % CaO) e del solo catalizzatore (3 g, 15% Fe). In questo caso, si può osservare lo stesso fenomeno descritto precedentemente, ma con una diminuzione dell'attività del catalizzatore, dovuto alle interazioni più deboli Ca-Fe.

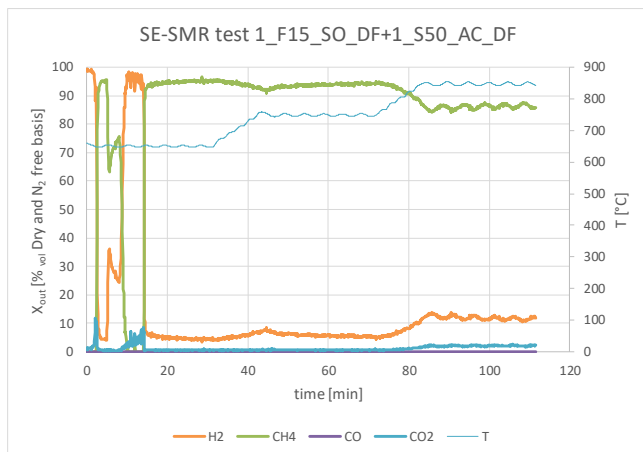


Figura 3.2-6 SE-SMR della miscela solo catalizzatore più solo sorbente

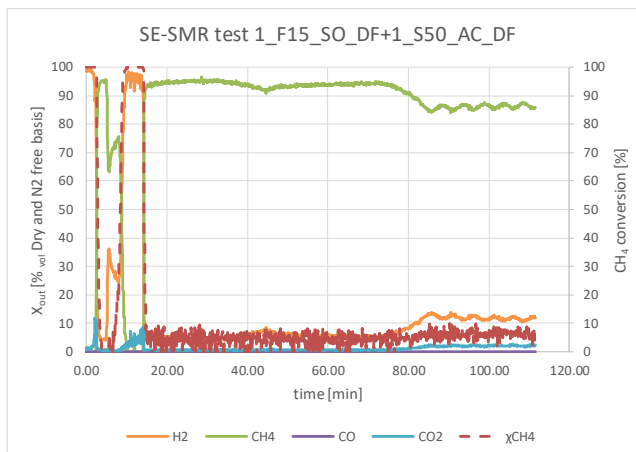


Figura 3.2-7 Curva di conversione del metano per la miscela solo catalizzatore solo sorbente

Il fenomeno che avviene non è però di interesse per i campi di temperature tra 600-650 °C. Per evidenziare una possibile attività anche a temperature più basse nei confronti della sola reazione di WGS si è deciso di combinare un letto in cui è presente un catalizzatore industriale (Ausimont, 15% Ni) ed un letto in cui alternativamente è presente o la miscela sopra descritta di sorbente e catalizzatore o solo il sorbente, opportunamente diluito con del carborundum per avere la stessa altezza del secondo letto (Figura 3.2-1). Inoltre per favorire la reazione di WGS si aumenta la portata di metano inviata nei due letti in serie, in questo modo dovrebbe essere più evidente una variazione della portata e della concentrazione di H₂.

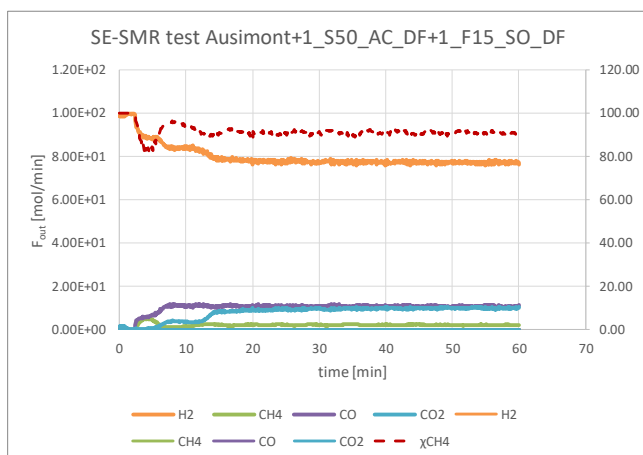


Figura 3.2-8 Curve delle concentrazioni su base priva e della conversione del metano per la "miscela" sorbente catalizzatore in combinazione con un letto separato di catalizzatore industriale

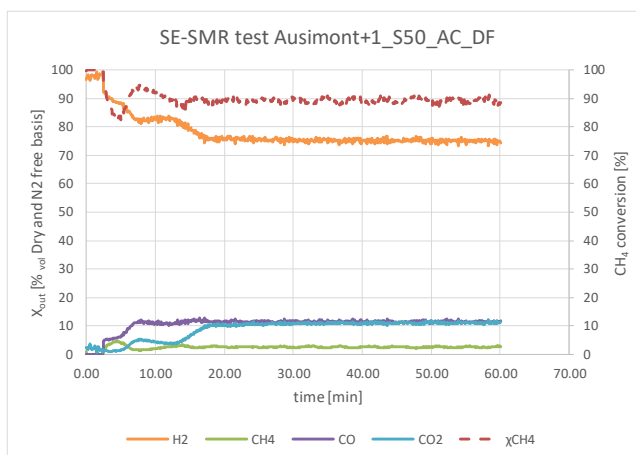


Figura 3.2-9 Curve delle concentrazioni su base priva e della conversione del metano per il solo sorbente in combinazione con un letto separato di catalizzatore industriale

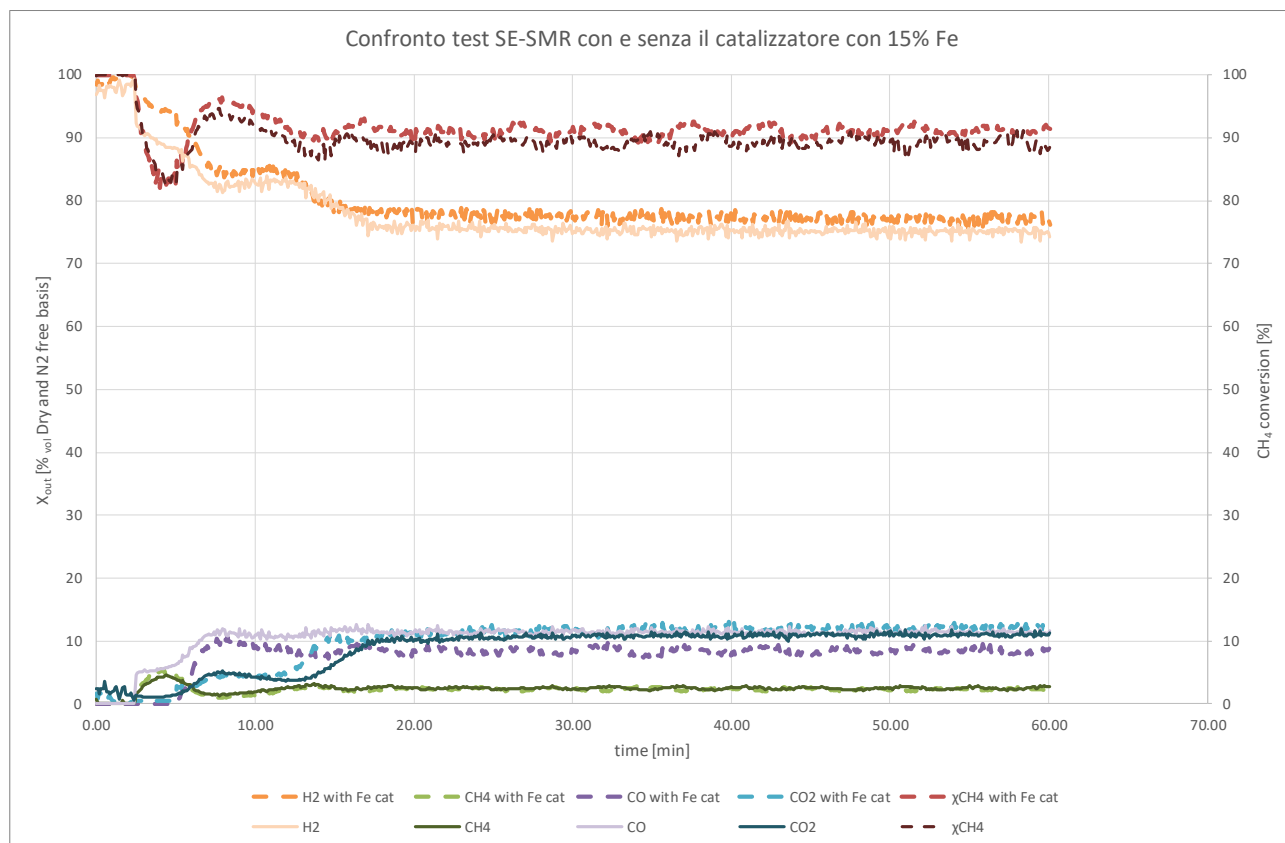


Figura 3.2-10 Confronto tra i due test con e senza catalizzatore con il 15% Fe

In Figura 3.2-10 si può notare un confronto tra i due test con e senza catalizzatore con il 15 % Fe, si può notare come anche se la conversione aumenta e aumenta la produzione di H_2 , questi aumenti non sono sostanziali, intorno al 3-4 %. Essi sono dovuti alla capacità del catalizzatore con il ferro di far avvenire la reazione di *water gas shift* come per altro evidenziato dalle prove precedenti. L'attività non è molto elevata anche per il fatto che l'accesso al catalizzatore, che come si è visto precedentemente dalle immagini al SEM, si trova all'interno delle cenosfere. In queste condizioni di processo si evidenzia un miglioramento nella produzione di H_2 abbastanza evidente.

Con le stesse condizioni delle due ultime prove, si intende preparare nell'eventuale proseguo dell'attività una prova con il catalizzatore industriale associato al solo catalizzatore con il Fe, per effettuare un benchmarking con i precedenti test. In più si sta valutando di associare il Fe con il Ni o altri metalli preziosi, come catalizzatori multicomponente.

4 Conclusioni

In conclusione, per quanto riguarda i catalizzatori a base di Fe, con e senza CaO, preparati in questo studio, questi non presentano quasi nessuna attività nei confronti della reazione di reforming alla temperatura considerata interessante per il processo di SE-SMR. Dalle prove eseguite si è però evidenziato che questi catalizzatori possono forse trovare interesse per processi di WGS catalizzando almeno in parte questa tipologia di reazioni a 650 °C.

Sono state trovate le condizioni per ottenere un supporto con caratteristiche di resistenza e area superficiale più elevata, rispettivamente attraverso sintering del supporto e attraverso la zeolizzazione delle cenosfere con NaOH. I supporti così realizzati possono essere impiegati per la preparazione di catalizzatori sia a base di Fe che di Ni con caratteristiche più interessanti. Le zeoliti finora prodotte sono state testate in laboratorio in processi in pressione (10-20 bar) per la cattura della CO_2 .

Infine sui materiali già preparati sono in programma test di WGS che verranno portati avanti nei prossimi mesi, si stanno inoltre individuando altri processi della chimica organica che possano impiegare con successo i catalizzatori fin qui realizzati.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] P. Masset, J. Y. Poinso, and J. C. Poignet, "TG/DTA/MS Study of the thermal decomposition of $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 83, no. 2, pp. 457–462, Feb. 2006.
- [2] R. Zboril, M. Mashlan, and D. Petridis, "Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications [†]," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 969–982, Mar. 2002.
- [3] R. V. Siriwardane, J. A. Poston Jr, E. P. Fisher, M.-S. Shen, and A. L. Miltz, "Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 152, no. 3, pp. 219–236, 1999.
- [4] J. Mu and D. D. Perlmutter, "Thermal decomposition of inorganic sulfates and their hydrates," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 20, no. 4, pp. 640–646, Oct. 1981.
- [5] G. L. Clark, *The Encyclopedia of Spectroscopy*. 1960.
- [6] R. W. Cahn and E. M. Lifshitz, *Concise Encyclopedia of Materials Characterization*. 2013.
- [7] K. Zhao, F. He, Z. Huang, G. Wei, A. Zheng, H. Li, and Z. Zhao, "Perovskite-type oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ for chemical looping steam methane reforming to syngas and hydrogen co-production," *Appl. Energy*, vol. 168, pp. 193–203, 2016.
- [8] G. Sedmale, I. Raubiska, A. Krumina, and A. Hmelov, "Effect of Illite Clay Additive on Sintering, Phase Composition and Properties of Mullite- ZrO_2 Ceramics / Illītu mālu piedevas ietekme uz mullīta- ZrO_2 keramikas saķepšanu, fāžu sastāvu un īpašībām," *Mater. Sci. Appl. Chem.*, vol. 32, no. 1, Jan. 2015.
- [9] J. R. Rostrup-Nielsen, "Catalytic Steam Reforming," in *Catalysis*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984, pp. 1–117.