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

Idrogenazione dell'anidride carbonica ad idrocarburi tramite la sintesi di Fischer-Tropsch modificata: effetto dell'aggiunta di terre rare in catalizzatori a base ferro

Relatori

prof. Raffaele Pirone
prof. Samir Bensaid

Candidato

Anna Maria Narducci

Dicembre 2022

Indice

PARTE GENERALE 1
1 Introduzione 1
2 Stato dell'arte 3
2.1 Cattura e riutilizzo della CO_2 3
2.2 Produzione di H_2 5
2.3 Idrogenazione della CO_2 7
2.3.1 Catalizzatori multifunzionali 8
2.3.2 Fase attiva 9
2.3.3 L'importanza dei promotori 10
2.3.4 Meccanismo di reazione 12
2.3.5 Cambio di selettività dei prodotti per aggiunta di zeoliti 14
PARTE SPERIMENTALE 17
3 Strumentazione e metodi 17
3.1 Sintesi dei catalizzatori 17
3.1.1 Fase attiva 5%Na-Fe_3O_4 imp 17
3.1.2 Fase attiva 1%Na-Fe_3O_4 cop 18
3.1.3 Impregnazione della fase attiva 1%Na-Fe_3O_4 cop 18
3.1.4 Zeolite gerarchizzata 20
3.1.5 Core-shell 20
3.2 Preparazione dei pellets 21
3.3 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori 21
3.3.1 Analisi mediante fisisorbimento di N_2 a 77 K 21
3.3.2 Diffrazione a raggi X (XRD) 23
3.3.3 Riduzione a temperatura programmata (H_2 - TPR) 24
3.3.4 Desorbimento di ammoniaca a temperatura programmata (NH_3 - TPD) 25
3.3.5 Spettroscopia infrarossa (FTIR-ATR) 26
3.3.6 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM) 27
3.3.7 Microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a dispersione di energia (EDS) 28
3.3.8 Analisi di Fluorescenza a Raggi X (XRF) 29
3.3.9 Combustione a temperatura programmata (TPC) 31
3.4 Apparato sperimentale e analisi dei prodotti 31
3.4.1 Condizioni operative 32
3.4.2 Descrizione dell'attività sperimentale 32
3.4.3 Gascromatografia per l'analisi dei prodotti gassosi 34

3.4.4 Gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) per l'analisi dell'olio 37
3.4.5 Analizzatore del carbonio organico totale (TOC) per l'analisi della fase acquosa 38
3.4.6 Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) per l'analisi della fase acquosa 39
3.4.7 Rielaborazione dei dati 40
4 Risultati 45
4.1 Test di screening a diverse pressioni e temperature 45
4.2 Catalizzatori al sodio: 1%Na-Fe_3O_4 imp, 5%Na-Fe_3O_4 imp, 1%Na-Fe_3O_4 cop 46
4.2.1 Test di stabilità e analisi dei prodotti 46
4.2.2 Caratterizzazioni dei catalizzatori al sodio 52
4.3 Catalizzatori impregnati con i metalli appartenenti alla famiglia dei lantanidi 59
4.3.1 Test di stabilità e analisi dei prodotti 59
4.3.2 Caratterizzazioni dei catalizzatori impregnati con le terre rare 65
4.4 Aggiunta delle zeoliti: catalizzatori 1%Na-Fe_3O_4 cop+HZSM-5 comm, 1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1 e core-shell ZF1 72
4.4.1 Test di stabilità e analisi dei prodotti 72
4.4.2 Caratterizzazioni delle zeoliti, delle miscele fisiche aged e del core-shell aged 79
5 Conclusioni e prospettive future 93
6 Bibliografia 97
7 Ringraziamenti 103

Indice delle figure

Figura 1.1: concentrazione della CO_2 ed emissioni in atmosfera nel periodo dal 1965 al 2017 [1]
Figura 2.1: sistemi di cattura della CO_2 [3]
Figura 2.2: varie strategie di utilizzo delle CO_2 [4]
Figura 2.3: elettrolizzatore PEM per lo splitting dell'H_2O
Figura 2.4: una schematica overview dell'idrogenazione della CO_2 ad idrocarburi [7]
Figura 2.5: fasi del ferro in funzione del tempo durante la sintesi di idrocarburi sul catalizzatore Fe/Al/Cu.Condizioni di reazione: 250 °C, 1 MPa, 1800 $mL_{(NTP)}\ g_{(Fe)}^{-1}\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$ [8]
Figura 2.6: effetto del promotore Na sul catalizzatore a base Fe [34]
Figura 2.7: meccanismo di reazione della FTS modificata
Figura 2.8: profili NH_3-TPD di varie zeoliti [42]
Figura 2.9: distribuzione dettagliata dei prodotti di reazione ottenuti con i diversi catalizzatori. (a) Na-Fe_3O_4/HMCM-22. (b) Na-Fe_3O_4/HBeta. (c) Na-Fe_3O_4/HZSM-5. (d) Na-Fe_3O_4. Condizioni di reazione come in Tabella 2.2. [42]
Figura 2.10: differenti combinazioni fase metallica/zeolite [43]
Figura 3.1: sintesi di Na-Fe_3O_4 per co-precipitazione
Figura 3.2: sintesi della zeolite HZSM-5 gerarchizzata
Figura 3.3: isoterme di adsorbimento dell'azoto [47]
Figura 3.4: rappresentazione grafica della legge di Bragg [48]
Figura 3.5: strumento per l'analisi XRD
Figura 3.6: principio di funzionamento FT-IR/ATR [51]
Figura 3.7: rappresentazione schematica di un microscopio elettronico a trasmissione [52]
Figura 3.8: illustrazione dei diversi segnali generati dall'interazione tra gli elettroni primari e il campione [53]
Figura 3.9: interazioni dei raggi X con la materia [54]
Figura 3.10: spettrometri EDXRF e WDXRF [54]
Figura 3.11: combustione del coke depositato sulla superficie catalitica (immagine tratta e modificata da [55])
Figura 3.12: configurazione del reattore
Figura 3.13: configurazione dell'impianto
Figura 3.14: schema di un tipico gas cromatografo [56]
Figura 3.15: temperatura delle colonne cromatografiche
Figura 3.16: idrocarburi gassosi uscenti dalla colonna HP-5 del GC dopo 14 ore di TOS
Figura 3.17: idrocarburi gassosi uscenti dalla colonna HP-PLOT Q del GC dopo 14 ore di TOS
Figura 3.18: sorgente di ionizzazione di un GC-MS [59]
Figura 3.19: strumento per l'analisi HPLC
Figura 3.20: cromatogramma della miscela reagente
Figura 4.1: test di screening a diverse pressioni
Figura 4.2: test di screening a diverse temperature
Figura 4.3: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore 5%Na-Fe_3O_4 imp
Figura 4.4: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore 1%Na-Fe_3O_4 cop
Figura 4.5: confronto tra i catalizzatori Na-Fe_3O_4
Figura 4.6: distribuzione Anderson-Schulz-Flory per i catalizzatori 1%Na-Fe_3O_4 cop e 5%Na-Fe_3O_4 imp
Figura 4.7: cromatogramma qualitativo dell'HPLC relativo alla fase acquosa dei catalizzatori Na-Fe_3O_4

Figura 4.8: cromatogramma qualitativo del GC-MS relativo alla fase oleosa dei catalizzatori Na-Fe_3O_4
Figura 4.9: isoterme di adsorbimento e desorbimento delle fasi attive Na-Fe_3O_4 fresh
Figura 4.10: isoterme di adsorbimento e desorbimento delle fasi attive Na-Fe_3O_4 fresh
Figura 4.11: XRD dei catalizzatori Na-Fe_3O_4 fresh
Figura 4.12: XRD dei catalizzatori Na-Fe_3O_4 aged
Figura 4.13: profili H_2-TPR dei catalizzatori 1%Na-Fe_3O_4 cop e 5% Na-Fe_3O_4 imp
Figura 4.14: a) immagine TEM del catalizzatore 1%Na-Fe_3O_4 imp; b) immagine TEM del catalizzatore 1%Na-Fe_3O_4 cop
Figura 4.15: profili TPC per i catalizzatori Na-Fe_3O_4
Figura 4.16: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore La, Na-Fe_3O_4
Figura 4.17: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore Ce, Na-Fe_3O_4
Figura 4.18: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore Pr, Na-Fe_3O_4
Figura 4.19: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore Nd, Na-Fe_3O_4
Figura 4.20: confronto tra i catalizzatori impregnati con le terre rare
Figura 4.21: distribuzione ASF per i catalizzatori impregnati con le terre rare
Figura 4.22: cromatogrammi HPLC dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd
Figura 4.23: isoterme di adsorbimento e desorbimento dei catalizzatori fresh impregnati con terre rare
Figura 4.24: isoterme di adsorbimento e desorbimento dei catalizzatori fresh impregnati con terre rare
Figura 4.25: XRD dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd fresh
Figura 4.26: XRD dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd aged
Figura 4.27: profili H_2 – TPR dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd
Figura 4.28: profili TPC dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd
Figura 4.29: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore 1%Na-Fe_3O_4 cop+HZSM-5 comm
Figura 4.30: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore 1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1
Figura 4.31: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore ZF1
Figura 4.32: confronto tra le miscele fisiche con zeolite e il core-shell
Figura 4.33: cromatogramma qualitativo dell'HPLC relativo alla fase acquosa delle miscele fisiche e del core-shell
Figura 4.34: cromatogramma qualitativo del GC-MS relativo alla fase oleosa di 1%Na-Fe_3O_4 cop+HZSM-5
Figura 4.35: cromatogramma qualitativo del GC-MS relativo alla fase oleosa di 1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1
Figura 4.36: isoterme di adsorbimento e desorbimento delle zeoliti
Figura 4.37: distribuzione delle dimensioni dei pori delle zeoliti
Figura 4.38: isoterme di adsorbimento e desorbimento del core-shell ZF1
Figura 4.39: isoterme di adsorbimento e desorbimento delle miscele fisiche post-reazione
Figura 4.40: isoterme di adsorbimento e desorbimento del core-shell ZF1 post-reazione
Figura 4.41: profili NH_3-TPD delle zeoliti
Figura 4.42: profilo NH_3-TPD del core-shell ZF1
Figura 4.43: profili H_2 – TPR di Na-Fe_3O_4 (EC1) e ZF1
Figura 4.44: spettri FTIR-ATR delle zeoliti
Figura 4.45: XRD delle zeoliti
Figura 4.46: XRD del core-shell fresh
Figura 4.47: XRD delle miscele fisiche aged
Figura 4.48: XRD del core-shell aged
Figura 4.49: immagine EDS del core-shell ZF1
Figura 4.50: profili TPC delle miscele fisiche e del core-shell aged

Figura 4.51: confronto tra i catalizzatori testati
Figura 4.52: effetto dello step di riduzione sull'idrogenazione della CO_2 ad idrocarburi [64]

Indice delle tabelle

Tabella 2.1: catalizzatori a base ferro e cobalto utilizzati nella FTS modificata
Tabella 2.2: performance della reazione di idrogenazione della CO_2 per i catalizzatori Na-Fe_3O_4/zeolite*
Tabella 4.1: risultati complessivi del TOS dei catalizzatori Na-Fe_3O
Tabella 4.2: risultati del TOC relativi alla fase acquosa dei catalizzatori Na-Fe_3O
Tabella 4.3: risultati dell'analisi BET dei catalizzatori Na-Fe_3O_4 fresh
Tabella 4.4: risultati dell'analisi BET dei catalizzatori Na-Fe_3O_4 aged
Tabella 4.5: dimensione media dei cristalliti dei catalizzatori Na-Fe_3O_4 fresh ed aged
Tabella 4.6: consumo di idrogeno nell'H_2-TPR per i catalizzatori 1%Na-Fe_3O_4 cop e 5% Na-Fe_3O_4 imp
Tabella 4.7: risultati TPC per i catalizzatori Na-Fe_3O_4
Tabella 4.8: risultati complessivi del TOS dei catalizzatori impregnati con le terre rare
Tabella 4.9: risultati del TOC relativi alla fase acquosa dei catalizzatori impregnati con le terre rare
Tabella 4.10: risultati dell'analisi BET dei catalizzatori a base Na-Fe_3O_4 impregnati con La, Ce, Pr e Nd fresh
Tabella 4.11: risultati dell'analisi BET dei catalizzatori a base Na-Fe_3O_4 impregnati con La, Ce, Pr e Nd aged
Tabella 4.12: dimensione media dei cristalliti dei catalizzatori fresh impregnati con La, Ce, Pr e Nd
Tabella 4.13: consumo di idrogeno dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd
Tabella 4.14: risultati TPC per i catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd
Tabella 4.15: risultati complessivi del TOS delle miscele fisiche e del core-shell
Tabella 4.16: risultati del TOC relativi alla fase acquosa delle miscee fisiche e del core-shell
Tabella 4.17: risultati dell'analisi BET delle zeoliti
Tabella 4.18: risultati dell'analisi BET del core-shell ZF1 fresh
Tabella 4.19: risultati dell'analisi BET delle miscele fisiche post-reazione
Tabella 4.20: risultati dell'analisi BET del core-shell ZF1 aged
Tabella 4.21: siti acidi totali delle zeoliti
Tabella 4.22: siti acidi totali del core-shell ZF1
Tabella 4.23: consumo di idrogeno di Na-Fe_3O_4 (EC1) e del core-shell ZF1
Tabella 4.24: dimensione media dei cristalliti delle zeoliti e del core-shell fresh
Tabella 4.25: dimensione media dei cristalliti delle miscele fisiche e del core-shell aged
Tabella 4.26: risultati TPC delle miscele fisiche e del core-shell aged

PARTE GENERALE

1 Introduzione

Ad oggi, più dell'80% della domanda globale di energia primaria è basata sui combustibili fossili, in particolare sul petrolio seguito dal carbone e dal gas naturale. L'uso di queste risorse presenta diversi problemi tra cui la limitazione in termini di riserve e il rilascio in atmosfera di anidride carbonica durante la loro combustione.
La CO_2 è infatti una delle tante molecole responsabili del fenomeno del *greenhouse effect* e le sue ingenti emissioni causano problemi legati al riscaldamento globale e al cambiamento climatico.
Molti dei gas che creano il cosiddetto effetto serra sono naturalmente presenti negli strati bassi dell'atmosfera e la loro presenza è fondamentale per la vita sulla Terra ma, un aumento incontrollato della loro concentrazione atmosferica, fa in modo che l'assorbimento della radiazione infrarossa emessa dalla superficie terrestre risulti eccessivo, incrementando così la temperatura media terrestre.
La continua crescita della popolazione mondiale e del consumo globale di energia hanno fatto in modo che la concentrazione di CO_2 in atmosfera raggiungesse valori superiori a 400 ppm, numeri che risultano essere il 40% più alti rispetto alle concentrazioni di CO_2 dell'epoca pre-industriale, come è possibile notare dalla Figura 1.1 [1].

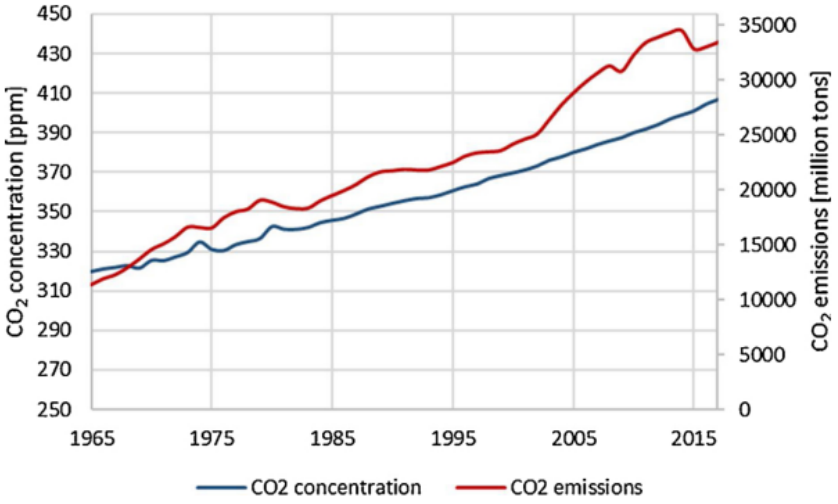

Figura 1.1: concentrazione della CO_2 ed emissioni in atmosfera nel periodo dal 1965 al 2017 [1]

Si prevede che questo livello di CO_2 in atmosfera aumenterà del 20 % nei prossimi 20 anni, causando, come già ribadito in precedenza, un aumento della temperatura media della Terra, lo scioglimento dei ghiacciai, l'innalzamento del livello del mare, l'aumento della siccità, la perdita di specie e migrazioni, portando a disastrose conseguenze per l'intero pianeta.
Per contrastare questi fenomeni, nel dicembre del 2015 è stato firmato l'Accordo di Parigi che fornisce un quadro credibile per raggiungere la decarbonizzazione, con obiettivi a lungo termine per affrontare il cambiamento climatico. I governi firmatari si sono impegnati a limitare l'aumento della temperatura al di sotto di 2°C e raggiungere la *carbon neutrality* nella seconda metà del secolo [2].
La strada da percorrere per la decarbonizzazione è quella della transizione energetica, ovvero il passaggio da un mix energetico incentrato essenzialmente sui combustibili fossili a uno a

basse emissioni di carbonio, basato sulle fonti rinnovabili. Un grande contributo alla decarbonizzazione arriva dall'elettrificazione dei consumi finali: si tratta di rimpiazzare in tutti i settori le tecnologie basate sui combustibili fossili con quelle che utilizzano l'elettricità prodotta da fonti rinnovabili in modo tale da abbattere le emissioni a effetto serra, ma anche l'inquinamento atmosferico. Il problema principale dell'uso delle rinnovabili è legato alla loro intermittenza giornaliera e stagionale e questo impone la necessità di stoccare l'energia in un'altra forma; al fine di decarbonizzare il sistema energetico anche la cattura e il riutilizzo dell'anidride carbonica giocano un ruolo essenziale [1].

2 Stato dell'arte

2.1 Cattura e riutilizzo della CO_2

Al fine di ridurre le emissioni derivanti dall'uso di fonti fossili non rinnovabili, sono state proposte due applicazioni: CCU e CCS. Il termine CCS (Carbon Capture and Storage) è utilizzato per indicare una combinazione di tecnologie che permettono di catturare e stoccare la CO_2 proveniente da grandi sorgenti stazionarie. Il temine CCU (Carbon Capture and Utilization) è invece utilizzato per indicare l'uso della CO_2 come reagente.
In questo lavoro di Tesi si farà riferimento proprio alle tecnologie CCU in quanto lo scopo è quello di studiare il comportamento dei diversi sistemi catalitici per idrogenare l'anidride carbonica ad idrocarburi.
Esistono quattro sistemi per **la cattura della CO_2** (Figura 2.1) derivante dall'uso di combustibili fossili e/o biomasse:

- Cattura post-combustione
- Cattura tramite combustione oxy-fuel
- Cattura pre-combustione
- Cattura da flussi gassosi originati da processi industriali

Cattura post-combustione
La CO_2 prodotta tramite combustione viene separata generalmente con un processo di assorbimento; l'anidride carbonica così separata viene deidratata e stoccata in un serbatoio [3].

Cattura tramite combustione oxy-fuel
Nella combustione oxy-fuel, l'ossigeno puro viene utilizzato come comburente al posto dell'aria; in questo modo i gas di scarico sono costituiti principalmente da CO_2 e H_2O. L'ossigeno viene generalmente prodotto dalla separazione criogenica dell'aria e ciò ha un dispendio energetico molto alto [3].

Cattura pre-combustione
Questa tipologia di cattura prevede di far reagire il combustibile con l'ossigeno e/o l'aria per ottenere un gas di sintesi, composto essenzialmente da CO e H_2. Il monossido di carbonio viene fatto reagire con il vapor d'acqua in un reattore catalitico per ottenere CO_2 e ulteriore H_2; l'anidride carbonica viene poi separata, generalmente tramite un processo di assorbimento chimico/fisico, riuscendo così ad ottenere una corrente ricca in idrogeno che può essere utilizzata in molte applicazioni, tra cui turbine a gas e fuel cells [3].

Cattura da flussi gassosi originati da processi industriali
La cattura della CO_2 al fine di purificare il gas naturale o di produrre idrogeno a partire da syngas prevede di utilizzare delle tecnologie simili a quelle della cattura pre-combustione. Tra gli altri processi dai quali è possibile catturare la CO_2 si trovano quelli di produzione del cemento e i processi fermentativi per la produzione di cibo e bevande; per questi processi si possono adottare tecniche di cattura simili alla pre-combustione, alla post-combustione e alla combustione oxy-fuel [3].

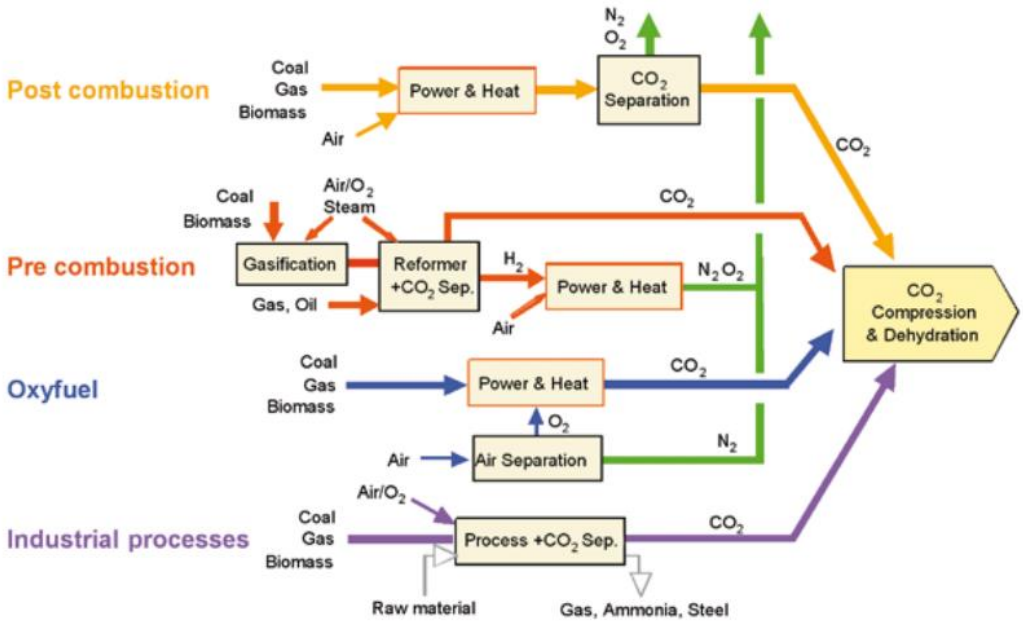

Figura 2.1: sistemi di cattura della CO_2 [3]

Le metodologie di cattura sopra descritte, permettono di separare l'anidride carbonica da flussi gassosi emessi da grandi sorgenti stazionarie; esiste anche una tecnologia che permette di separare la CO_2 direttamente dall'aria, la tecnologia Direct Air Capture (DAC). Quest'ultima permette di ridurre i livelli di CO_2 in atmosfera e siccome si ritrova a dover lavorare con una CO_2 molto diluita, la tecnologia DAC necessita di utilizzare dei materiali con un'elevata affinità di legame e delle elevate selettività verso CO_2/N_2 [4].

Per quanto riguarda invece **l'utilizzo della CO_2**, esistono quattro diverse strategie (Figura 2.2):

- Miglioramento del recupero del gas e/o petrolio
- Conversione chimica
- Mineralizzazione
- Desalinizzazione

Miglioramento del recupero del gas e/o petrolio

Il miglioramento del recupero del gas e/o petrolio noto come 'Enhanced oil/gas recovery' (EOR/EGR), si riferisce ad una procedura in cui una sostanza (in questo caso l'anidride carbonica) viene iniettata in un giacimento in modo tale da spingere l'olio in superficie e ridurne la viscosità [4].

Conversione chimica

La conversione della CO_2 a combustibili è considerata la migliore strategia di utilizzo; metano, metanolo, syngas e alcani sono alcuni dei composti che possono essere prodotti utilizzando la CO_2 catturata come feedstock. Dato che essa è una molecola termodinamicamente stabile, il suo utilizzo richiede un enorme dispendio energetico e l'utilizzo di un sistema catalitico per ottenere delle rese elevate. Nel contesto della produzione di combustibili a partire dalla cattura della CO_2, l'idrogenazione e il dry reforming del metano (DRM) sono i percorsi più importanti; in questo lavoro di Tesi si cercherà di approfondire il primo aspetto. **L'idrogenazione della CO_2** è una via molto promettente, principalmente perché offre la possibilità di riciclare l'anidride carbonica, stoccare l'idrogeno, produrre carburanti e risolvere il problema dello stoccaggio dell'energia elettrica. L'idrogeno derivante dai combustibili fossili potrebbe essere

un problema, in quanto contribuirebbe ad aumentare le emissioni di CO_2 in atmosfera. Tuttavia, l'energia rinnovabile può essere un'alternativa alle risorse fossili per mitigare le emissioni aggiuntive di anidride carbonica durante l'idrogenazione.
Oltre ai combustibili sintetici, la CO_2 può essere utilizzata come feedstock per la produzione di una vasta gamma di chemicals. Le applicazioni più importanti sono la produzione di urea, carbonati inorganici, acido formico, poliuretani, acido acrilico e acrilati e policarbonati [4].

Mineralizzazione
La mineralizzazione della CO_2 consiste nella produzione di carbonati stabili trattando l'anidride carbonica con ossidi metallici come gli ossidi di calcio e magnesio, che sono abbondantemente presenti sottoforma di silicati minerali. La carbonatazione dei silicati di magnesio e calcio tramite reazione spontanea con la CO_2 atmosferica a pressione e a temperatura ambiente è termodinamicamente favorita seppur molto lenta; l'iniezione di fluidi con elevate concentrazioni di CO_2 e l'aumento della temperatura possono contribuire ad accelerarne la cinetica [4].

Desalinizzazione
L'anidride carbonica può essere utilizzata per la rimozione dei solidi totali dissolti (TSD) e per trasformare ad esempio la salamoia in acqua potabile. Se l'acqua marina, miscelata con l'ammoniaca, è esposta alla CO_2 si ottiene la formazione di Na_2CO_2 e di NH_4Cl che precipitano sul fondo e possono essere facilmente separati; l'NH_4Cl può essere infine riciclato tramite dei trattamenti termici con ossido di calcio o può essere direttamente utilizzato come materia prima per la sintesi di ammoniaca e di cloro [4].

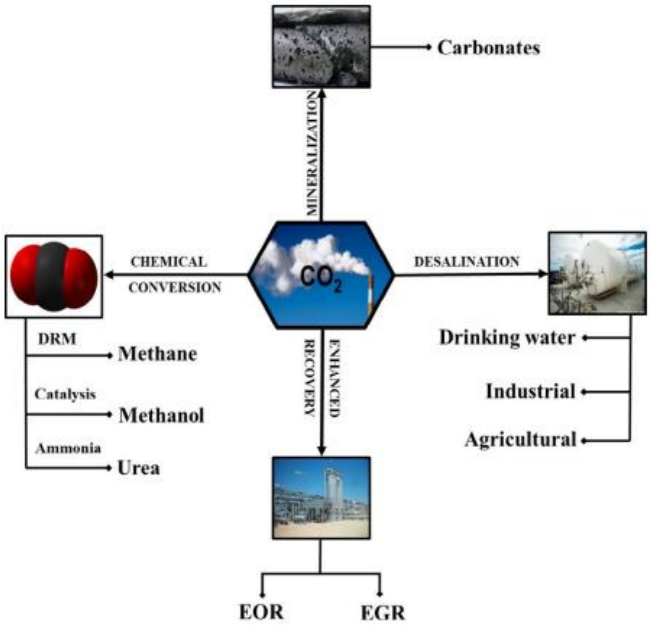

Figura 2.2: varie strategie di utilizzo delle CO_2 [4]

2.2 Produzione di H_2

L' idrogeno è il terzo elemento più abbondante sulla Terra e siccome è una molecola molto reattiva e con un elevato contenuto energetico (120 MJ kg^{-1}) [5], esso in natura è quasi sempre combinato con altri elementi; infatti è presente nell'acqua e in ogni organismo vivente, negli idrocarburi e in molti altri composti naturali e artificiali.

Ci sono diversi processi con i quali poter produrre idrogeno a partire dai combustibili fossili fino ad arrivare all'utilizzo di risorse alternative quali le biomasse e l'acqua.
Tra le tecnologie primarie usate per la produzione di idrogeno a partire dai combustibili fossili ci sono lo steam reforming (SR), l'ossidazione parziale (POX) e il reforming autotermico (ATR); circa il 50 % dell'H_2 prodotto deriva dallo steam reforming del metano, la restante frazione viene invece prodotta a partire dall'olio (30%), dal carbone (19%) e tramite elettrolisi dell'acqua (4%) [6].

Steam reforming del metano
È un processo di reforming endotermico e richiede l'utilizzo di vapore e di energia dall'esterno. Il vapor d'acqua viene alimentato ad una temperatura di 700-1000°C assieme al metano in un reattore catalitico (Co-Ni) alla pressione di 3-25 bar.
La reazione di conversione del metano è la seguente:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \tag{2.1}$$

Per massimizzare la produzione di idrogeno, la corrente in uscita dal reformer è convertita in H_2 e CO_2 tramite la reazione di water gas shift (WGS):

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \tag{2.2}$$

Per assicurare che la reazione tra il monossido di carbonio e il vapore sia completa, la reazione di shift viene condotta in due steps, il primo ad alta temperatura in un range di temperatura che va dai 300 ai 500 °C e il secondo a 200°C.
La corrente in uscita dal reattore di WGS a bassa temperatura è alimentata alla sezione di purificazione per la rimozione del monossido di carbonio residuo (< 10 ppm), metano e azoto per ottenere una corrente di idrogeno con una purezza superiore al 99% [6].

Produzione termochimica di idrogeno dalle biomasse
La produzione di idrogeno a partire dalle biomasse è simile alla produzione a partire dai combustibili fossili. In primo luogo la biomassa viene gassificata in modo tale da ottenere un gas ricco in H_2, CO e CH_4; il metano viene poi convertito in idrogeno così come il monossido di carbonio tramite la reazione di shift. Il sottoprodotto della reazione è la CO_2, ma il diossido di carbonio rilasciato dalla biomassa è "neutrale" e non contribuisce ad aumentare la concentrazione di CO_2 in atmosfera.
Il processo di cracking può essere brevemente descritto tramite la seguente reazione netta [6]:

$$C_xH_y \rightarrow xC(g) + y/2\ H_2 \tag{2.3}$$

Produzione di idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua
L'elettrolisi è una tecnologia ben consolidata e tra le tante applicazioni viene utilizzata per la produzione di idrogeno come vettore energetico a partire dall'acqua.
I primi elettrolizzatori ad essere sviluppati sono stati gli elettrolizzatori alcalini: questi sistemi sfruttano un elettrolita basico concentrato e non comportano un'effettiva separazione di ossigeno e idrogeno, siccome le due camere non sono separate fisicamente da una membrana.
Successivamente è stata sviluppata la membrana a scambio protonico (PEM), costituita dall'assemblaggio di una membrana polimerica (solitamente in Nafion), e di due catalizzatori costituiti da lastre di metalli nobili (iridio all'anodo e platino al catodo).
L'acqua viene alimentata all'anodo, arriva a contatto con la superficie dell'elettrodo e si divide, producendo protoni ed elettroni e liberando ossigeno molecolare. Gli elettroni viaggiano attraverso un circuito esterno, nel quale è inserita generalmente una sorgente di energia elettrica

rinnovabile, che fornisce la differenza di potenziale necessaria fra anodo e catodo per far avvenire l'elettrolisi. I protoni invece attraversano la membrana polimerica e raggiungono il catodo, dove si ricombinano agli elettroni per produrre idrogeno molecolare [6].

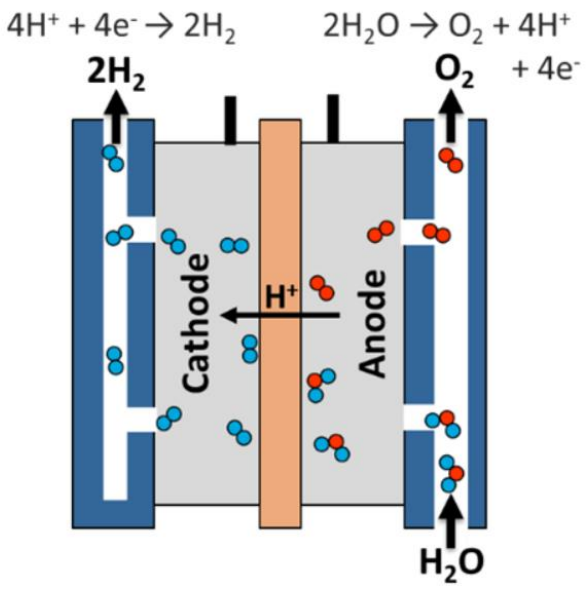

Figura 2.3: elettrolizzatore PEM per lo splitting dell'H_2O

2.3 Idrogenazione della CO_2

L'idrogenazione della CO_2 ad idrocarburi può avvenire attraverso due vie: indiretta o diretta.
L'**idrogenazione indiretta** prevede l'utilizzo di due reattori separati e può avvenire tramite:

(i) Sintesi del metanolo nel primo reattore e successiva trasformazione in idrocarburi (olefine, benzine, aromatici, alcani etc…) nel secondo reattore;
(ii) Sintesi del monossido di carbonio nel primo reattore, attraverso la reazione di reverse water gas shift (RWGS) e successiva trasformazione del CO ad idrocarburi tramite la sintesi di Fischer-Tropsch (FTS) nel secondo reattore[7];

Gli idrocarburi, come già accennato in precedenza, possono anche essere sintetizzati attraverso l'idrogenazione diretta, che potrebbe essere economicamente più favorevole e sostenibile rispetto alla via indiretta.
L'**idrogenazione diretta** prevede l'utilizzo di un unico reattore e di catalizzatori multifunzionali, anche stavolta la differenza risiede nell'intermedio di reazione ottenuto, a sua volta influenzato dalla fase metallica coinvolta come sito catalitico:

(i) Sintesi di idrocarburi su catalizzatori bifunzionali dove la CO_2 viene prima idrogenata a metanolo e poi ad idrocarburi in un unico reattore;
(ii) Riduzione della CO_2 a CO tramite la RWGS seguita dall'idrogenazione del CO ad idrocarburi tramite la FTS in un solo reattore, in questo caso si parla di Fischer Tropsch modificata [7];

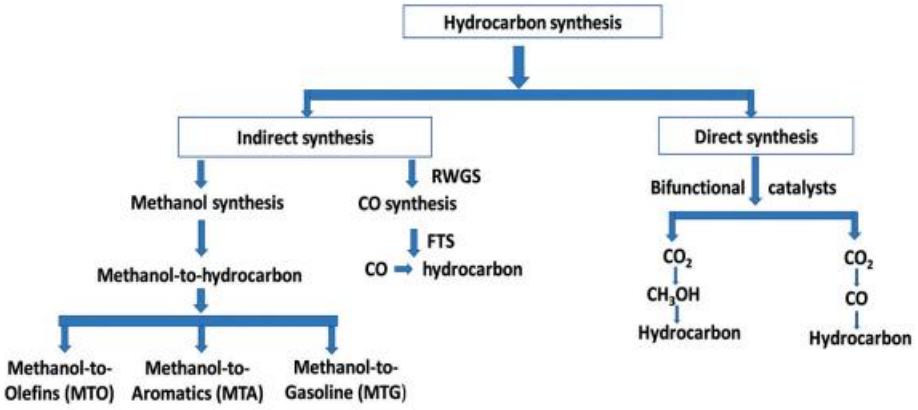

Figura 2.4: una schematica overview dell'idrogenazione della CO_2 ad idrocarburi [7]

In questo lavoro di Tesi verrà studiata in dettaglio l'idrogenazione diretta della CO_2 tramite la via catalitica (ii), ovvero tramite la sintesi di Fischer-Tropsch modificata.

2.3.1 Catalizzatori multifunzionali

I catalizzatori utilizzati per l'idrogenazione della CO_2 sono simili a quelli della FTS; metalli come il Fe, Co, Ru e Ni supportati su SiO_2, γ-Al_2O_3, TiO_2 e nanomateriali carboniosi sono stati studiati per la produzione di idrocarburi. Tra tutti questi, quelli a base ferro e cobalto sono maggiormente utilizzati per la reazione CO_2-FTS a causa della significante frazione di idrocarburi C_{2+} che viene prodotta [8].
I **catalizzatori a base cobalto** rappresentano un'ottima scelta per la sintesi di idrocarburi pesanti a partire da syngas e tendono dunque ad avere un potenziale di crescita della catena molto più elevato a causa della loro capacità di essere sostanzialmente inattivi nei confronti della reazione di water gas shift (WGS). Nonostante ciò, se la miscela reagente è costituita da CO_2 e H_2, il cobalto si comporta come un catalizzatore per la metanazione senza seguire il tipico meccanismo di crescita della catena della Fischer Tropsch e di conseguenza la distribuzione dei prodotti cambia significativamente. Akin et al. [9] hanno infatti osservato che i prodotti dell'idrogenazione della CO_2, utilizzando come catalizzatore Co/Al_2O_3, contengono il 70% mol di CH_4, risultato che è analogo alla letteratura precedente [10].
Pertanto, vengono successivamente intraprese delle strade per ridurre la produzione di metano; Donner et al. scoprirono che la distribuzione dei prodotti poteva essere spostata verso gli idrocarburi a catena più lunga ad esempio diminuendo il rapporto H_2/CO_2 nell'alimentazione [11].
Inoltre è stato dimostrato che l'aggiunta di metalli nobili tra i quali il platino, favorirebbe la riduzione della formazione di metano [11]. Anche l'aggiunta del rame e dei metalli alcalini porta ad un abbassamento della selettività nei confronti del CH_4 favorendo la formazione degli idrocarburi C_{5+}[10], [12]–[14].
I **catalizzatori a base ferro**, hanno guadagnato sempre più attenzione per la sintesi di idrocarburi grazie alla loro eccellente abilità di catalizzare sia la reazione di RWGS che la FTS. I diversi livelli di conversione e di selettività raggiunti possono essere spiegati dalla differente tecnica di preparazione, dai diversi promotori e supporti e dalle condizioni sperimentali [8].
Il catalizzatore al ferro supportato esibisce delle elevate selettività verso gli idrocarburi, mentre la conversione della CO_2 è bassa; nonostante ciò, l'aggiunta di un altro metallo come il Co, Cu o Ni porta ad un miglioramento della conversione [15]. È stato poi ipotizzato che l'aggiunta di un altro metallo potrebbe portare ad una modifica delle proprietà di adsorbimento del

catalizzatore stesso. Ad esempio la selettività ad idrocarburi del catalizzatore Fe-Co supportato su allumina è circa 4 volte più alta rispetto al ferro monometallico [16].
In tabella 2.1 sono stati riportati alcuni dei catalizzatori trovati in letteratura a base ferro e cobalto utilizzati nella FTS modificata.

Tabella 2.3: catalizzatori a base ferro e cobalto utilizzati nella FTS modificata

Catalizzatore	ζ_{CO_2}%	σ_{CO}%	σ_{CH}%	***Distribuzione idrocarburi %****				***T [°C]***	***P [MPa]***	***GHSV [mL g^{-1} h^{-1}]***	***Ref***
				CH_4	***C_2-C_4^O***	***C_2-$C_4^=$***	***C_{5+}***				
Fe-2K	30.0	22.0	74.0	31.1	14.9	32.4	21.6	320	2	-	[17]
10Fe0.8K0.53Co	54.6	2.0	98.0	19.3	7.8	24.9	48.0	300	2.5	560	[18]
Fe-Co/K-Al_2O_3	41.4	14.8	85.2	21.7	6.3	45.0	27.0	320	3	9000	[19]
Fe-Cu-K-La/TiO_2	23.1	33.0	67.0	19.4	-	-	67.2	300	1.1	3600	[15]
Na-$ZnFe_2O_4$	34.0	11.7	-	9.7	-	-	58.5	340	1	1800	[20]
K-Fe	43.9	10.1	89.9	12.2	-	-	56.6	300	1.5	750	[21]
92.6Fe7.4K	41.7	6.0	94.0	10.9	23.0	6.5	59.6	300	2.5	560	[22]
10Fe4.8K	35.2	9.0	91.0	8.1	4.3	16.4	71.2	300	2.5	560	[18]
$CuFeO_2$2-24	16.7	31.4	-	2.4	-	-	46.9	300	1.0	1800	[23]
Na-CoCu/TiO_2	18.4	30.2	-	26.1	-	-	42.1	250	5	3000	[24]

ζ_{CO2}: conversione della CO_2; σ_{CH4}: selettività a metano; σ_{CO}: selettività a CO σ_{CH}: selettività ad idrocarburi

*la distribuzione degli idrocarburi è stata calcolata senza il CO

2.3.2 Fase attiva

Nonostante i progressi nella FTS basata sulla CO_2 utilizzando i catalizzatori a base ferro, la natura dei loro siti attivi è ancora in discussione. Il ferro in forma di magnetite (Fe_3O_4) è essenziale per la reazione di RWGS, mentre il carburo di ferro, che si forma all'interno del reattore a seguito della reazione tra il ferro metallico, ottenuto dalla riduzione della magnetite con H_2, e il CO adsorbito in modo dissociativo, è responsabile della propagazione delle catene ed è dunque attivo nella FTS [8].
Studiando i cambiamenti nella costituzione e nella struttura del catalizzatore a base ferro a partire dall'inizio della reazione, Riedel et al. sono arrivati alla conclusione che il processo di FTS è composto da vari stadi ognuno caratterizzato da una propria cinetica come riportato in Figura 2.5. Prima della reazione, il catalizzatore ridotto contiene essenzialmente le fasi α-Fe e Fe_3O_4. Con il procedere della sintesi, le fasi Fe_3O_4 e Fe_2O_3 sono consumate e una nuova fase amorfa, probabilmente un ossido, emerge risultando attiva per la RWGS. L'attività della FTS inizia invece con la formazione dell'Fe_5C_2, che è considerato il responsabile della formazione di olefine e di idrocarburi a catena lunga [8].

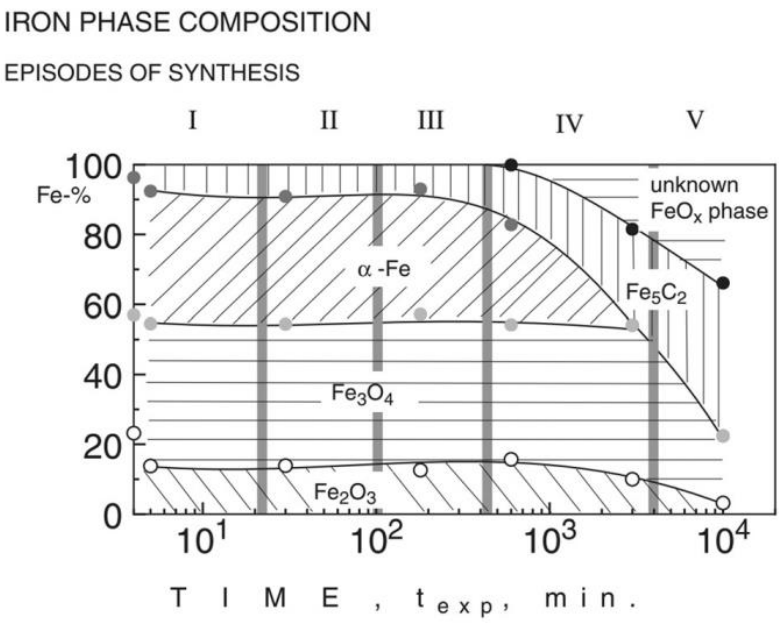

Figura 2.5: fasi del ferro in funzione del tempo durante la sintesi di idrocarburi sul catalizzatore Fe/Al/Cu. Condizioni di reazione: 250 °C, 1 MPa, 1800 $mL_{(NTP)}\ g_{(Fe)}^{-1}\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$ [8]

Esistono diverse forme del carburo di ferro e quelle che sono risultate essere attive nella FTS sono la χ- Fe_5C_2, i carburi di ferro ε e il Fe_7C_3, mentre la fase θ-Fe_3C è un po' controversa [25]. Alcuni studi riportano che la fase θ-Fe_3C sia inattiva e appaia solo nei catalizzatori disattivati, mentre altri studi sostengono che essa sia attiva per la FTS ad alte temperature [26]–[28].
In uno studio in particolare, sono stati combinati metodi sperimentali e teorici per investigare la stabilità e la reattività delle varie fasi del carburo di ferro [29]. I risultati hanno rivelato che il potenziale chimico del carbonio, μ_C, gioca un ruolo importante nel determinare le trasformazioni dei carburi ε-χ-θ. La formazione dei carburi ε è difficoltosa a causa dei fattori cinetici ed entropici durante la FTS, mentre la fase χ-Fe_5C_2 è quella che si forma preferenzialmente poiché possiede il più basso valore di energia teorica di deformazione.
Inoltre, le condizioni alle quali il catalizzatore viene pretrattato influenzano la formazione delle diverse fasi del carburo di ferro; ad esempio, i carburi ε si formano alle basse temperature (condizioni in cui μ_C è alto), mentre la fase θ-Fe_3C si può formare direttamente a partire dall'α-Fe senza avere un'eccessiva quantità di carbonio in superficie sotto specifiche condizioni di basso potenziale chimico.

2.3.3 L'importanza dei promotori

I promotori possono essere utilizzati come modificatori strutturali o elettronici, stabilizzatori e sostanze che prevengono l'avvelenamento del catalizzatore, tutte caratteristiche che contribuiscono a migliorare l'attività catalitica. I promotori strutturali sono capaci di modificare le proprietà superficiali influenzando l'interazione metallo-supporto e di conseguenza migliorano la dispersione del metallo e il numero di siti attivi.
I promotori elettronici, invece, sono in grado di modificare la densità elettronica sulla superficie del catalizzatore attraverso l'aggiunta o la rimozione di elettroni vicino al livello di Fermi nella banda di valenza del metallo; inoltre questi ultimi possono influenzare la dissociazione dei legami chimici dei reagenti cambiando dunque l'attività catalitica [30].

Promotori metallici alcalini
I metalli alcalini sono dei promotori importanti nell'idrogenazione della CO_2, poiché senza di essi otterrei delle elevate selettività a metano. L'aggiunta di un metallo alcalino sui catalizzatori

a base ferro può aumentare la basicità della superficie, favorendo l'adsorbimento della CO_2, che avviene preferenzialmente su siti basici, e può sopprimere l'adsorbimento dell'H_2 e l'idrogenazione secondaria delle olefine [25].
L'aggiunta di Na, K, Cs aumenta la conversione della CO_2 e la selettività a olefine leggere; inoltre, è stato dimostrato che i metalli alcalini promuovono anche la formazione del carburo χ-Fe_5C_2 grazie alle loro modifiche sotto le condizioni di reazione [25].
Ramirez et al. [31] hanno dimostrato che il promotore K porta ad un aumento della selettività a olefine, mentre Guo et al. [32] hanno studiato che il potassio promuove la formazione di carburi migliorando così l'accoppiamento C-C per la propagazione delle catene nella FTS. Inoltre il K come promotore porta ad avere un'elevata selettività ad alcheni, sopprimendo la loro idrogenazione e la formazione del metano.
Anche il sodio, così come il potassio, contribuisce ad aumentare la basicità della superficie e a favorire la formazione dei carburi. Wei et al. [33] hanno studiato che la selettività ad olefine leggere dei catalizzatori a base ferro con Na risulta essere del 46.6% rispetto alla sola fase attiva senza promotore, il rapporto olefine/paraffine (O/P) è pari a 6.2 e la conversione della CO_2 è del 40.5%.
L'effetto del sodio sulla selettività a olefine è stato anche investigato preparando dei catalizzatori a base ferro con diverso contenuto di Na [34]; dalla Figura 2.6 si può notare come all'aumentare del contenuto in peso di Na, il rapporto O/P e la selettività ad alcheni aumentino sino a raggiungere un valore circa costante quando la percentuale massica del promotore è pari a 0.5% in peso.

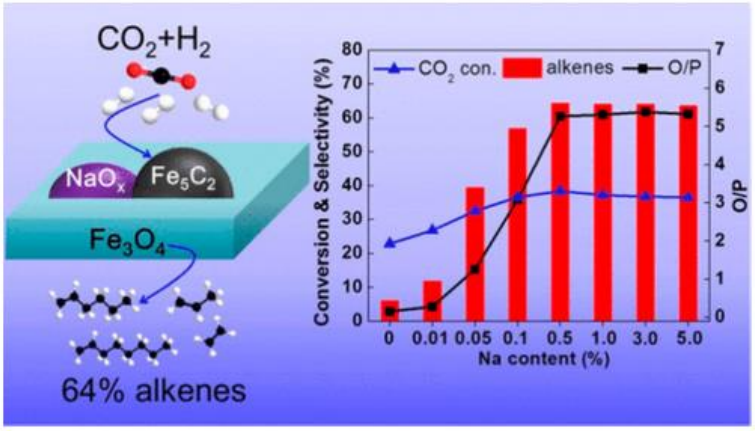

Figura 2.6: effetto del promotore Na sul catalizzatore a base Fe [34]

<u>*Promotori a base Mn e Cu*</u>
L'aggiunta del manganese come promotore aumenta la selettività ad olefine leggere, sopprime la formazione di metano e di monossido di carbonio e inibisce la formazione dei composti C_{5+}; inoltre migliora la riducibilità del catalizzatore a base ferro e favorisce la formazione della specie attiva Fe_5C_2.
Invece, l'aggiunta di rame favorisce la dissociazione dell'idrogeno a temperature relativamente basse promuovendo la riduzione dell'ossido di ferro.
Il miglioramento dell'adsorbimento della CO_2 fa inoltre aumentare la conversione di quest'ultima e diminuire la selettività a CH_4; la selettività a olefine leggere invece diminuisce significativamente, mentre la selettività ad idrocarburi C_{5+} aumenta a causa dell'adsorbimento secondario e della conversione delle olefine prodotte [25].

Altri promotori
Lo zinco come promotore ha la funzione di aumentare l'area superficiale di Brunnauer-Emmet-Teller (BET) e la dispersione delle particelle di ferro. L'interazione tra Fe e Zn modifica la densità elettronica e migliora la basicità del catalizzatore a base Fe, risultando in un'elevata selettività a olefine leggere; invece, l'effetto sinergico tra Na e Zn fa sì che vengano raggiunte elevate selettività verso idrocarburi liquidi con un elevato rapporto O/P [35].
Passando al cerio, esso risulta attivo nella reazione di RWGS, aumenta in minima parte la conversione della CO_2 accorciando il tempo per raggiungere lo stazionario alle condizioni operative [36]. Se aggiunto al catalizzatore Fe-Mn/Al_2O_3, porta ad un marginale aumento della conversione del diossido di carbonio e della selettività ai diversi prodotti, ma quando il carico di Ce raggiunge il 10 wt% si osserva una diminuzione dell'attività, poiché le particelle di ceria vengono a formarsi sopra le nanoparticelle di ferro causando il blocco dei siti attivi per l'accrescimento delle catene [37].
Anche il lantanio è stato aggiunto come promotore nei catalizzatori a base ferro per migliorarne le performance catalitiche. Esso sopprime la formazione di CH_4 e migliora l'adsorbimento della CO_2 portando ad un aumento della selettività verso gli idrocarburi C_2-C_7 [25].

2.3.4 Meccanismo di reazione

L'idrogenazione della CO_2 attraverso la sintesi Fischer-Tropsch modificata su catalizzatori a base ferro, avviene tramite 2 steps di reazione: la RWGS, che è endotermica e porta alla formazione del monossido di carbonio e la FTS, che è esotermica e trasforma il monossido di carbonio prevalentemente in idrocarburi monoinsaturi [38].
È possibile che intervenga anche un meccanismo di idrogenazione diretta (DH) della CO_2 che porta alla generazione di idrocarburi interagendo con il carburo di ferro; in questo caso la CO_2 si adsorbirebbe in modo dissociativo sulla superficie del catalizzatore e verrebbe in seguito idrogenata. Tuttavia, il peso con cui questa reazione contribuirebbe alla formazione complessiva di idrocarburi rimane incerto ed è ancora ad oggi oggetto di numerosi studi [39].

$$RWGS: \quad CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H^{300°C} = +38\,\frac{kJ}{mol} \tag{2.4}$$

$$FTS: \quad CO + 2\,H_2 \rightarrow (-CH_2-) + H_2O \qquad \Delta H^{300°C} = -166\,\frac{kJ}{mol} \tag{2.5}$$

$$DH: \quad CO_2 + 3\,H_2 \rightarrow (-CH_2-) + H_2O \qquad \Delta H^{300°C} = -128\,\frac{kJ}{mol} \tag{2.6}$$

Il catalizzatore ridotto in seguito alla fase di attivazione è formato essenzialmente da α-Fe e Fe_3O_4 e ha un'attività estremamente bassa all'inizio della FTS. Il sito Fe_3O_4 è capace di attivare la reazione di RWGS e formare dunque il CO; in seguito il ferro metallico reagisce con il CO adsorbito in maniera dissociativa per formare il carburo di ferro Fe_5C_2, attivo nella FTS [40].

$$Formazione\ carburo: \quad 5Fe^0 + 4CO \rightarrow Fe_5C_2 + 2CO_2 \tag{2.7}$$

In letteratura sono stati proposti svariati meccanismi per la FTS. Essa è una reazione di polimerizzazione che avviene tramite una crescita graduale delle catene e necessita di un monomero e di un iniziatore; i principali studi si focalizzano soprattutto sul meccanismo di dissociazione del CO e sulle specie che agiscono come monomero e come iniziatore.
Generalmente per i catalizzatori a base ferro promossi da metalli alcalini, viene adottato un meccanismo di tipo alchilico e si assume che la dissociazione del CO avvenga tramite la formazione di specie intermedie C – s. Queste ultime vanno poi incontro a diverse reazioni che

portano a formare i monomeri CH – s responsabili della crescita delle catene, i carburi del ferro che sono la fase attiva per la FTS, o le fasi di carbonio C che si decompongono sulla superficie catalitica portando ad una disattivazione del catalizzatore stesso.
Le reazioni che coinvolgono l'allungamento delle catene sono state spiegate da Shulz tramite due meccanismi differenti: l'accrescimento lineare e la ramificazione delle catene. La prima è una reazione tra una specie alchilica e una metilica che porta alla formazione di un intermedio alchilico che è attaccato al sito attivo con il suo atomo α-C. La reazione di ramificazione segue lo stesso meccanismo, ma l'intermedio alchilico è attaccato al sito attivo tramite il suo atomo β-C. È stato osservato che la probabilità della crescita ramificata diminuisce all'aumentare del numero degli atomi di carbonio a causa degli ingombri sterici che dipendono dalle dimensioni delle specie intermedie [41].

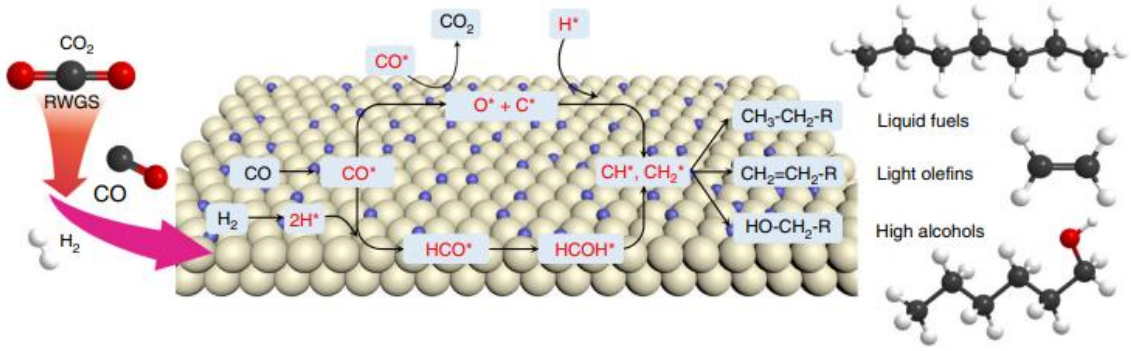

Figura 2.7: meccanismo di reazione della FTS modificata

La formazione di olefine e paraffine è considerata generalmente una reazione primaria; i desorbimenti dissociativi e associativi degli intermedi alchilici per formare le α-olefine e le *n*-paraffine, rispettivamente, sono considerate delle reazioni competitive che concorrono sugli stessi siti attivi, ma la formazione delle α-olefine sembra essere dominante sotto le condizioni in cui avviene l'idrogenazione della CO_2 [41].

$$Formazione\ \ \alpha - \text{olefine:}\quad \mathrm{R-CH_2-CH_{ads}} \rightarrow \mathrm{R-CH=CH_2+H_{ads}} \tag{2.8}$$

$$Formazione\ n - \text{paraffine:}\quad \mathrm{R-CH_2-CH_{ads}+H_{ads}} \rightarrow \mathrm{R-CH_2-CH_3} \tag{2.9}$$

Le α-olefine possono andare incontro a reazioni di idrogenazione secondaria, isomerizzazione o shift del doppio legame, che si crede possano avvenire sui siti attivi del ferro metallico. La tendenza di queste olefine ad andare incontro alla reazione di idrogenazione secondaria dipende dal numero di atomi di carbonio: più lunga è la catena dell'olefina, minore sarà la velocità di diffusione della molecola e maggiore sarà la conversione alla corrispettiva paraffina. L'unica eccezione a questa tendenza è rappresentata dall'etene, che è molto reattivo alle reazioni di idrogenazione secondaria [41].
I composti ossigenati invece, sono frequenti sottoprodotti del processo FT e la loro formazione sembra avvenire sui siti attivi dell'ossido di ferro. Un meccanismo proposto per la formazione degli alcoli coinvolge la dissociazione del CO seguita dalla reazione tra l'ossigeno e l'idrogeno adsorbiti, che porta alla formazione di gruppi OH chemisorbiti sulla superficie catalitica e disponibili a reagire con le specie idrocarburiche. Altri meccanismi sono stati proposti, come quello dell'inserzione del CO o dell'idroformilazione secondaria delle olefine seguita dalla

successiva riduzione dell'aldeide formata. Tra gli alcoli, il metanolo è generalmente prodotto in quantità minime dato che il catalizzatore a base ferro non è adatto per la sua produzione e non è favorito termodinamicamente sotto le condizioni generalmente adottate per l'idrogenazione della CO_2. Al contrario, i composti ossigenati con due atomi di carbonio sono molto abbondanti a causa dell'elevata reattività dell'etene [41].

Formazione di composti ossigentai:

$$R - CH_2 - CH_{ads} + OH_{ads} \rightarrow R - CH_2 - CH - OH_{ads} \xrightarrow{-H_2} R - CH_2 - CH = O \qquad (2.10)$$

2.3.5 Cambio di selettività dei prodotti per aggiunta di zeoliti

Considerando che le zeoliti favoriscono le reazioni di oligomerizzazione, aromatizzazione e isomerizzazione degli idrocarburi, la loro aggiunta al catalizzatore a base ferro per la CO_2-FT, modifica la distribuzione dei prodotti verso composti adatti ad un taglio benzina con un elevato numero di ottano, isoparaffine e aromatici.
Nei catalizzatori multifunzionali Na-Fe_3O_4/zeolite, la conversione della CO_2 e la selettività a CO non dipendono dal tipo di zeolite ma dalla fase metallica, mentre la selettività degli idrocarburi è fortemente influenzata dalla struttura dei pori e dall'acidità (che dipende dal contenuto di Al) delle zeoliti stesse.
Wei et al. [42] hanno studiato il comportamento delle zeoliti HMCM-22, HBeta e HZSM-5 e da analisi XRF è emerso che il rapporto SiO_2/Al_2O_3 è rispettivamente pari a 28, 24 e 25. Per le reazioni acido-catalizzate, la densità e la forza dei siti acidi hanno un impatto significativo sulle performance catalitiche; come si può notare dai profili di intensità derivanti dal desorbimento dell'NH_3 in temperatura programmata riportati in Figura 2.8, la temperatura del secondo picco per la zeolite HZSM-5 (427 °C) è più alta di quelle per HMCM-22 (338 °C) e HBeta (329 °C), indicazione del fatto che HZSM-5 possiede dei siti acidi più forti rispetto alle altre due zeoliti.

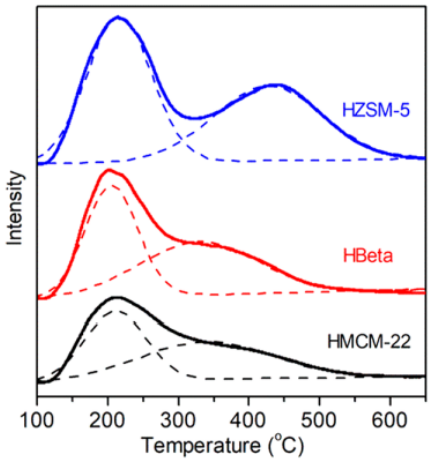

Figura 2.8: profili NH_3-TPD di varie zeoliti [42]

Inoltre i siti acidi della zeolite HZSM-5 sono principalmente di tipo Brønsted, con un rapporto Brønsted/Lewis (B/L) pari a 7.13; invece per le zeoliti HMCM-22 e HBeta la quantità di siti acidi di Brønsted e di Lewis è circa uguale, con un rapporto B/L basso di 1.37 e 1.23, rispettivamente.

I catalizzatori Na-Fe_3O_4/zeolite sono stati testati in una configurazione dual bed e i risultati delle prestazioni catalitiche e la distribuzione dettagliata dei prodotti, paragonata anche a quella ottenuta con la sola fase metallica Na-Fe_3O_4, sono riportati in Tabella 2.2 e in Figura 2.9.

*Tabella 4.2: performance della reazione di idrogenazione della CO_2 per i catalizzatori Na-Fe_3O_4/zeolite**

Catalizzatore	ζ_{CO_2}%	σ_{CO}%	***Distribuzione idrocarburi (% mol)***				C_{ole}/C_p***
			C_1	C_{2-3}	N-C_{4+}**	*isoparaffine*	
Na-Fe_3O_4/HMCM-22	25.9	17.1	8	10	25	57	0.08
Na-Fe_3O_4/HBeta	25.8	17.4	9	11	21	59	0.02
Na-Fe_3O_4/HZSM-5	25.6	17.3	6	16	44	34	0.02
Na-Fe_3O_4	25.1	17.7	8	26	60	6	5.11

ζ_{CO2}: conversione della CO_2; σ_{CO}: selettività a CO;

*Condizioni di reazione: H_2/CO_2 = 2, 320°C, 3 MPa, 4000 mL h^{-1}, TOS di 90 min

** N-C_{4+}: prodotti C_{4+} eccetto le isoparaffine

*** C_{ole}/C_p: rapporto molare tra le olefine e le paraffine con n > 1

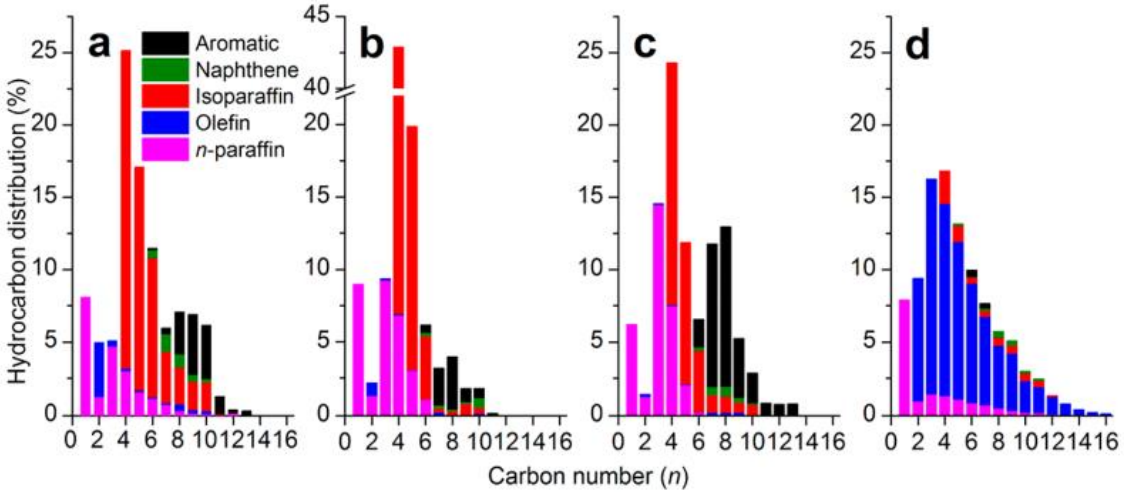

Figura 2.9: distribuzione dettagliata dei prodotti di reazione ottenuti con i diversi catalizzatori. (a) Na-Fe_3O_4/HMCM-22. (b) Na-Fe_3O_4/HBeta. (c) Na-Fe_3O_4/HZSM-5. (d) Na-Fe_3O_4. Condizioni di reazione come in Tabella 2.2. [42]

La sola fase attiva Na-Fe_3O_4 produce essenzialmente olefine, mentre l'aggiunta delle zeoliti sposta la distribuzione dei prodotti verso le isoparaffine, le normal-paraffine e gli aromatici. Sui catalizzatori Na-Fe_3O_4/zeoliti le selettività a idrocarburi C_{4+} sono simili e attorno all'81%, invece la loro composizione è totalmente differente; i catalizzatori Na-Fe_3O_4/HMCM-22 e Na-Fe_3O_4/HBeta producono essenzialmente isoparaffine, mentre Na-Fe_3O_4/HZSM-5 produce un'elevata quantità di aromatici. Questo fenomeno è correlato con la topologia delle varie zeoliti, infatti la HMCM-22 e la HBeta catalizzino essenzialmente le reazioni di isomerizzazione, alchilazione e disproporzione, mentre la HZSM-5 favorisce la reazione di aromatizzazione.

Wei et al. riportano invece in un altro studio [43] che la prossimità della fase metallica e della zeolite ha una significante influenza sull'attività catalitica; quando ad esempio Na-Fe_3O_4 e HZSM-5 sono integrate con il *powder mixing*, i siti attivi del ferro e quelli acidi della zeolite sono molto vicini e questo fa sì che la conversione della CO_2 sia bassa e la selettività a metano alta. Questo perché i siti acidi della zeolite avvelenano i siti alcalini sulla superficie dell'Fe_3O_4 portando ad una diminuzione della basicità superficiale e del grado di carburizzazione. Quando invece i due catalizzatori sono integrati con il *granule mixing*, la distanza tra i siti dell'Fe_3O_4 e della zeolite aumenta e le olefine che si vengono a formare sui siti attivi della fase metallica diffondono attraverso i pori della zeolite andando incontro alle reazioni di oligomerizzazione, isomerizzazione e aromatizzazione e portando così ad avere la più alta selettività verso gli idrocarburi C_5-C_{11} (73%) e una conversione della CO_2 attorno al 34%. Riguardo invece alla configurazione *dual bed*, dove la zeolite HZSM-5 si trova sotto la fase metallica e separata da quest'ultima tramite un sottile strato di sabbia di quarzo, la distanza tra i siti attivi aumenta ulteriormente; il catalizzatore multifunzionale esibisce così una selettività ad idrocarburi C_5-C_{11} del 67% e la stessa conversione della CO_2 della configurazione *granule mixing*. Inoltre è noto che la composizione degli idrocarburi risente delle diverse combinazioni dell'Na-Fe_3O_4 e dell'HZSM-5. La configurazione *granule mixing* infatti è più incline a produrre aromatici, invece la configurazione *dual bed* favorisce la formazione di isoparaffine.

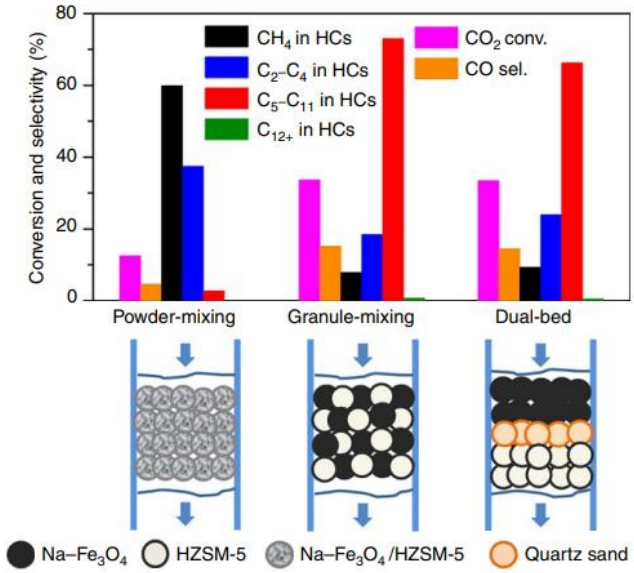

Figura 2.10: differenti combinazioni fase metallica/zeolite [43]

La fase metallica e la zeolite possono essere infine combinate in una struttura core-shell in cui il cuore è rappresentato dalla fase attiva sottoforma di pellets, mentre lo shell dalla zeolite in polvere e, per unire i due catalizzatori, generalmente si utilizza un collante a base di SiO_2. Questo tipo di combinazione è stato studiato per la reazione di FT a partire da una miscela di syngas e si è notato che questa particolare struttura influenza la capacità dell'acqua, prodotto di reazione, di diffondere nel cuore del catalizzatore [44].
Wen et al. [45] sono riusciti ad ottenere dei risultati utilizzando come core-shell Na-Fe_3O_4@HZSM-5 ottenendo delle ottime conversioni e delle elevate selettività verso gli idrocarburi aromatici.

PARTE SPERIMENTALE

Il lavoro sperimentale è suddiviso in tre parti:
- la sintesi dei catalizzatori e la loro caratterizzazione;
- i test catalitici;
- l'analisi dei prodotti di reazione;

La fase di sintesi, la caratterizzazione e l'analisi della fase liquida dei prodotti sono state effettuate nei laboratori '*Blunox*' e '*Biorefinery*' del Politecnico di Torino, la fase di test catalitici e l'analisi della fase gassosa dei prodotti presso il '*Parco Scientifico e Tecnologico per l'ambiente, Enviroment Park'*.
I catalizzatori che si è deciso di testare sono tutti a base ferro e contengono diversi promotori come Na, La, Ce, Pr e Nd. In seguito si è deciso di combinare la fase attiva con il sodio, con due diverse zeoliti: ZG1 gerarchizzata (home-made), HZSM-5 (commerciale) in miscela fisica. Infine è stato testato un core-shell che riuscisse a combinare i vantaggi della fase attiva e della zeolite in un unico catalizzatore multifunzionale.

3 Strumentazione e metodi

3.1 Sintesi dei catalizzatori

3.1.1 Fase attiva 5%Na-Fe_3O_4 imp

La fase attiva 5%Na-Fe_3O_4 imp è stata sintetizzata in due step: uno step di co-precipitazione con NH_4OH 28-30% sotto fusso di azoto a 90°C [46] e uno step di impregnazione successivo [45].
Per il primo step di sintesi sono stati utilizzati i seguenti reagenti:

- 8,64 g di $FeCl_3$
- 6 g di $FeCl \cdot 4\ H_2O$
- 45 ml di NH_4OH 28-30 wt%
- 126 ml di H_2O MilliQ

I cloruri $FeCl_2 \cdot 4\ H_2O$ e $FeCl_3$ sono stati posti in un pallone a tre colli assieme all'acqua MilliQ sotto flusso d'azoto in agitazione. In seguito il sistema è stato inserito dentro un cristallizzatore con olio siliconico ed è stato portato a 90°C e mantenuto a questa temperatura per 30 minuti. Dopodiché è stato aggiunto NH_4OH lasciando il sistema a 90°C per le successive 3 hr. Infine, la soluzione è stata posta in centrifuga per separare il prodotto desiderato che è stato lavato più volte con EtOH e H_2O. Infine il campione è stato fatto essiccare in stufa a 60°C per 12 hr.

Il catalizzatore Fe_3O_4 ottenuto tramite il metodo sintesi sopra descritto è stato impregnato con il sodio. Per questo step di sintesi sono stati utilizzati i seguenti reagenti:

- 5 mL di H_2O MilliQ
- 0,925 g di $NaNO_3$
- 5 g di Fe_3O_4 previamente sintetizzato sotto flusso di azoto (con ammoniaca)

In un becher sono stati aggiunti H_2O MilliQ e $NaNO_3$, che sono stati fatti sonicare per un paio di minuti; dopodichè è stata aggiunta la fase attiva Fe_3O_4 previamente sintetizzata sotto flusso di azoto e la soluzione è stata fatta sonicare per 30 minuti. Quest'ultima è stata in seguito lasciata riposare per 4 ore e risonicata per 30 minuti per due volte e infine lasciata essiccare in

stufa tutta la notte. In ultimo il campione è stato calcinato a 400°C per 4 ore con una rampa di temperatura di 5°C/min per stabilizzare la struttura.

3.1.2 Fase attiva 1%Na-Fe_3O_4 cop

La fase attiva 1%Na-Fe_3O_4 cop è stata sintetizzata per co-precipitazione [43]. Per questa sintesi sono stati utilizzati:

- 18,975 g di $FeCl_3$
- 12,54 g di $FeCl_2$*4H_2O
- 5,1 mL di HCl
- 150 mL di H_2O MilliQ
- ~ 375 mL di NaOH 1,5M
- 800 mL di H_2O MilliQ per il lavaggio

Il campione è stato preparato inserendo all'interno di un becher H_2O, HCl, $FeCl_3$ e $FeCl_2$*4H_2O. Il sistema è stato tenuto in agitazione ad una temperatura di 60°C; dopodichè è stata aggiunta goccia a goccia la base NaOH fino a pH 10. La soluzione è stata in seguito mantenuta in agitazione a 60°C ancora per un'ora. Il prodotto così ottenuto è stato infine filtrato, lavato con H_2O e posto in stufa tutta la notte ad asciugare.

Figura 3.1: sintesi di Na-Fe_3O_4 per co-precipitazione

Sono stati preparati tre batch di fase attiva Na-Fe_3O_4 differenti e sono stati nominati con le sigle "EC1", "EC2", "EC3".

3.1.3 Impregnazione della fase attiva 1%Na-Fe_3O_4 cop

Le fasi attive sono state successivamente impregnate con quattro metalli appartenenti alla famiglia dei lantanidi: La, Ce, Pr, Nd.

La, Na-Fe_3O_4
Il catalizzatore è stato sintetizzato tramite *wet-impregnation*. Per la sintesi sono stati usati i seguenti reagenti:

- 5 g di Na-Fe_3O_4 precedentemente sintetizzato per co-precipitazione [EC1]
- 0,5716 g di La $(NO_3)_3$*$6H_2O$
- 5 mL di H_2O MilliQ

In un becher sono stati aggiunti l'acqua e il nitrato di lantanio esaidrato ed è stato lasciato a sonicare per un paio di minuti. Dopodichè è stata aggiunta la fase attiva EC1 e la soluzione è stata sonicata per 30 minuti. Quindi lasciata riposare per 2h e risonicata per 30 minuti per due volte consecutive, la soluzione è stata in seguito fatta essiccare in stufa tutta la notte.
Infine il campione è stato calcinato in aria a 400°C per 4h, con una rampa di temperatura di 2,5°C/min per stabilizzare la struttura.

Ce, Na-Fe_3O_4
Il catalizzatore è stato sintetizzato tramite *wet-impregnation*. Per la sintesi sono stati usati i seguenti reagenti:

- 5 g di Na-Fe_3O_4 precedentemente sintetizzato per co-precipitazione [EC2]
- 0,5732 g di Ce $(NO_3)_3$*$6H_2O$
- 5 mL di H_2O MilliQ

Il procedimento è lo stesso illustrato per la sintesi del catalizzatore *La, Na-Fe_3O_4.*

Pr, Na-Fe_3O_4
Il catalizzatore è stato sintetizzato tramite *wet-impregnation*. Per la sintesi sono stati usati i seguenti reagenti:

- 5 g di Na-Fe_3O_4 precedentemente sintetizzato per co-precipitazione [EC1]
- 0,5742 g di Pr $(NO_3)_3$*$6H_2O$
- 5 mL di H_2O MilliQ

Il procedimento è lo stesso illustrato per la sintesi del catalizzatore *La, Na-Fe_3O_4.*

Nd, Na-Fe_3O_4
Il catalizzatore è stato sintetizzato tramite *wet-impregnation*. Per la sintesi sono stati usati i seguenti reagenti:

- 5 g di Na-Fe_3O_4 precedentemente sintetizzato per co-precipitazione [EC2]
- 0,5786 g di Nd $(NO_3)_3$*$6H_2O$
- 5 mL di H_2O MilliQ

Il procedimento è lo stesso illustrato per la sintesi del catalizzatore *La, Na-Fe_3O_4.*

I catalizzatori ottenuti tramite *wet-impregnation* contengono circa il 3% in peso di La, Ce, Pr e Nd teorici.

3.1.4 Zeolite gerarchizzata

La zeolite gerarchizzata HZSM-5 con rapporto Si/Al pari a 40 è stata preparata tramite *sintesi idrotermale* [45], tecnica che permette di ottenere una zeolite HZSM-5 con una dimensione dei pori tra 15 e 200 Å (mesopori). I reagenti che sono stati utilizzati sono di seguito riportati:

- 0,75 g di isopropossido di alluminio (AIP)
- 13 g di idrossido di tetrapropilammonio 40% wt (TPAOH)
- 29,2 g di tetraetilortosilicato (TEOS)
- 75,8 mL di H_2O
- 1,18 mL di (3-amminopropil)trimetossisilano (3-APTMS)

La zeolite è stata preparata inserendo all'interno di un becher AIP, TPAOH, TEOS e acqua. La soluzione è stata agitata a temperatura ambiente per 30 minuti, dopodichè è stata trasferita in un pallone ed è stata posta a ricristallizzare sotto reflusso a 90°C per 20h utilizzando un bagno di olio siliconico. Successivamente è stato aggiunto il 3-APTMS e il campione è stato lasciato agitare a temperatura ambiente per altre 6h. La soluzione è stata poi posta in autoclave per 5 giorni a 170°C con una rampa di temperatura di 2,5°C/min. Infine il campione è stato lavato ripetutamente con acqua fino a pH a 7 ed è stato fatto asciugare tutta la notte in stufa.

Figura 3.2: sintesi della zeolite HZSM-5 gerarchizzata

Sono stati preparati tre batch differenti e i campioni così ottenuti sono stati rinominati "ZG1", "ZG2" e "ZG3". Solo una parte di ZG1, ZG2 e di ZG3 sono state calcinate in aria a 550°C per 5h con una rampa di temperatura di 2,5°C/min; la restante parte non è stata calcinata per poterla utilizzare nella sintesi dei core-shell a pori pieni.

3.1.5 Core-shell

Il core-shell sintetizzato è caratterizzato da un cuore di fase attiva Na-Fe_3O_4, ottenuto per co-precipitazione, e da uno strato esterno di zeolite gerarchizzata HZSM-5 non calcinata; per unire le due fasi e garantire una distanza minima tra di esse, è stato aggiunto come collante silice

colloidale: Ludox 30 % wt. Sia il core che lo shell sono stati sintetizzati con le tecniche riportate nei paragrafi 3.1.1 e 3.1.3, rispettivamente.
I reagenti utilizzati per la sintesi sono:

- 2 g di fase attiva Na-Fe_3O_4 [EC1], sottoforma di pellets di dimensione 300-500 µm
- 4,5 g di HZSM-5 gerarchizzata non calcinata con rapporto Si/Al=40 [ZG2 non calc]
- 0,5 g di Ludox al 30% wt
- 1 mL di H_2O

In una prima navicella è stata posta la fase attiva sottoforma di pellets assieme al collante Ludox e all'acqua, mentre la zeolite gerarchizzata è stata posta in una seconda navicella. Il contenuto della prima navicella è stato poi versato all'interno della polvere di zeolite e mescolato in essa in modo tale da disperdere le due fasi. Dopodichè la soluzione così ottenuta è stata posta nel rotavapor e messa in rotazione per 20 minuti al fine di rendere più omogenea la dispersione delle due fasi. Infine il core-shell è stato setacciato in modo tale da raccogliere le polveri con dimensioni inferiori a 300 µm.
Il campione ottenuto è stato rinominato "ZF1".

3.2 Preparazione dei pellets

I catalizzatori sintetizzati sono stati pellettizzati in un intervallo di granulometria che va dai 300 µm ai 500 µm, utilizzando una pressa e un "pellettizzatore" composto da quattro parti principali: la base, il corpo cilindrico cavo, due pastiglie cilindriche e un pistone cilindrico. La polvere è stata inserita tra le due pastiglie cilindriche, all'interno del corpo cilindrico cavo, posizionato a sua volta sulla base. Dopodichè è stato inserito il pistone dall'alto e il sistema così ottenuto è stato posto nella pressa ad olio, dove il campione è rimasto in pressione per qualche minuto. Successivamente si è rimosso il "pellettizzatore" dalla pressa, estraendo così la pastiglia di catalizzatore; quest'ultima è stata poi ridotta in polvere tramite l'ausilio di un mortaio e di un pestello, in modo tale che le polveri venissero vagliate attraverso l'uso di due setacci riuscendo così ad ottenere la granulometria desiderata.

3.3 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori

3.3.1 Analisi mediante fisisorbimento di N_2 a 77 K

Questa tecnica permette di determinare l'area superficiale del catalizzatore, il volume dei pori e la loro distribuzione dimensionale e prima della misura nell'apparato di analisi, è necessario effettuare un pretrattamento sul solido (generalmente innalzando la temperatura a 200° C e lasciando il catalizzatore sotto flusso di azoto per 2h) in modo tale da ripulire la superficie ed eliminare qualsiasi sostanza estranea per non alterare i risultati dell'esperimento.
I campioni vengono analizzati misurando il volume di azoto adsorbito in funzione della pressione parziale di N_2 a 77 K (temperatura di liquefazione a pressione atmosferica); si tratta di un fenomeno di adsorbimento fisico seguito da un successivo desorbimento, che vede interagire il gas e la superficie solida attraverso delle forze di Van der Waals. Generalmente il volume di gas adsorbito sul solido è funzione della massa di catalizzatore, della temperatura, dell'interazione tra adsorbato e adsorbente e della pressione parziale del gas, ma siccome questa tecnica considera le prime tre variabili come delle costanti, la quantità di azoto adsorbita sarà funzione solo della pressione parziale del gas. Diagrammando dunque il volume di N_2 adsorbito in funzione della sua pressione parziale normalizzata rispetto alla tensione di vapore, si

ottengono le isoterme di adsorbimento, che possono essere raggruppate in 6 classi, secondo la classificazione IUPAC (Figura 3.3).
Il profilo della prima classe segue l'isoterma di Langmuir ed è tipico dei sistemi microporosi in cui si ha la formazione di un singolo strato; la seconda classe di isoterme è invece esibita da solidi macroporosi o non porosi: il punto di transizione tra il ricoprimento del monolayer e l'inizio della formazione del multilayer è rappresentato dal punto B in Figura 3.3. La quarta classe è caratteristica dei materiali mesoporosi: la curva di adsorbimento è analoga a quella della classe II, ma la condensazione avviene ben prima che la pressione parziale uguagli la tensione di vapore ($p/p^0 < 1$), poiché in questo caso interviene un effetto di *condensazione capillare* ed è possibile osservare anche un fenomeno di *isteresi* con la curva di desorbimento. Le isoterme di tipo VI corrispondono invece ad un adsorbimento multistrato graduale o ad una superficie non porosa e uniforme. La pendenza nulla delle curve di tipo III e V a pressioni relativamente basse, è tipica di materiali che presentano una scarsa interazione di tipo elettrostatico con la molecola gassosa [47].

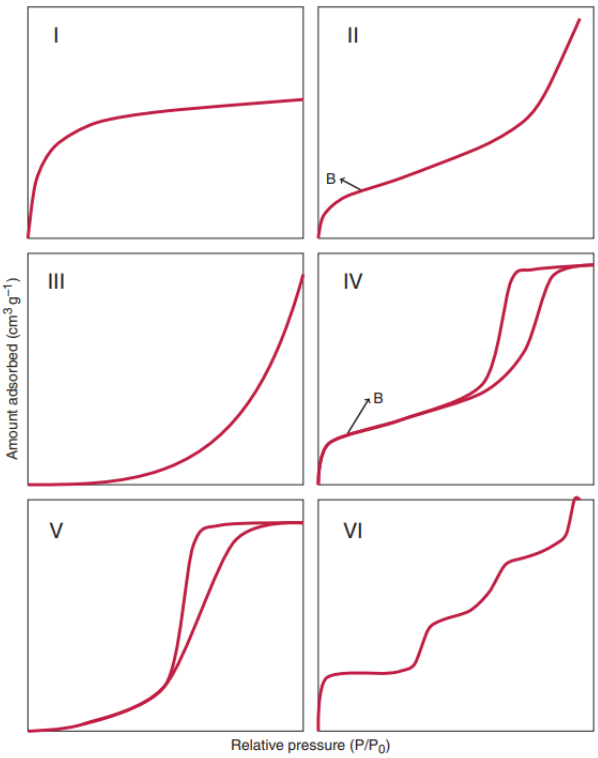

Figura 3.3: isoterme di adsorbimento dell'azoto [47]

L'equazione di Brunauer-Emmet-Teller (BET) permette di calcolare i valori di area superficiale specifica; si tratta di un modello che tiene in considerazione la formazione di multilayers, le superfici non uniformi e le interazioni tra le molecole di adsorbente in strati adiacenti.
L'equazione del modello BET in forma lineare è la seguente:

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{P^\circ} \tag{3.1}$$

dove V è il volume totale adsorbito, V_m è il volume del monolayer, p^0 è la pressione di saturazione, C è una costante che esprime la differenza tra l'entalpia di adsorbimento del primo e del secondo o degli strati superiori, e dipende dalla temperatura e dall'entalpia di

adsorbimento del primo stato. Dunque una volta trovato V_m tramite l'equazione (3.1), è possibile risalire all'area superficiale tramite l'equazione riportata di seguito:

$$S = n_m N_A \, A_m \tag{3.2}$$

dove n_m rappresenta il numero di moli che coprono il catalizzatore con un singolo strato, N_A il numero di Avogadro e A_m la superficie media occupata da una molecola di azoto.

Lo strumento utilizzato per effettuare l'analisi sopra descritta basa i suoi calcoli su un metodo *BET multipoint*; infatti, per calcolare l'area superficiale, vengono utilizzati un minimo di tre punti a P/P^0 variabile, compresi tra 0,05 e 0,35 [47].
Invece il volume e la dimensione dei pori vengono calcolati mediante il metodo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [47]. Esso considera il raggio del poro come la somma dello spessore del multilayer e del raggio del menisco ottenuto dall'equazione di Kelvin (3.3) di seguito riportata:

$$ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{2 \, \gamma \, V_L}{r_K R \, T} \tag{3.3}$$

dove P/P_0 è la pressione relativa in equilibrio con il menisco, r_K è il raggio di Kelvin, V_L è il volume molare del liquido, γ la sua tensione superficiale, R la costante universale dei gas.

3.3.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X è utilizzata per identificare le fasi cristalline di un materiale; i raggi X hanno una lunghezza d'onda che può variare tra 0,5 e 2 Å, dimensione comparabile con le distanze interplanari del materiale cristallino.
Le fasi cristalline, che possiedono uno scheletro di atomi ordinati, vengono irraggiate con dei raggi X, che, interagendo con il piano cristallino, generano un fenomeno di scattering: se si ha una diffrazione costruttiva, a seguito del soddisfacimento della legge di Bragg (3.4), viene generato un segnale [48].

$$2d\sin(\theta) = n \cdot \lambda \tag{3.4}$$

Dove n è un numero intero positivo, λ è la lunghezza d'onda, d è la distanza tra i piani paralleli e θ è l'angolo con cui la radiazione colpisce il piano cristallino, come rappresentato in Figura 3.4.

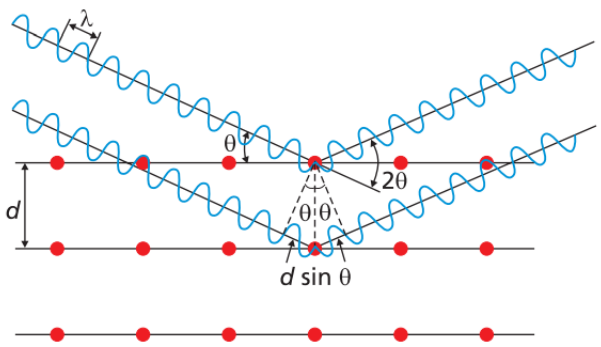

Figura 3.4: rappresentazione grafica della legge di Bragg [48]

Una volta eseguita l'analisi si ottiene un diffrattogramma, che viene confrontato con un database costruito nei decenni, il quale contiene più di un milione di pattern di solidi cristallini; grazie a questo confronto è possibile risalire alle diverse fasi che compongono il campione analizzato.
Dalla diffrazione a raggi X è anche possibile ottenere delle informazioni sulle dimensioni dei cristalliti D, attraverso l'equazione di Scherrer (3.5):

$$D = \frac{k\,\lambda}{b\,cos\theta} \tag{3.5}$$

dove λ è la lunghezza d'onda, θ è l'angolo di incidenza, b è la larghezza del picco a metà altezza e k una costante compresa tra 0,9 e 1, che fornisce delle informazioni sulla sfericità del cristallite; più i picchi sono stetti e intensi e più i cristalliti saranno grandi.
In Figura 3.5 viene rappresentato lo strumento con il quale viene effettuata l'analisi: si tratta di un diffrattometro, in cui la sorgente di raggi X è montata su un goniometro, assieme al detector, al centro del quale si trova il porta-campione in cui viene messa la polvere di catalizzatore. La sorgente e il detector si muovono simultaneamente e si ha un segnale nel momento in cui viene soddisfatta la legge di Bragg; i risultati vengono dunque riportati in un diffrattogramma, nel quale è riportata l'intensità del segnale in funzione dell'angolo di scansione 2θ [48].

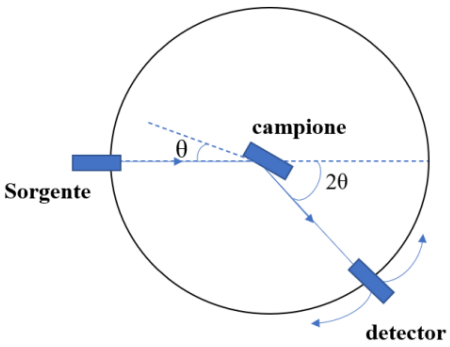

Figura 3.5: strumento per l'analisi XRD

In questo studio, lo strumento utilizzato per effettuare l'XRD sulle polveri dei catalizzatori testati, è un diffrattometro a raggi X *Panalytical X'Pert PRO,* dotato di anticatodo in Cu (K_α , λ =1,54 Å, 40 kV e 40 mA); in questo caso l'angolo 2θ è stato fatto variare tra 5° e 85° con uno step di 0,026°.
I risultati così ottenuti sono stati rielaborati mediante l'uso del software *Hi-Score Plus,* grazie al quale è stato possibile identificare le fasi cristalline di ogni catalizzatore utilizzando un apposito database inserito nel programma: a ogni composto è infatti associato un codice di riferimento che permette di riconoscere tale componente all'interno del diffrattogramma.

3.3.3 Riduzione a temperatura programmata (H_2 - TPR)

La riduzione a temperatura programmata (TPR) con H_2 è una tecnica ampiamente usata per la caratterizzazione di solidi e catalizzatori riducibili. Nella TPR, un catalizzatore riducibile o un suo precursore è esposto a un flusso di una miscela di gas riducente (tipicamente una piccola % in volume di idrogeno in un gas inerte), mentre la temperatura viene fatta crescere linearmente.

La velocità di riduzione è continuamente monitorata misurando la composizione (contenuto di H_2) della miscela di gas riducente all'uscita del reattore. Questa tecnica permette di determinare la quantità totale di idrogeno consumato, il grado di riduzione e quindi lo stato di ossidazione medio del solido dopo la riduzione [49].
Un tipico profilo consiste in una serie di picchi ciascuno dei quali corrisponde ad un distinto processo di riduzione riguardante un particolare componente chimico.

Strumentazione e metodo di analisi per i catalizzatori fresh

Le analisi H_2-TPR sono state condotte utilizzando lo strumento *ThermoQuest TPD/R/O 1100 analyzer*, dotato di un rilevatore TCD (Thermal Conductivity Detector) che misura la differenza di conducibilità termica tra il gas in ingresso e quello in uscita. L'impianto è composto da un reattore tubolare in quarzo e il campione, con una massa tra i 25 e i 30 mg, è stato posto all'interno di esso, tra due strati di lana di quarzo, a sua volta inserito all'interno di un forno coibentato, la cui temperatura è stata regolata tramite il set point del programma stabilito.
L'analisi è stata condotta dapprima pretrattando ciascun campione con un flusso di 20 mL/min di elio per 5 minuti per effettuare la pulizia delle linee; in seguito si è portato il sistema a 400°C con una rampa di 10°C/min, temperatura che è stata mantenuta per 1 ora, dopodichè il campione è stato raffreddato a 50°C per l'inizio del trattamento vero e proprio. Quest'ultimo è stato condotto inviando idrogeno al 5% in argon con una portata di 20 mL/min, portando la temperatura a 900°C con una rampa di 10°C/min. Il campione è stato mantenuto a questa temperatura per 30 minuti e successivamente portato a temperatura ambiente (è in questa fase che viene registrato il consumo di idrogeno al TCD).
Al termine della prova sono stati ottenuti dei profili di temperatura e del segnale TCD in funzione del tempo; i picchi del segnale TCD sono stati successivamente integrati in *OriginPro 2021* e, moltiplicando le aree ottenute tramite integrazione per il fattore di calibrazione F_c, si è potuto risalire alle mmol di H_2 consumate.

3.3.4 Desorbimento di ammoniaca a temperatura programmata (NH_3 - TPD)

L'analisi di desorbimento di ammoniaca a temperatura programmata è stata effettuata con il fine di quantificare i siti acidi delle zeoliti e dei core-shell testati.
Il catalizzatore viene esposto ad un flusso di ammoniaca che viene adsorbita sulla sua superficie; per far in modo che l'NH_3 desorba, in uno step successivo il sistema viene portato a circa 800°C, attraverso il flussaggio di un inerte. In uscita è presente un rilevatore TCD che misura la differenza di conducibilità termica tra il gas in ingresso e quello in uscita: è bene dunque utilizzare un gas con una conducibilità termica diversa da quella dell'NH_3 [50].

Strumentazione e metodo di analisi per i catalizzatori fresh

L'analisi di desorbimento di ammoniaca a temperatura programmata è stata effettuata utilizzando lo strumento *AMI 300 lite TPDRO*. Il campione è stato inserito all'interno di un reattore tubolare a U tra due strati di lana di quarzo, a contatto con una termocoppia per monitorare la temperatura del letto catalitico. Il sistema è stato successivamente posto in un forno riscaldato secondo la temperatura di set point impostata dal programma.
L'analisi è stata condotta dapprima pretrattando ciascun campione con un flusso di 25 cc/min di elio per 10 min per effettuare la pulizia delle linee; in seguito si è portato il sistema a 500°C con una rampa di 10°C/min, temperatura che è stata mantenuta per 30 minuti, dopodichè è stato inviato un flusso di 0,25% mol di NH_3 in elio (35 cc/min) a 100°C per un'ora, affinchè l'ammoniaca si adsorbisse sui siti acidi.

Successivamente, per far in modo che le molecole di ammoniaca fisisorbita desorbisse, è stato inviato un flusso di elio (35 cc/min) per 10 minuti a 100°C e a seguire la temperatura del sistema è stata portata a 800 °C con una rampa di 10°C/min, temperatura che è stata mantenuta per 30 minuti.
Riportando il segnale TCD [mV] in funzione della temperatura di desorbimento è stato possibile identificare i picchi corrispondenti ai siti acidi deboli (a temperatura più bassa) e quelli corrispondenti invece ai siti acidi forti (a temperatura più alta). Successivamente, il segnale TCD è stato integrato in funzione del tempo per ottenere l'area sottesa alla curva [mV·s], corrispondente all'ammoniaca desorbita.
Al termine di ogni prova sono stati effettuati dei pulse (tipicamente 5/10) di NH_3 allo 0,25% mol in He in un loop a volume noto per calcolare il fattore di calibrazione dello strumento: conoscendo la concentrazione del gas inviato al loop di campionamento e il volume di quest'ultimo, è stato possibile risalire alle µmol di NH_3 contenute in ogni pulse; dopodichè esse sono state divise per il valore medio dell'area sottesa ai pulse, ottenendo così il fattore di calibrazione F_c in [µmol/ mV·s]. Il fattore di calibrazione viene infine moltiplicato per l'area del segnale di desorbimento al TCD, ottenendo così le µmol di ammoniaca desorbite da ciascun campione.

3.3.5 Spettroscopia infrarossa (FTIR-ATR)

La spettroscopia infrarossa FTIR-ATR è una tecnica analitica non distruttiva grazie alla quale è possibile analizzare dal punto di vista chimico la superficie dei materiali.
Questa analisi sfrutta l'interazione tra la materia e la radiazione infrarossa, appartenente alla regione dello spettro elettromagnetico tra la regione del visibile e le microonde.
Quando una molecola è investita da una radiazione IR ad una determinata frequenza *v*, l'energia ceduta dalla radiazione è convertita in energia rotazionale e vibrazionale e la molecola può dunque ruotare o vibrare; non sempre e non tutte le molecole vibrano se irradiate, ma la vibrazione avviene solo se la frequenza della radiazione ha un valore ben preciso che dipende dalle caratteristiche chimiche della molecola [51].
In uno spettro IR ci sono solitamente due "tipi" di segnale:

- i segnali relativi ai gruppi funzionali, in cui ogni picco corrisponde ad un legame preciso;
- i segnali relativi alle impronte digitali (*finger-print*), che sono caratteristici della molecola nel suo complesso.

I risultati dell'analisi sono riportati in uno spettro in cui sulle ascisse vi è il numero d'onda della radiazione $\bar{v}$ (3.6), pari all'inverso della lunghezza d'onda λ [cm^{-1}] e sulle ordinate la trasmittanza T (3.7) pari al rapporto tra l'intensità della radiazione riflessa e quella incidente:

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} \tag{3.6}$$

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{3.7}$$

dove λ rappresenta la lunghezza d'onda, I l'intensità della radiazione riflessa, I_0 l'intensità della radiazione incidente [51].

Lo strumento che è stato utilizzato per l'analisi è *FTIR-ATR Bruker modello Equinox 55*; il metodo di riflettanza totale attenuata è in grado di dare delle informazioni sia sui materiali cristallini che non. In questo caso, il campione che deve essere analizzato è posto su un cristallo (diamante per lo strumento FTIR-ATR utilizzato in questa tesi) trasparente alla radiazione infrarossa; il raggio IR viene in seguito riflesso più volte all'interno del cristallo e, ogni volta che la radiazione colpisce la superficie del campione, essa penetra all'interno di quest'ultimo

per qualche frazione di micron venendone in piccola parte assorbita, come rappresentato in Figura 3.6. A seguito di una serie di riflessioni, il raggio IR viene attenuato e inviato al rilevatore, che converte la radiazione in un segnale elettrico; quest'ultimo viene successivamente trasmesso al sistema di elaborazione dati che applica la trasformata di Fourier e restituisce lo spettro nel dominio della frequenza o della lunghezza d'onda.

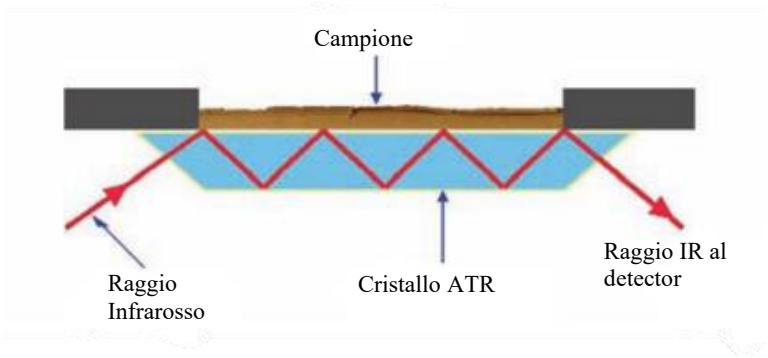

Figura 3.6: principio di funzionamento FT-IR/ATR [51]

3.3.6 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

La microscopia elettronica a trasmissione TEM è un'analisi che permette di ottenere informazioni sulla morfologia del materiale, sulla dimensione dei cristalliti e sulla composizione elementare. Questa tecnica consiste nell'accelerare gli elettroni da 100 keV fino a 1 MeV (per quanto riguarda i microscopi elettronici a trasmissione più evoluti) e farli interagire con il campione. L' energia con cui gli elettroni vengono accelerati è importante, in quanto ad essa è correlata la risoluzione delle immagini. Per l'analisi TEM si lavora in un vuoto estremamente spinto e si prepara il campione in modo tale che lo spessore sia estremamente piccolo, ma è anche possibile utilizzare il campione sotto forma di polvere. Quest'ultima viene dispersa creando una sospensione in soluzione alcolica di isopropanolo, il quale evapora facilmente, dopodichè si inserisce la fialetta in un bagno a ultrasuoni per disaggregare le particelle solide di campione e infine si disperde una goccia della soluzione così ottenuta su un retino di rame [52].
Gli elettroni accelerati, diretti lungo la colonna del microscopio, vengono deviati da un opportuno sistema di lenti elettromagnetiche, interagiscono con il campione e vengono infine proiettati su uno schermo fluorescente, che raccoglie ed invia il segnale ad un monitor su cui visualizzare un'immagine 2D in bianco e nero del campione.
In Figura 3.7 è illustrato lo schema di un TEM moderno: è possibile notare una lente di condensazione che serve per indirizzare il fascio elettronico verso il campione, una lente obiettivo, una lente intermedia e una lente di proiezione [52].
L'uso del software *ImageJ* ha permesso di rielaborare le immagini TEM e calcolare la distanza *d* tra i diversi piani cristallini. Una volta ottenuto il valore di *d,* è stato possibile identificare il piano cristallino di un determinato componente e gli indici di Miller h:l:k.

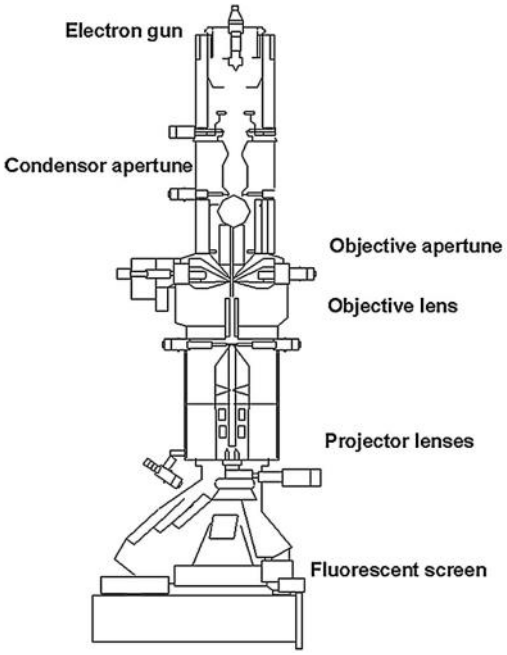

Figura 3.7: rappresentazione schematica di un microscopio elettronico a trasmissione [52]

3.3.7 Microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a dispersione di energia (EDS)

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è una tecnica che permette di conoscere la morfologia della microstruttura e la composizione chimica del campione tramite la generazione di un fascio di elettroni. Questi sono emessi da un filamento di tungsteno e accelerati all'interno di una colonna da un'elevata differenza di potenziale elettrico; anche per questa analisi, come per l'analisi TEM, si lavora in un vuoto molto spinto in modo tale da evitare che gli elettroni interagiscano con le molecole presenti nell'aria, per non influenzare i risultati della misura [53]. Quando il fascio di elettroni colpisce il provino, parte della loro energia viene trasferita agli atomi del campione con successiva emissione di ulteriori elettroni; questi ultimi possono essere classificati in due categorie:

- Elettroni retro-diffusi (back-scattering): derivano dall'interazione tra gli elettroni inviati sul campione e i nuclei di quest'ultimo e forniscono delle informazioni sul numero atomico medio e sulla struttura della zona del campione da cui provengono [53].
- Elettroni secondari: sono generati dall'interazione degli elettroni primari inviati sul campione con i primi strati atomici; grazie ad essi è possibile risalire alla morfologia del campione [53].

Entrambi i tipi di elettroni vengono acquisiti da opportuni lettori che producono un segnale elettrico opportunamente amplificato e trasformato in un'immagine digitale che viene rielaborata.

L'interazione tra gli elettroni primari e gli atomi del campione ad una profondità superiore di quella a cui si generano gli elettroni retro-diffusi, genera l'emissione di raggi-X.
I raggi-X vengono rilevati da uno spettrometro a dispersione di energia (EDS), assemblato vicino al SEM e, dal risultato di questa analisi, è possibile ottenere delle informazioni sulla

composizione elementare del campione dato che il gap energetico che determina l'emissione dei raggi X è un valore caratteristico di ogni elemento [53].

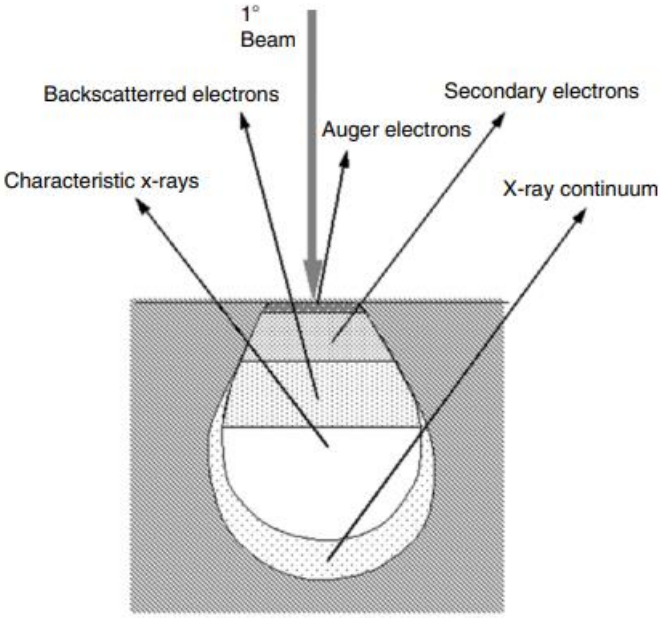

Figura 3.8: illustrazione dei diversi segnali generati dall'interazione tra gli elettroni primari e il campione [53]

3.3.8 Analisi di Fluorescenza a Raggi X (XRF)

L'Analisi di Fluorescenza a Raggi X è un metodo analitico accurato e non distruttivo che mi permette di determinare la composizione chimica del campione.
Nell'analisi XRF, i raggi X prodotti da una sorgente irradiano il campione; nella maggior parte dei casi la sorgente è rappresentata da un tubo da cui fuoriesce la radiazione, ma può anche essere rappresentata da un sincrotrone o un materiale radioattivo.
Gli elementi presenti nel campione, colpiti dai raggi X, emetteranno delle radiazioni fluorescenti con una discreta energia; esaminando le diverse radiazioni emesse è dunque possibile effettuare un'analisi qualitativa e risalire ai diversi elementi presenti nel campione stesso. Misurando invece l'intensità dei segnali emessi è possibile determinare la quantità di ogni elemento presente [54].

Vengono prodotte essenzialmente tre tipi di interazioni quando i raggi X entrano in contatto con la materia: la fluorescenza, il *Compton scatter* e il *Rayleigh scatter* (Figura 3.9).
Quando un fascio di raggi X colpisce il campione, una frazione passerà attraverso, una parte verrà assorbita emettendo una radiazione fluorescente e la restante parte rimbalzerà indietro (scattering). Lo scattering può avvenire con una perdita di energia o senza; la prima tipologia è chiamata *Compton scatter,* la seconda *Rayleigh scatter*.
La fluorescenza e lo scatter dipendono dallo spessore (d), dalla densità (ρ), dalla composizione del materiale e dall'energia con cui i raggi X colpiscono il campione [54].

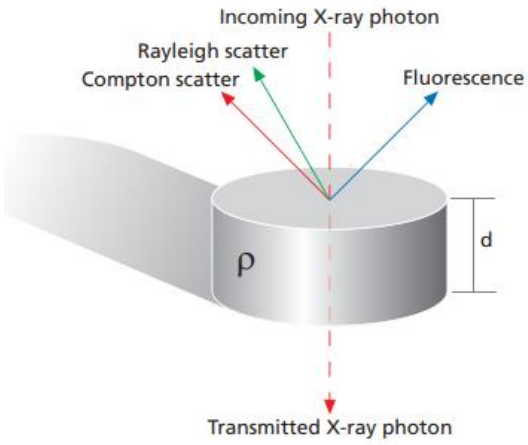

Figura 3.9: interazioni dei raggi X con la materia [54]

Si distinguono due sistemi per l'analisi XRF (Figura 3.10):

- XRF a dispersione di lunghezza d'onda (WD XRF): la radiazione emessa è dispersa da un cristallo in modo tale che le diverse energie, ovvero le diverse righe dello spettro, possano essere rilevate in funzione dell'angolo di dispersione.
- XRF a dispersione di energia (ED XRF): la radiazione fluorescente emessa dal campione analizzato, viene raccolta da un detector (tipicamente un semiconduttore) che è in grado di trasformare i fotoni X a differente energia in impulsi elettrici di differente intensità che, raccolti e analizzati elettronicamente, consentono di ricostruire ed analizzare lo spettro XRF del campione.

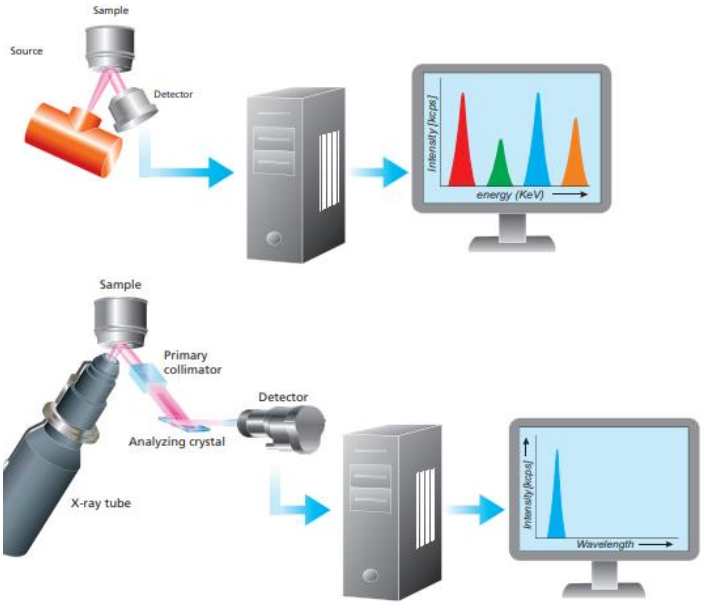

Figura 3.10: spettrometri EDXRF e WDXRF [54]

3.3.9 Combustione a temperatura programmata (TPC)

La combustione a temperatura programmata è un'analisi che è stata effettuata sui campioni aged, per quantificare la presenza di eventuale coke depositato sulla superficie del catalizzatore occludendo i pori e disattivandolo di conseguenza. La tecnica prevede che venga inviato ossigeno e si misuri la quantità di CO_2 e di CO che si viene a formare a seguito della reazione tra il coke e l'ossigeno: il carbonio reagisce prima con l'ossigeno per dare monossido di carbonio e successivamente quest'ultimo viene trasformato in anidride carbonica reagendo con dell'ulteriore ossigeno come mostrato in Figura 3.11.
L'impianto è costituito da un forno dotato di uno scambiatore di calore a struttura cilindrica, all'interno del quale è presente il reattore; quest'ultimo è formato da un tubo ad U di quarzo, dove il catalizzatore viene posizionato tra due strati di lana di quarzo.

Metodo di analisi per i catalizzatori aged

È stato inviato un flusso di ossigeno al 5% in azoto pari a 100 mL/min, portata che è stata ottenuta alimentando al sistema 25 mL/min di aria e 75 mL di azoto puro con una rampa di 10°C, sino ad arrivare a 800°C, temperatura che è stata mantenuta per 10 minuti.
Il flusso di gas in uscita è stato rilevato da un analizzatore per misurare le concentrazioni del CO (in ppm) e della CO_2 (in %), concentrazioni che vengono acquisite e diagrammate ogni 10 secondi da un opportuno software.
I risultati ottenuti sono stati integrati con il software *OriginPro 2021* per calcolare la quantità totale di CO e CO_2, e quindi il carbonio liberato durante il processo che era depositato sulla superficie catalitica.

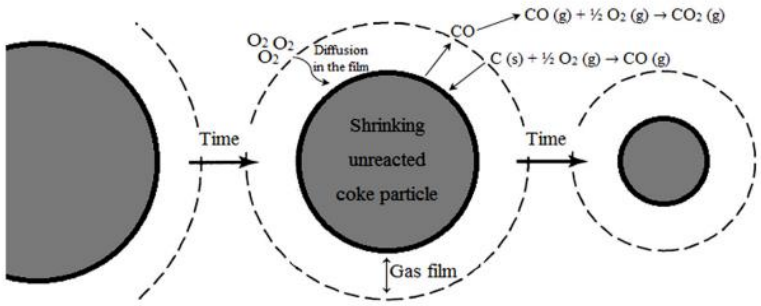

Figura 3.11: combustione del coke depositato sulla superficie catalitica (immagine tratta e modificata da [55]*)*

3.4 Apparato sperimentale e analisi dei prodotti

Nei paragrafi a seguire verranno illustrate le condizioni operative adottate per studiare la stabilità della reazione di idrogenazione della CO_2 ad idrocarburi, la configurazione del sistema reattoristico, la sequenza delle operazioni eseguite durante le prove della campagna sperimentale, l'analisi dei prodotti gassosi e liquidi e la modalità con cui sono stati rielaborati i dati sperimentali.

3.4.1 Condizioni operative

In tutte le prove di stabilità effettuate in impianto, si è operato con una miscela reagente la cui composizione nominale è: 22% mol di CO_2, 65% mol di H_2 e 13% mol di N_2.
Per i test è stata utilizzata una massa di catalizzatore pari a 1 g (se solo fase ossido- metallica) o a 2 g (se fase ossido-metallica + zeolite, ratio1:1) e si è deciso di operare con una portata totale di 21,96 NL/hr. Il valore nominale di pressione scelto è pari 23 bar.
Le prove di stabilità sono state condotte ad una temperatura media del letto di 330°C per una durata media di 14 ore.

3.4.2 Descrizione dell'attività sperimentale

Il reattore, di tipo *fixed bed reactor*, rappresenta il cuore dell'impianto (Figura 3.12): esso è costituito da un tubo in acciaio inossidabile flangiato alle due estremità e tra le flange di testa e di coda è presente una guarnizione di rame per evitare che ci siano delle piccole perdite di gas. Dentro il reattore è presente un pozzetto all'interno del quale si cala una termocoppia (TT2), con la quale è stato possibile misurare la temperatura in diversi punti del letto catalitico; un'ulteriore termocoppia (TT4) è disposta trasversalmente al reattore ed è stata utile per controllare la temperatura del mantello.
Il catalizzatore è stato depositato all'interno del reattore tra due strati di lana di quarzo secondo una geometria ad anello cilindrico e, note la massa m di catalizzatore, la sua densità ρ_{cat} e l'area della sezione trasversale S, è possibile risalire all'altezza incognita del letto tramite la formula:

$$h = \frac{m}{S\,\rho_{cat}} \tag{3.9}$$

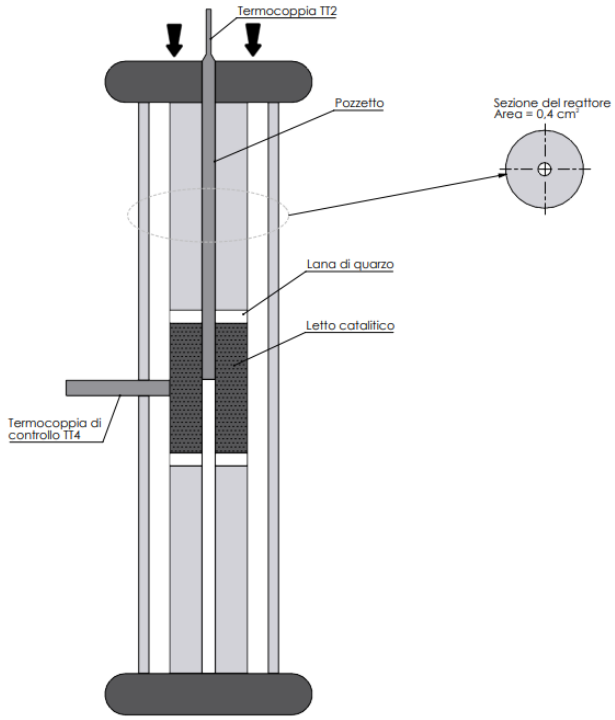

Figura 3.12: configurazione del reattore

Dopo aver caricato il reattore con il catalizzatore precedentemente pellettizzato, esso è stato montato e collegato al resto dell'impianto. Dopodichè, per verificare che non ci fossero perdite di gas, è stata effettuata una prova di tenuta e l'impianto è stato pressurizzato a 23 bar, grazie

all'azione del back pressure controller (BPC); una volta raggiunto il valore di set point della pressione, il reattore è stato isolato dal resto dell'impianto.
Successivamente alla prova di tenuta, il sistema è stato depressurizzato a 2 bar per effettuare l'attivazione del catalizzatore, per ridurre parte del catalizzatore a Fe metallico così da facilitare la formazione del carburo di ferro attivo nella FTS: si sono inviati 20 NL/h di una corrente di H_2 e N_2 con rapporto molare 1:1 e la temperatura del mantello è stata portata a 360°C, controllando con la termocoppia TT4, con una rampa di temperatura di 10°C/min; la temperatura di 360°C è stata mantenuta per 3 ore.
Una volta terminata l'attivazione, il reattore è stato fatto raffreddare sino a 310°C ed è stato inertizzato con un flusso di azoto e pressurizzato sino a 23 bar. In seguito si è proceduto ad inviare la miscela reagente al bypass e a farla stabilizzare per circa 1 ora; una volta verificata la stabilità del flusso grazie al segnale fornito dall'analizzatore, la miscela è stata analizzata al gas-cromatografo, dotato di due rilevatori: un *Thermal Conductivity Detector* (TCD) e un *Flame Ionization Detector* (FID). Contemporaneamente si è inviata la miscela reagente al reattore per avviare il test di stabilità.
Il gas in uscita dal reattore, passando attraverso il BPC, è stato inviato alle colonne del gas-cromatografo per avere delle informazioni qualitative e quantitative sulla composizione dei vari prodotti di reazione; dopodichè, passando attraverso una trappola silicea per trattenere eventuali tracce di vapore acqueo è stato inviato all'analizzatore per registrare la percentuale di CO ed è stato infine smaltito al vent.
Terminato il test di stabilità l'impianto è stato inertizzato e depressurizzato, è stato prelevato il liquido formatosi durante le ore di reazione, il reattore è stato smontato e pulito e sono stati presi i dati del gas-cromatografo e dell'analizzatore per la successiva rielaborazione dei dati.
In figura 3.13 viene mostrata la configurazione dell'impianto utilizzato per effettuare i test di stabilità.

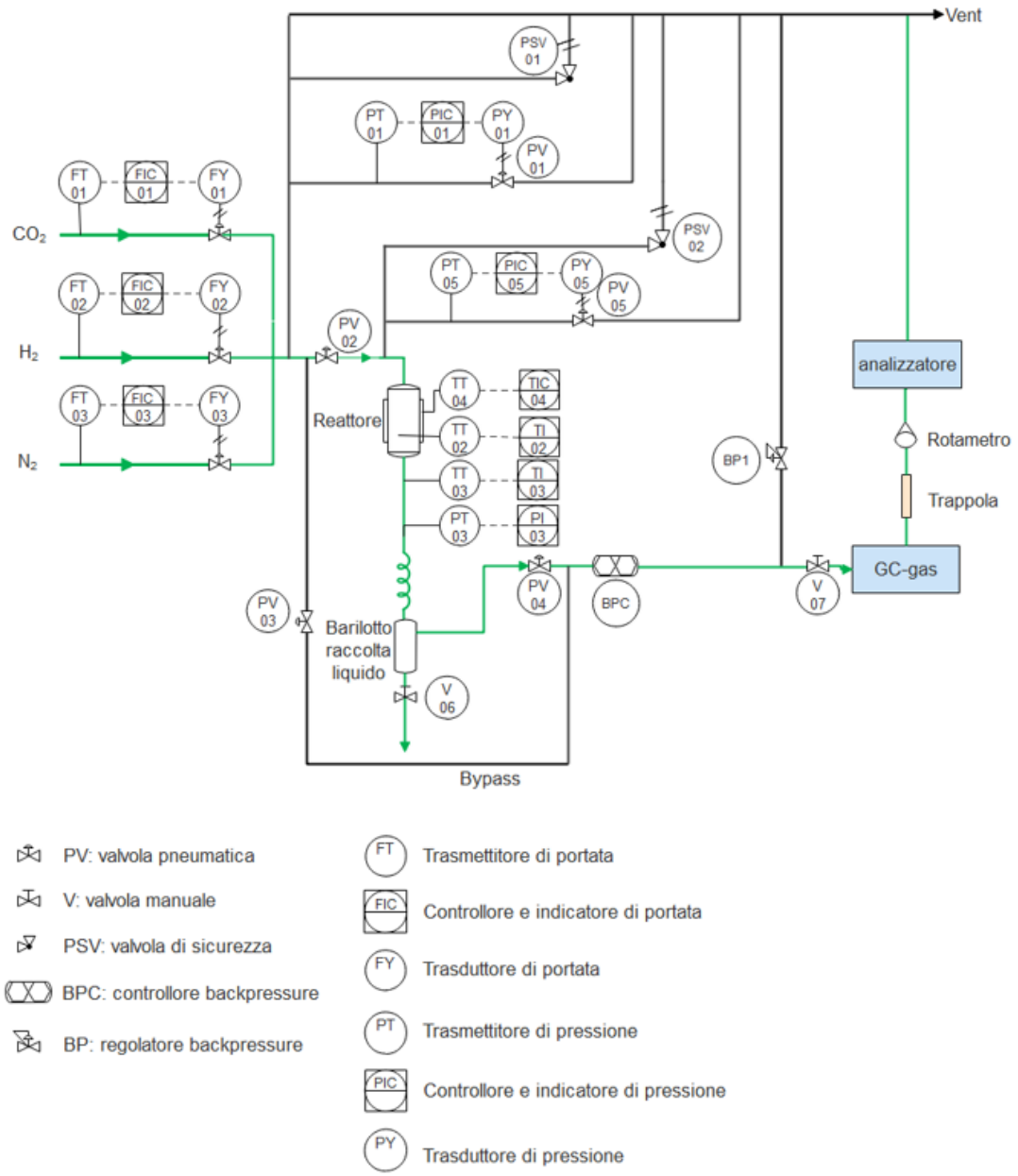

Figura 3.13: configurazione dell'impianto

3.4.3 Gascromatografia per l'analisi dei prodotti gassosi

La miscela gassosa in uscita dal reattore è stata analizzata tramite un gascromatografo.
La cromatografia è una tecnica analitica il cui principio si basa sulla ripartizione di diverse sostanze tra una fase stazionaria e una fase mobile, in funzione dell'affinità che le varie sostanze hanno con la fase stazionaria. In generale lo strumento per effettuare la gascromatografia (GC) consiste in un forno termostatato all'interno del quale è inserita la colonna cromatografica; quest'ultima è formata da un avvolgimento costituito da un sottile tubo capillare lungo alcuni metri, sulle cui pareti interne è depositato un sottile strato della fase fissa, come mostrato in Figura 3.14. Il gas da analizzare è introdotto nella colonna assieme ad un carrier gassoso (He o N_2) e dopo un certo tempo i componenti escono dalla colonna separati in base all'affinità dei

prodotti analizzati con la fase stazionaria della colonna; in fondo alla colonna si trovano uno o più rilevatori in grado di segnalarli.

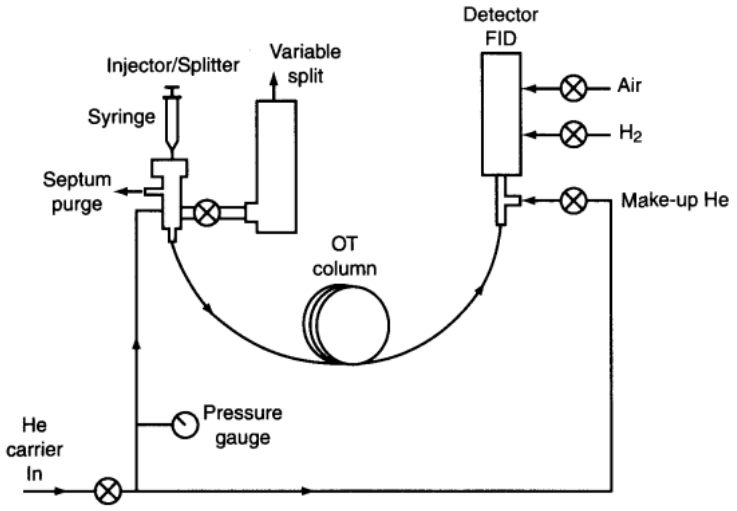

Figura 3.14: schema di un tipico gas cromatografo [56]

Strumentazione e metodo di analisi

La miscela gassosa in uscita dal reattore è stata analizzata tramite un gascromatografo che possiede due tipi di rilevatori: il *Flame Ionization Detector* (FID) e il *Thermal Conductivity Detector* (TCD).
Il FID è un detector che permette di rilevare solamente i composti che contengono legami C-H e il suo principio di funzionamento si basa sulla presenza di ioni nella fiamma che è stata ottenuta bruciando 35 mL/min di idrogeno in 300 mL/min di aria. I composti organici, che escono dalle colonne cromatografiche a tempi di ritenzione differenti e che vengono trasportati dal gas carrier, vengono decomposti dalla fiamma producendo cationi ed elettroni. Tali ioni sono separati da due elettrodi aventi carica opposta, tra i quali si crea una differenza di potenziale e si genera corrente che è rilevata da un apposito amperometro [57].
Il TCD è un rilevatore che misura la differenza di conducibilità termica tra il gas di riferimento (elio) e il composto da analizzare; è bene che i due gas abbiano una conducibilità termica diversa in modo tale che si possa generare un segnale elettrico (in questo caso l'elio ha una conducibilità elevata rispetto ai composti da analizzare) grazie alla variazione della resistenza di due filamenti in Pt collegati tramite un circuito a ponte di Wheatstone [58].
Un volume di 0,2 μL della miscela gassosa in uscita dal reattore è stato prelevato e iniettato in due colonne in serie, la cui fase stazionaria è apolare e dunque il tempo di ritenzione dei vari composti si basa sulla loro temperatura di ebollizione.
Le colonne che sono state utilizzate in questo studio sono:

- HP-5: colonna realizzata con 5%-fenil-metilpolisilossano usata per trattenere e separare gli idrocarburi più pesanti (C_{8+} e aromatici sostituiti);
- HP-PLOT Q: colonna realizzata in polistirene-divinilbenzene usata per separare componenti fino a C_7, CO_2, metano, aria, CO, composti ossigenati e solventi. Essa si trova in serie alla colonna HP5.

Come gas di trasporto è stato utilizzato elio con una portata costante di 2 mL/min. A seguito dell'iniezione dei prodotti il sistema è stato mantenuto a 40°C per 3 minuti, dopodiché la temperatura del sistema è stata variata tramite diverse rampe di temperatura:

- *Rampa 1*: 2 °C/min fino ad arrivare a 58°C.
- *Rampa 2*: 30°C/min fino ad arrivare a 250°C. A questa temperatura viene mantenuto per 8.3 minuti.
- *Rampa 3*: 60°C/min fino ad arrivare a 60°C. A questa temperatura viene mantenuto per 4 minuti. Dopodichè si ha lo switch della valvola ed il flusso di eluente passa alla seconda colonna (HP-PLOT Q) da cui escono gli elementi più leggeri.
- *Rampa 4*: 7°C/min fino ad arrivare a 250°C; a questa temperatura viene mantenuto per 8.8 minuti.

Al termine della corsa cromatografica si è effettuato un post-run di 10 minuti a 250°C per ripulire le colonne.

In Figura 3.16 e 3.17 vengono riportati a titolo di esempio due cromatogrammi con i picchi caratteristici dei composti che si trovano nella fase gassosa.

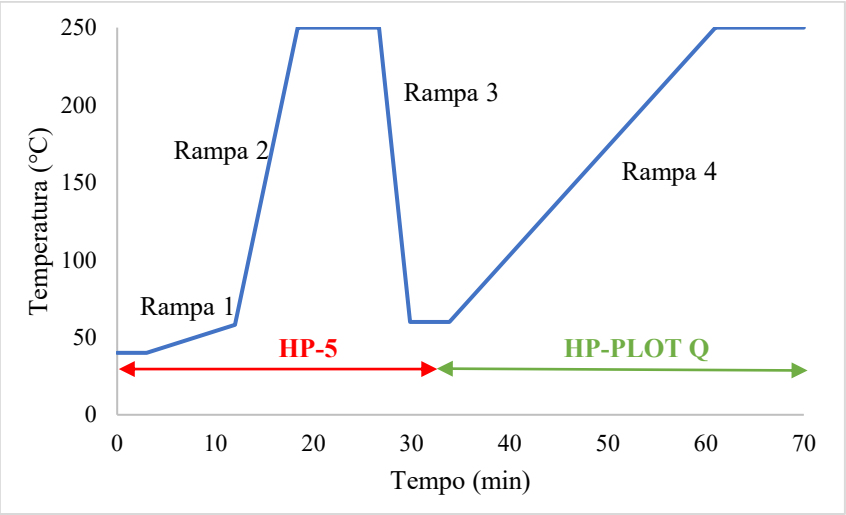

Figura 3.15: temperatura delle colonne cromatografiche

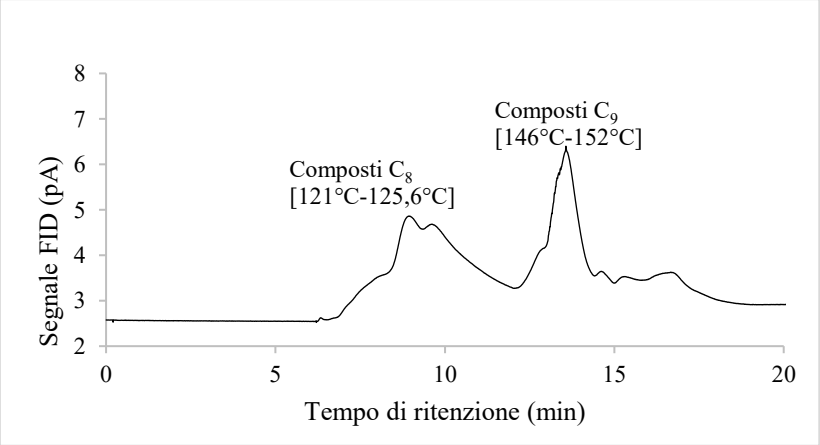

Figura 3.16: idrocarburi gassosi uscenti dalla colonna HP-5 del GC dopo 14 ore di TOS

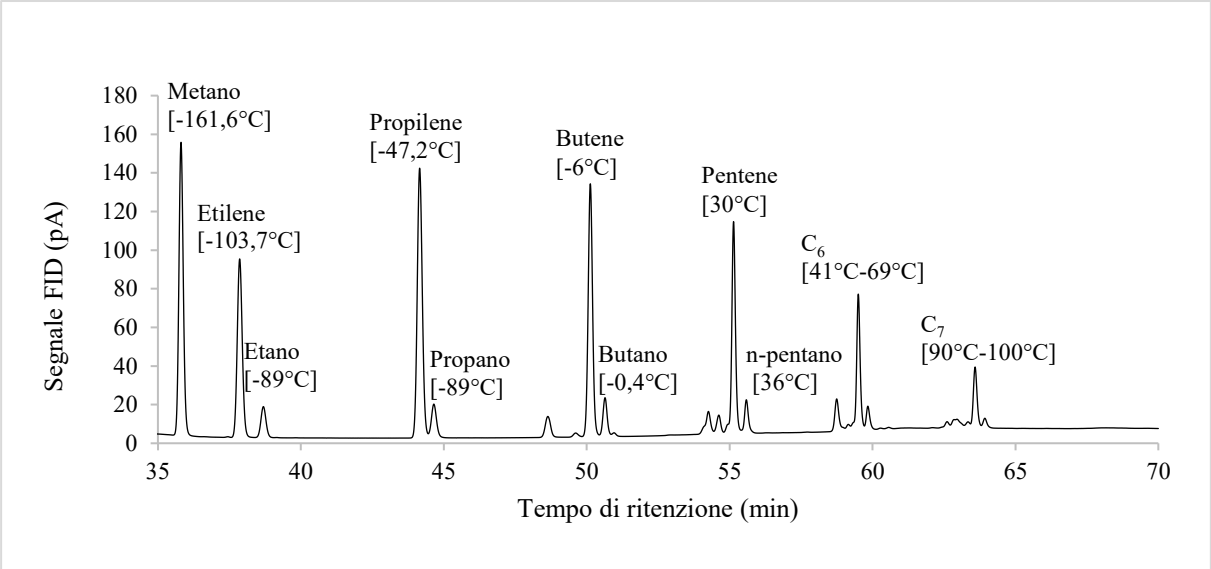

Figura 3.17: idrocarburi gassosi uscenti dalla colonna HP-PLOT Q del GC dopo 14 ore di TOS

3.4.4 Gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) per l'analisi dell'olio

Il liquido estratto al termine di ogni prova è costituito da due fasi: una fase acquosa e una oleosa; la prima è stata analizzata tramite le tecniche riportate nel paragrafo 3.4.5, invece la seconda è stata analizzata tramite la gascromatografia-spettrometria di massa di seguito riportata.

Il gas cromatografo (GC) e lo spettrometro di massa (MS) sono due sistemi molto compatibili in quanto entrambi gli strumenti raggiungono temperature di 200-300°C ed entrambi lavorano con composti in forma vapore. La pressione all'uscita del GC, che è pari a quella atmosferica, deve essere ridotta a 10^{-5}-10^{-6} torr per far sì che lo spettrometro di massa lavori sottovuoto, per questo motivo il sistema è equipaggiato con una pompa turbomolecolare [56].
Nella gascromatografia-spettrometria di massa il campione di olio che deve essere analizzato viene iniettato nello strumento, vaporizzato e miscelato al gas di trasporto. La miscela gassosa attraversa la colonna cromatografica e gli idrocarburi vengono separati in base alla loro affinità con la fase stazionaria; successivamente per favorire il desorbimento dei composti si innalza la temperatura del sistema tramite delle rampe.
La miscela in uscita dalla colonna del gascromatografo passa attraverso lo spettrometro di massa dove le molecole da analizzare sono prima ionizzate, grazie alla presenza di una sorgente di ionizzazione (Figura 3.18), e in seguito separate in base al rapporto massa su carica, in modo tale che il rilevatore sia in grado di misurare le varie parti di ogni composto e assemblarle tra loro per ottenere delle informazioni sulla molecola analizzata.
Quest'ultima è poi confrontata con una serie di composti presenti in una libreria e il software restituisce il tipo di composto assieme alla probabilità che la molecola analizzata sia quella effettivamente descritta dalla frammentazione.

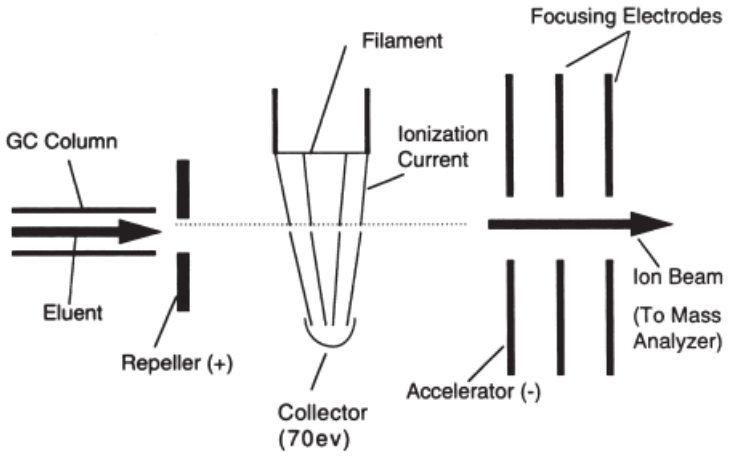

Figura 3.18: sorgente di ionizzazione di un GC-MS [59]

Strumentazione e metodo di analisi

Per analizzare la fase oleosa, in questo lavoro di tesi è stato utilizzato il gas cromatografo con rilevatore di massa *5975C Series GC/MSD System*, della Agilent Technologies.
Lo strumento lavora con una modalità di iniezione di tipo split, grazie alla quale la miscela in ingresso viene separata in due componenti (una parte viene inviata alla colonna e l'altra non viene analizzata) e per non saturare la colonna i campioni vengono diluiti in dietil etere (DEE), dato che essi sono molto concentrati.
Il gascromatografo (GC) è dotato di una colonna capillare J&W 122-5532 di dimensioni 30 m x 25 mm x 0,25 µm, realizzata in silice e sulla quale è depositata una fase stazionaria apolare di 5%fenil-metilpolisilossano. Al fine di separare e far desorbire i composti da analizzare, a seguito dell'iniezione della miscela con un flusso in elio (8,35 mL/min), il sistema viene mantenuto alla temperatura di 40°C per 3 minuti e successivamente effettua una serie di rampe di temperatura come riportato di seguito:

- Rampa di 1°C/min fino ad arrivare a 60°C;
- Riscaldamento di 3 °C/min fino 100°C;
- Riscaldamento di 5 °C/min fino 150°C;
- Riscaldamento di 10 °C/min fino 250°C;
- Riscaldamento di 20 °C/min fino 300°C.

Infine viene eseguito un post -run a 300°C per 10 minuti per effettuare la pulizia delle linee.
Lo spettrometro di massa selettivo (MSD), invece, è dotato di un analizzatore di massa quadrupolare che invia gli ioni al rilevatore; si tratta di un sistema di ionizzazione realizzato con un elettrodo iperboloico al quarzo ricoperto da un sottile strato di oro che, riscaldato, emette elettroni contro il campione che deve essere ionizzato. Le molecole che sono state ionizzate vengono inviate al rilevatore, mentre quelle rimaste neutre vengono rimosse da un sistema di vuoto basato su una pompa turbomolecolare che consente di raggiungere condizioni di vuoto spinto.

3.4.5 Analizzatore del carbonio organico totale (TOC) per l'analisi della fase acquosa

L'analisi TOC permette di misurare la quantità totale di carbonio organico; a tal fine si misura innanzitutto il carbonio totale (TC) presente in soluzione effettuando una combustione in cui si alimenta ossigeno mantenendo una temperatura tra i 600 e i 700°C. In seguito i gas di

combustione vengono raffreddati e mandati ad un analizzatore che misura la quantità di anidride carbonica che si è generata tramite il processo di combustione. Dopodichè si procede con la determinazione del carbonio inorganico totale (TIC) acidificando il campione: il fenomeno che avviene è descritto dalla reazione (3.10).

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O \tag{3.10}$$

È dunque possibile misurare la CO_2 che si viene a formare tramite la reazione sopra riportata e misurare così il carbonio inorganico. Infine il carbonio organico totale (TOC) si calcola effettuando una differenza tra il carbonio organico totale e il carbonio inorganico (Equazione 3.11) [59].

$$TOC = TC - IC \tag{3.11}$$

Strumentazione e metodo di analisi

Lo strumento utilizzato per effettuare l'analisi del carbonio organico totale è il TOC-V_{CSH} prodotto da Shimadzu. Sono stati alimentati 150 mL/min di aria tramite un tubo di combustione mantenuto a 680°C e il gas che è stato ottenuto è stato raffreddato e deumidificato. La CO_2 prodotta è stata rilevata con un sistema NDIR a infrarossi non dispersivi che ha permesso di calcolare la quantità di anidride carbonica prodotta a partire dall'area del picco generato.
Siccome nel nostro studio non sono presenti composti inorganici, il carbonio organico totale TOC è uguale alla quantità di carbonio totale TC. La misurazione è effettuata fino a un massimo di cinque volte su uno stesso campione in modo tale da minimizzare l'errore sperimentale.

3.4.6 Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) per l'analisi della fase acquosa

La cromatografia liquida ad alta prestazione è un'analisi che viene effettuata ad alta pressione e permette di separare più composti presenti in un solvente sfruttando la diversa interazione tra la fase stazionaria, che è posta all'interno della colonna cromatografica, e la fase mobile che le passa attraverso. Il campione che deve essere analizzato viene iniettato all'ingresso della colonna cromatografica ad elevate pressioni (centinaia di atmosfere) tramite una pompa e la soluzione così ottenuta passa attraverso la colonna dove i diversi componenti vengono separati. Alla fine della colonna è generalmente presente un rilevatore, che permette di quantificare e/o identificare le sostanze iniettate.

Strumentazione e metodo di analisi

Lo strumento che è stato utilizzato per questa analisi è un *HPLC Shimadzu, modello Prominence.* Esso si compone di vari moduli tra cui un'unità di degassamento DGU-20A che serve per la rimozione di eventuali gas presenti nella fase mobile e una pompa LC-20AT da cui viene eluito il solvente. Siccome in questa analisi HPLC l'eluizione è di tipo a gradiente, ovvero la concentrazione della fase mobile varia tramite un gradiente che viene generato dalla miscelazione di due o più solventi diversi, lo strumento è dotato di un apposito sistema di eluizione a gradiente grazie alla miscelazione di H_2SO_4 ed una soluzione di Acetato di Sodio 40 mM. È presente un sistema di controllo CBM-20A che permette di monitorare i diversi strumenti contemporaneamente ed è presente infine un detector RID grazie al quale è possibile misurare la variazione dell'indice di rifrazione dell'eluente e quindi la presenza del composto da analizzare.

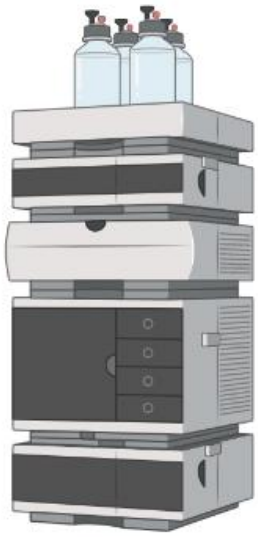

Figura 3.19: strumento per l'analisi HPLC

3.4.7 Rielaborazione dei dati

La rielaborazione dei dati ottenuti a seguito dei test di stabilità e dell'analisi dei prodotti liquidi e gassosi, ha permesso di ottenere delle informazioni quantitative (tramite l'analizzatore elementare, il GC, il TOC e l'HPLC) e qualitative (tramite il GC, il GC-MS e l'HPLC); è stato infatti possibile calcolare la conversione della CO_2 e la selettività a CO, CH_4 e idrocarburi sino a C_{8+}.
Il metodo di calcolo che verrà di seguito illustrato, fa riferimento ai dati misurati tramite l'analizzatore elementare e il gas cromatografo collegati online all'impianto di *Enviroment Park*; il rilevatore TCD ha infatti permesso di misurare le concentrazioni di CO_2, CO e N_2, il rilevatore FID ha invece permesso di misurare le concentrazioni dei prodotti idrocarburici e di ottenere dunque la loro distribuzione, mentre tramite l'analizzatore elementare si è calcolata la concentrazione di CO in uscita.
Prima di effettuare i test di stabilità, i rilevatori TCD e FID sono stati calibrati inviando delle miscele a concentrazione nota e costruendo delle rette di taratura, dove sulle ordinate è stato riportato il segnale del rilevatore e sulle ascisse la concentrazione del composto inviato e la cui pendenza è uguale al fattore di calibrazione m.

Dall'analisi della miscela reagente, effettuata tramite la prima iniezione al GC, è stato possibile risalire alla quantità di CO_2 e di N_2 che sono stati rilevati al TCD; i picchi che sono stati visualizzati nel cromatogramma (Figura 3.20) sono stati dunque integrati per ottenere le aree a loro sottese e calcolare la concentrazione molare dei due componenti e dunque la loro portata iniziale. Nei cromatogrammi è stato trascurato il picco in negativo facente riferimento all'idrogeno.

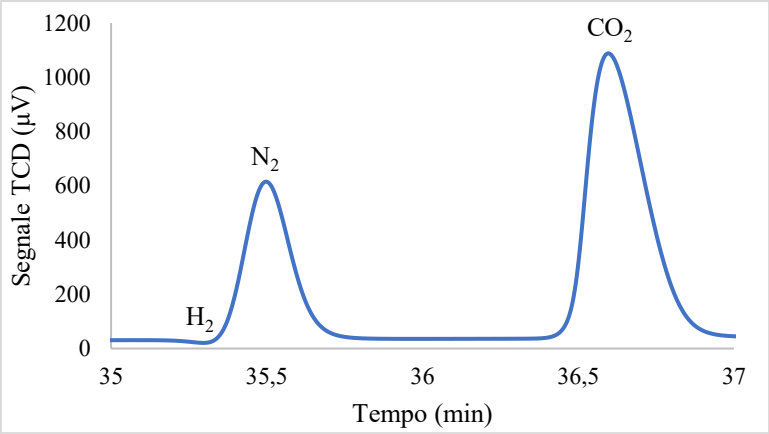

Figura 3.20: cromatogramma della miscela reagente

$$y_{CO_2\%} = \frac{Area_{CO_2}}{m_{CO_2}} \rightarrow F_{CO_2,IN} = F_{TOT,IN} \cdot y_{CO_2,IN} \tag{3.12}$$

$$y_{N_2\%,IN} = \frac{Area_{N_2}}{m_{N_2}} \rightarrow F_{N_2,IN} = F_{TOT,IN} \cdot y_{N_2,IN} \tag{3.13}$$

La portata di azoto $F_{N_2,IN}$ calcolata come nell'Equazione 3.13, rimane costante durante la reazione poiché esso è un inerte. Siccome i tempi di ritenzione del monossido di carbonio e dell'azoto sono uguali e il picco del segnale TCD è cumulativo delle due concentrazioni, per calcolare la percentuale di azoto nella corrente in uscita dal reattore una volta avviata la reazione, è stato necessario calcolare l'area dell'N_2 come differenza di $Area_{CO+N_2}$ e $Area_{CO}$ (calcolata a partire dalle concentrazioni del monossido di carbonio misurate con l'analizzatore elementare).

$$Area_{CO} = y_{CO(analizzatore)\%} \cdot m_{CO} \tag{3.14}$$

$$Area_{N_2} = Area_{CO+N_2} - Area_{CO} \tag{3.15}$$

$$y_{N_2\%,OUT} = \frac{Area_{N_2}}{m_{N_2}} \tag{3.16}$$

$$F_{TOT,OUT} = \frac{F_{N_2,IN}}{y_{N_2\%,OUT}} \tag{3.17}$$

Una volta calcolata la portata totale in uscita dal sistema reattoristico, è stato possibile calcolare la portata di CO_2 in uscita e dunque anche la sua conversione e la selettività a CO.

$$y_{CO_2\%,OUT} = \frac{Area_{CO_2,OUT}}{m_{CO_2}} \rightarrow F_{CO_2,OUT} = F_{TOT,OUT} * y_{CO_2,OUT} \tag{3.18}$$

$$\zeta_{CO_2} = 1 - \frac{F_{CO_2,OUT}}{F_{CO_2,IN}} \tag{3.19}$$

$$\sigma_{CO} = \frac{F_{CO,OUT}}{F_{CO_2,IN} - F_{CO_2,OUT}} \tag{3.20}$$

Tramite il detector FID, invece, è stato possibile rilevare i composti idrocarburici prodotti; per i composti calibrati (idrocarburi sino a C_5) è stata calcolata la concentrazione a partire dal fattore di calibrazione m_{C_i} come riportato nell'Equazione 3.21.

$$y_{C_i\%} = \frac{Area_{FID}}{m_{C_i}} \tag{3.21}$$

Per i composti non calibrati si è sfruttata la relazione di proporzionalità esistente tra l'area del composto X non calibrato e quella di un composto di riferimento R calibrato.

$$y_{X\%} = f \cdot A_X \cdot \frac{y_{R\%}}{A_R} = f \cdot \frac{A_X}{m_R}$$

Dove f è un coefficiente di risposta molare relativa che è stato calcolato con il metodo Scanlon [60] (Equazione 3.22), A_X è l'area del segnale FID del composto eluito e m_R è il fattore di calibrazione del composto di riferimento.

$$f(R.mol) = \frac{ECN_R}{ECN_X} \tag{3.22}$$

Nell'Equazione 3.22 ECN rappresenta il numero effettivo di atomi di carbonio del composto; $f(R.mol)$ è stato calcolato prendendo come riferimento i composti calibrati che più di avvicinavano al numero di atomi di carbonio del componente X.

Una volta calcolate tutte le concentrazioni $y_{X\%}$ dei vari prodotti idrocarburici presenti nel gas, sono state calcolate le loro portate e la selettività.

$$F_{X,OUT} = F_{T,OUT} \cdot y_{X\%} \tag{3.23}$$

$$\sigma_X = \frac{n \cdot F_{X,OUT}}{F_{CO_2,IN} - F_{CO_2,OUT}} \tag{3.24}$$

Dove n rappresenta il numero di atomi di carbonio del composto X.

Infine sono state calcolate le selettività totali a gas e a liquido: la prima è stata calcolata come somma del carbonio prodotto in forma di CO ed idrocarburi, mentre la seconda è stata calcolata come complemento a uno.
Siccome il liquido ottenuto è costituito da una fase oleosa e una acquosa, al fine di conoscere la selettività totale verso l'olio è stato necessario sottrarre dalla selettività totale a liquido il carbonio presente in soluzione acquosa. Quest'ultimo è stato misurato tramite l'analisi TOC a cui però è stata sottratta la quantità di carbonio derivante dall'acetone usato come liquido di lavaggio del reattore.
Tramite l'analisi HPLC, conoscendo il fattore di calibrazione dello strumento m si è risaliti alla concentrazione di acetone presente nella fase acquosa.

$$C_{C3H6O}=\frac{AreaHPLC}{m} \tag{3.25}$$

Dopodichè si è risaliti alle moli di acetone, nonché alle moli di carbonio derivanti da esso.

$$n_{C_3H_6O} = \frac{C_{C_3H_6O}}{PM_{C_3H_6O}} \quad \rightarrow \quad n_C = 3 \cdot n_{C_3H_6O} \tag{3.26}$$

In seguito si è calcolata la quantità massica di carbonio [mg/L] proveniente dall'acetone, moltiplicando la quantità molare di carbonio per il suo peso molecolare.

$$C_C = n_c \cdot PM_C \tag{3.27}$$

Successivamente si è calcolata la quantità totale di carbonio presente in fase acquosa come la differenza tra il TOC e il carbonio derivante dall'acetone.

$$C_{TOT,ACQ} = TOC - C_C \tag{3.28}$$

Si sono infine calcolate le selettività del carbonio convertito a componenti disciolti in soluzione acquosa e del carbonio convertito a idrocarburi presenti nella fase oleosa (selettività a olio).

$$\sigma_{C,ACQ} = \frac{F_{C,ACQ}}{F_{CO_2,IN} - F_{CO_2,OUT}} \tag{3.29}$$

$$\sigma_{HC,OLIO} = \frac{F_{C,LIQ} - F_{C,ACQ}}{F_{CO_2,IN} - F_{CO_2,OUT}} - \sigma_{Coke} \tag{3.30}$$

Dove $F_{C,ACQ}$ [mol/hr] è la quantità molare di carbonio in fase acquosa, calcolata sulla media delle ore di TOS e σ_{Coke} è la quantità di carbonio che si deposita sulla superficie del catalizzatore come coke.

4 Risultati

4.1 Test di screening a diverse pressioni e temperature

Prima di effettuare i test di stabilità sui catalizzatori sintetizzati in laboratorio sono state effettuate delle prove a diversa pressione e temperatura per decidere quali fossero le condizioni operative ottimali in termini di pressione e temperatura.

I test di screening sono stati effettuati sul catalizzatore base *1%Na-Fe_3O_4 cop* (EC2) ottenuto per co-precipitazione.

Test a diversa pressione

I test a diversa pressione sono stati effettuati mantenendo una temperatura media del letto catalitico pari a 330 °C.

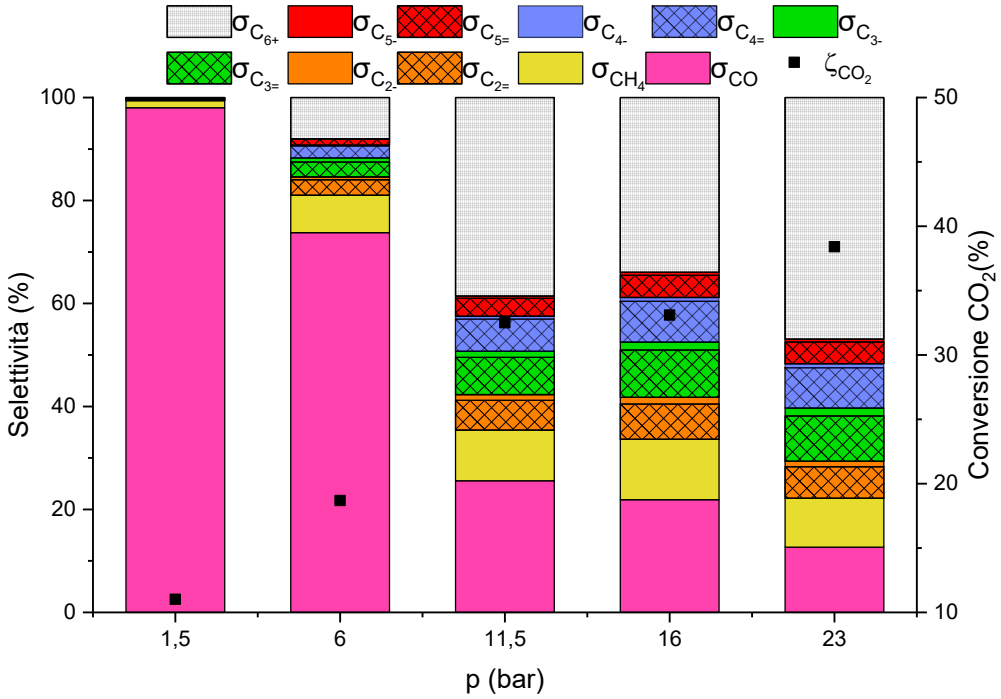

Figura 4.1: test di screening a diverse pressioni

Dalla Figura 4.1 è possibile notare come tendenzialmente all'aumentare della pressione la selettività a CO diminuisce e la conversione della CO_2 aumenta; a pressione atmosferica l'anidride carbonica viene convertita quasi tutta a CO. Si è scelto di lavorare ad una pressione totale di 23 bar perché si ha una più alta selettività a idrocarburi liquidi e una più alta conversione della CO_2.

Test a diversa temperatura

I test a diversa temperatura sono stati effettuati ad una pressione totale di 23 bar.

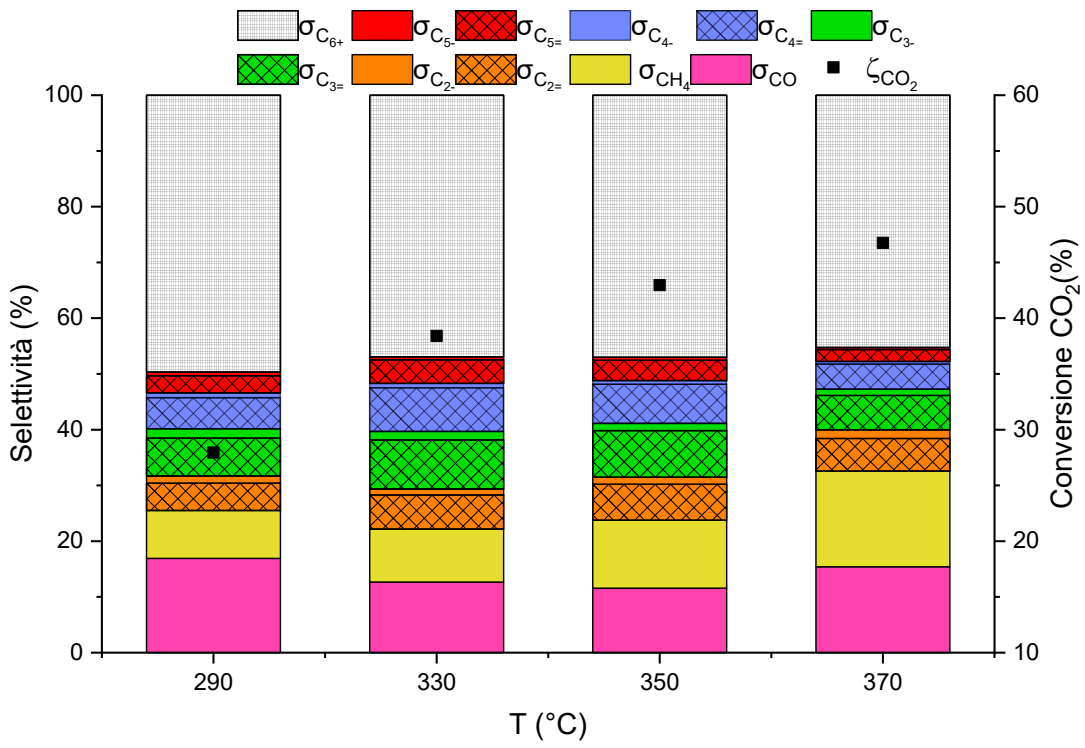

Figura 4.2: test di screening a diverse temperature

Dalla Figura 4.2 è possibile osservare come la conversione dell'anidride carbonica aumenta all'aumentare della temperatura, così come la selettività ad idrocarburi pesanti. Grazie a questi test di screening si è deciso di effettuare tutti i test di stabilità ad una temperatura media del letto catalitico di 330°C in quanto si hanno buoni risultati in termini di conversione e la selettività a metano e a monossido di carbonio sono relativamente basse.

4.2 Catalizzatori al sodio: 1%Na-Fe_3O_4 imp, 5%Na-Fe_3O_4 imp, 1%Na-Fe_3O_4 cop

In primo luogo si è scelto di testare dei catalizzatori che contenessero solo il sodio come promotore come continuazione di un precedente lavoro di tesi; in particolare sono stati sintetizzati in laboratorio *5%Na-Fe3O4 imp*, *1%Na-Fe3O4 cop* (EC2), tramite le metodologie di sintesi riportate nei paragrafi 3.1.1 e 3.1.2, e questi sono stati messi a confronto con il catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 imp*, oggetto di studio di un precedente lavoro di tesi [61].

4.2.1 Test di stabilità e analisi dei prodotti

In questo paragrafo vengono illustrati i risultati dei test di stabilità (TOS) della durata di 14 ore circa, in termini di selettività ai vari prodotti e a CO e conversione della CO_2; sono anche illustrati i risultati complessivi di ogni prova mediati tra le 4 e le 14 ore di reazione.
Si riportano di seguito gli acronimi utilizzati, al fine di facilitare la comprensione dei risultati:

- ζ_{CO2}: conversione totale della CO_2;
- σ_{CO}: selettività a CO;
- $\sigma_{(2-5)//}$: selettività a olefine con un numero di atomi di carbonio compreso tra 2 e 5 nel gas;

- $\sigma_{(2-5)/}$: selettività a paraffine con un numero di atomi di carbonio compreso tra 2 e 5 nel gas;
- σ_{C6-C7}: selettività totale a composti con atomi di carbonio compresi tra 6 e 7 nel gas;
- σ_{8+}: selettività a componenti C_{8+} nel gas;
- σ_{GAS}: selettività totale a gas, che comprende il contributo del CO;
- $\sigma_{HC,OLIO}$: la selettività ad idrocarburi liquidi;
- σ_{ACQ}: selettività a componenti polari disciolti nell'acqua di condensazione

TOS 5%Na-Fe_3O_4 imp

Condizioni operative:

- Massa di catalizzatore: 1 g
- Altezza del letto catalitico: 3 cm
- Temperatura media del letto catalitico: 330°C
- Pressione totale: 23bar
- WHSV: 21,96 NL/($g_{fase\ attiva}$·h)

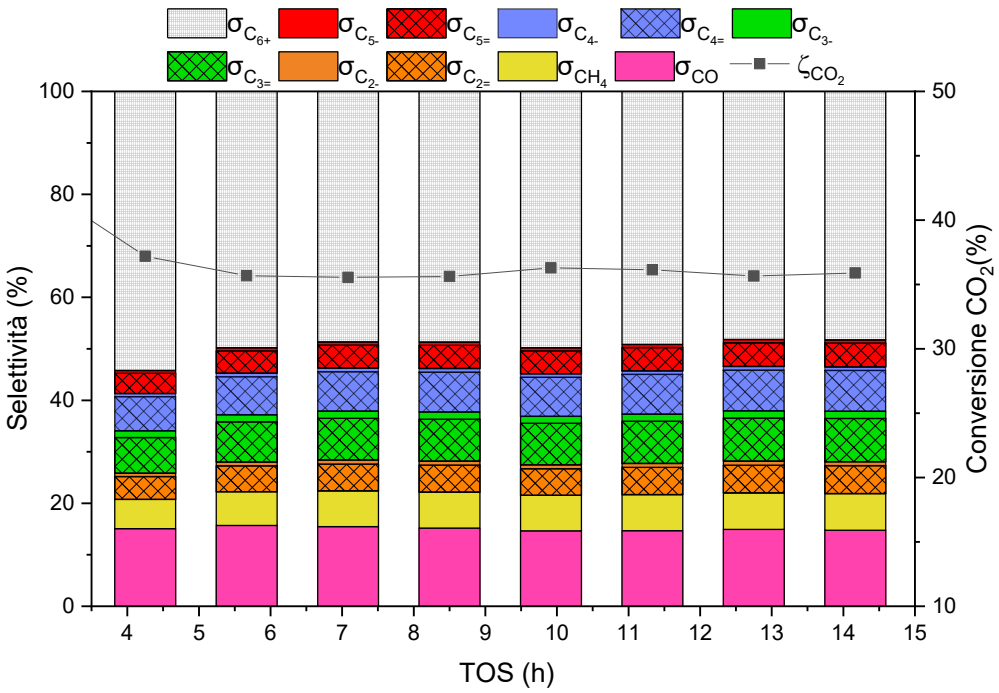

Figura 4.3: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore 5%Na-Fe_3O_4 imp

TOS 1%Na-Fe_3O_4 cop

Condizioni operative:

- Massa di catalizzatore: 1 g
- Altezza del letto catalitico: 3 cm
- Temperatura media del letto catalitico: 330°C
- Pressione totale: 23bar
- WHSV: 21,96 NL/($g_{fase\ attiva}$·h)

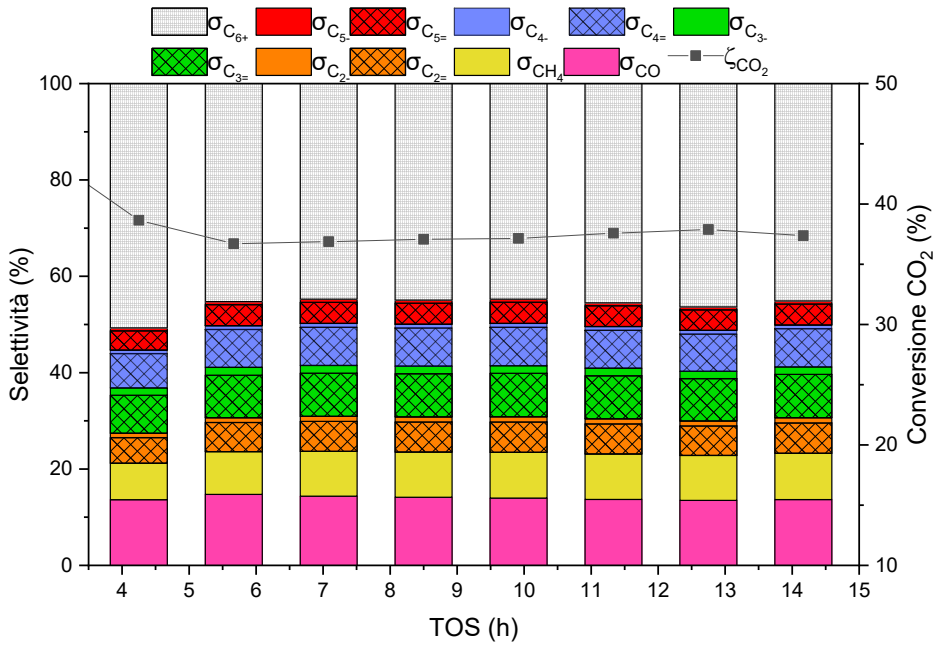

Figura 4.4: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore 1%Na-Fe_3O_4 cop

4.2.1.1 Confronto tra i catalizzatori a base sodio

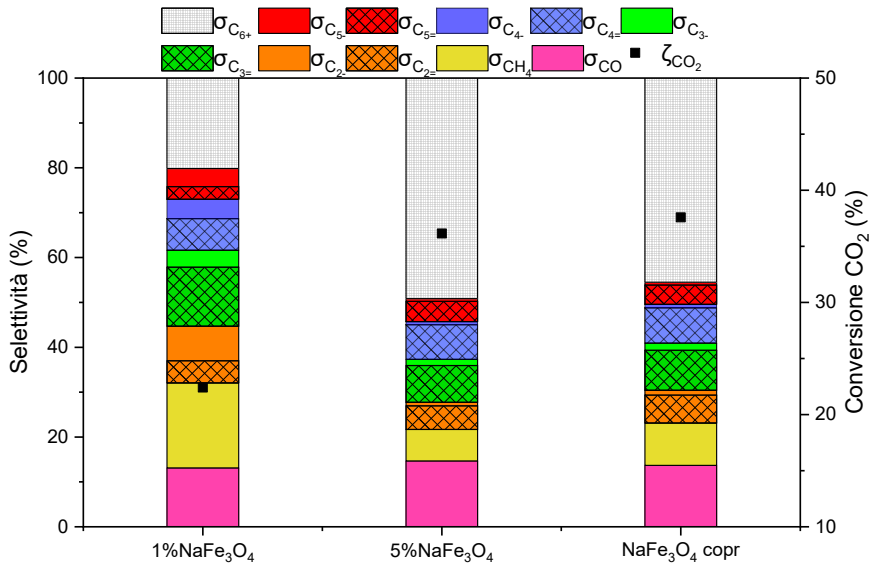

Figura 4.5: confronto tra i catalizzatori Na-Fe_3O_4

Tabella 4.1: risultati complessivi dei TOS dei catalizzatori Na-Fe_3O_4

	ζ_{CO2} %	σ_{CO} %	σ_{CH4} %	$\sigma_{(2-5)//}$ %	$\sigma_{(2-5)/}$ %	σ_{6-7} %	σ_{C8+} %	σ_{GAS} %	$\sigma_{HC,OLIO}$ %	$\sigma_{,ACQ}$ %
1%NaFe imp	22,21	13,08	18,78	27,14	19,72	5,78	1,15	85,65	12,62	1,73
5%NaFe imp	36,00	15,05	6,79	25,14	3,41	9,91	1,64	58,08	34,15	6,59
1%NaFe cop	37,41	13,97	9,12	27,04	3,96	9,43	1,48	61,22	30,01	8,41

Dalla Figura 4.5 si nota come all'aumentare del contenuto di sodio impregnato si ottengono delle migliori performance catalitiche: infatti con il catalizzatore *5%Na-Fe_3O_4 imp* aumentano la conversione della CO_2 e la selettività a idrocarburi liquidi e diminuisce la selettività a metano rispetto al catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 imp*; si può inoltre osservare come con il catalizzatore *5%Na-Fe_3O_4 imp* diminuisce la selettività a paraffine leggere C_2-C_5.
Confrontando invece il catalizzatore *5%Na-Fe_3O_4 imp* con quello *1%Na-Fe_3O_4 cop* si nota che le prestazioni cataliche sono pressochè simili.
Calcolando invece il rapporto O/(O+P), ovvero il rapporto tra tutte le olefine presenti nella fase gassosa e gli idrocarburi totali presenti nel gas, si ottengono i seguenti risultati:

- 1%Na-Fe_3O_4 imp → 26,34%
- 5%Na-Fe_3O_4 imp → 49,96%
- 1%Na-Fe_3O_4 cop → 45,80%

Si è deciso di prendere come base il catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 cop* per impregnare sulla sua superficie i metalli appartenenti alla famiglia dei lantanidi perché, a differenza di quello al 5%, il sodio è ben disperso all'interno della struttura e perché si riesce ad ottenere un rapporto O/(O+P) più alto e questo potrebbe essere vantaggioso quando si andrà ad aggiungere la zeolite.

4.2.1.2 Distribuzione Anderson-Schulz-Flory (ASF) per i catalizzatori Na-Fe_3O_4

La distribuzione Anderson-Schulz-Flory (ASF) è stata calcolata solo per i catalizzatori contenenti la fase attiva ed essa permette di calcolare la probabilità di crescita della catena (α) e quindi la probabilità di riuscire ad ottenere dei composti idrocarburici ad alto peso molecolare. Assumendo come ipotesi che la probabilità di crescita della catena sia indipendente dalla lunghezza della catena stessa, la distribuzione ASF è descritta dalla seguente equazione:

$$y_n = (1 - \alpha)\, \alpha^{n-1} \tag{4.1}$$

Dove y_n rappresenta la frazione molare dei componenti con un numero di atomi di carbonio della catena pari ad n. A seguito dell'ipotesi di considerare la probabilità di crescita della catena costante, la distribuzione ASF è una funzione distributiva ideale con un limite di applicabilità; in particolare, numerosi esperimenti hanno dimostrato delle deviazioni per i componenti C_1 e C_2. Nonostante questo, il vantaggio della distribuzione ASF risiede nell'avere un solo parametro, la probabilità di crescita della catena α. La sua applicabilità può essere verificata mettendo in un grafico la concentrazione molare y_n in forma logaritmica sull'asse delle ordinate, mentre il numero di atomi di carbonio n sulle ascisse. Se i dati sperimentali ricadono

su una linea retta, il modello ASF è applicabile e il rispettivo parametro α può essere derivato dalla pendenza della linea retta (Equazione 4.2) [62].

$$\alpha = \exp\left(d(lny_n)/dn\right) \tag{4.2}$$

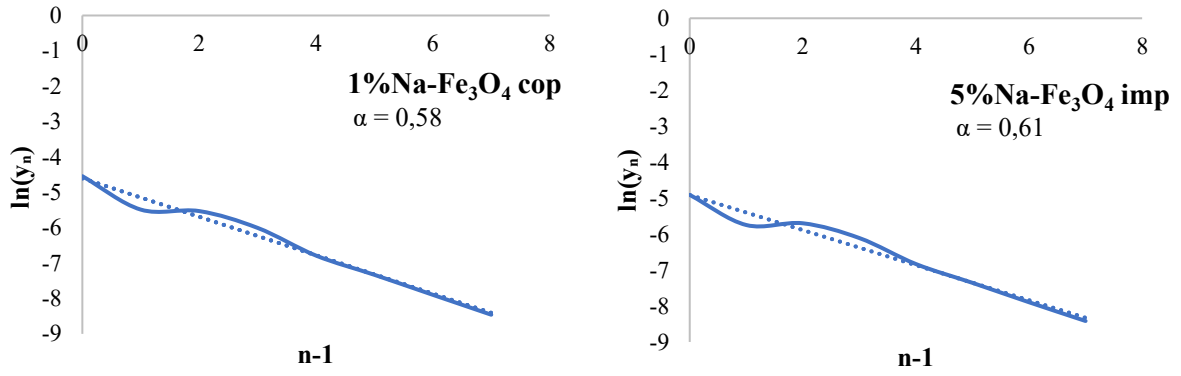

Figura 4.6: distribuzione Anderson-Schulz-Flory per i catalizzatori 1%Na-Fe_3O_4 cop e 5%Na-Fe_3O_4 imp

Dalle distribuzioni ASF riportate in Figura 4.6 si nota come il valore di α sia circa 0,6 per i catalizzatori *1%Na-Fe_3O_4 cop* e *5%Na-Fe_3O_4 imp*; mentre il valore di α del catalizzatore impregnato con l'1% di Na è pari a 0,49 [61]. Questo vuol dire che i catalizzatori *1%Na-Fe_3O_4 cop* e *5%Na-Fe_3O_4 imp* hanno una selettività maggiore verso gli idrocarburi liquidi pesanti, dato che α risulta essere maggiore.

4.2.1.3 Analisi della fase acquosa prodotta – TOC e HPLC

Le varie fasi acquose che sono state estratte al termine delle ore di TOS sono state sottoposte ad un'analisi quantitativa del carbonio totale, la quale ha rilevato delle concentrazioni totali di carbonio pari a quelle riportate in Tabella 4.2. In seguito si sono calcolate le percentuali di carbonio convertito che sono finite nella fase acquosa a formare composti polari (in questo caso è stato scorporato il contributo dell'acetone di pulizia del reattore grazie alla sua quantificazione all'HPLC) e che possono essere osservate sempre in Tabella 4.2.

Tabella 4.2: risultati del TOC relativi alla fase acquosa dei catalizzatori Na-Fe_3O_4

	Concentrazione di C nel campione* (mg C/L)	**σ ACQ**
1%NaFe imp	6237	1,73%
5%NaFe imp	23672	6,59%
1%NaFe cop	30017	8,41%

*questa concentrazione non considera il contributo dell'acetone di pulizia

In Figura 4.7 è riportato un cromatogramma derivante dall'analisi HPLC della fase acquosa in cui si possono osservare i picchi associati ai composti che si ritrovano nell'acqua di condensa dei catalizzatori a base ferro aventi come promotore solo il sodio.

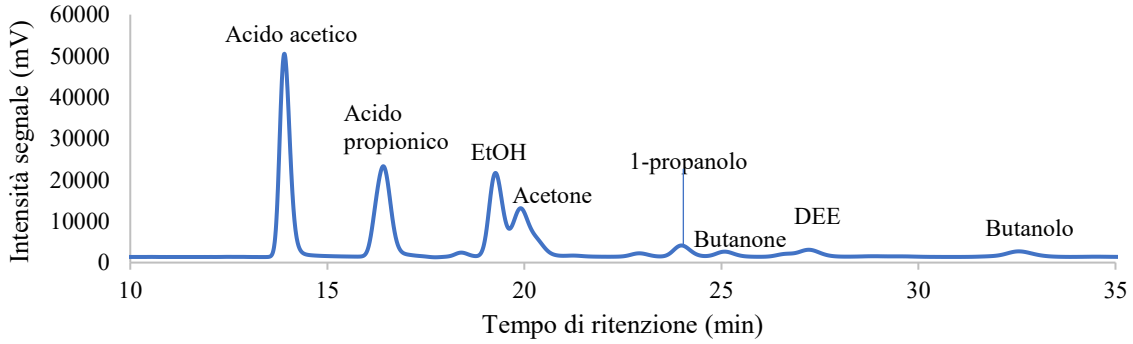

Figura 4.7: cromatogramma qualitativo dell'HPLC relativo alla fase acquosa dei catalizzatori Na-Fe_3O_4

4.2.1.4 Analisi qualitativa della fase oleosa prodotta – GC-MS

Dall'analisi qualitativa dell'olio estratto a fine TOS risulta che con i catalizzatori a base ferro contenenti solo sodio come promotore si ha una maggiore produzione di olefine e paraffine a catena lunga (sino a C_{30}).
Come è possibile notare dalla Figura 4.8, all'aumentare del tempo di ritenzione aumenta il numero di isomeri associati ad una stessa molecola e questo rende difficoltosa l'identificazione dei singoli picchi.

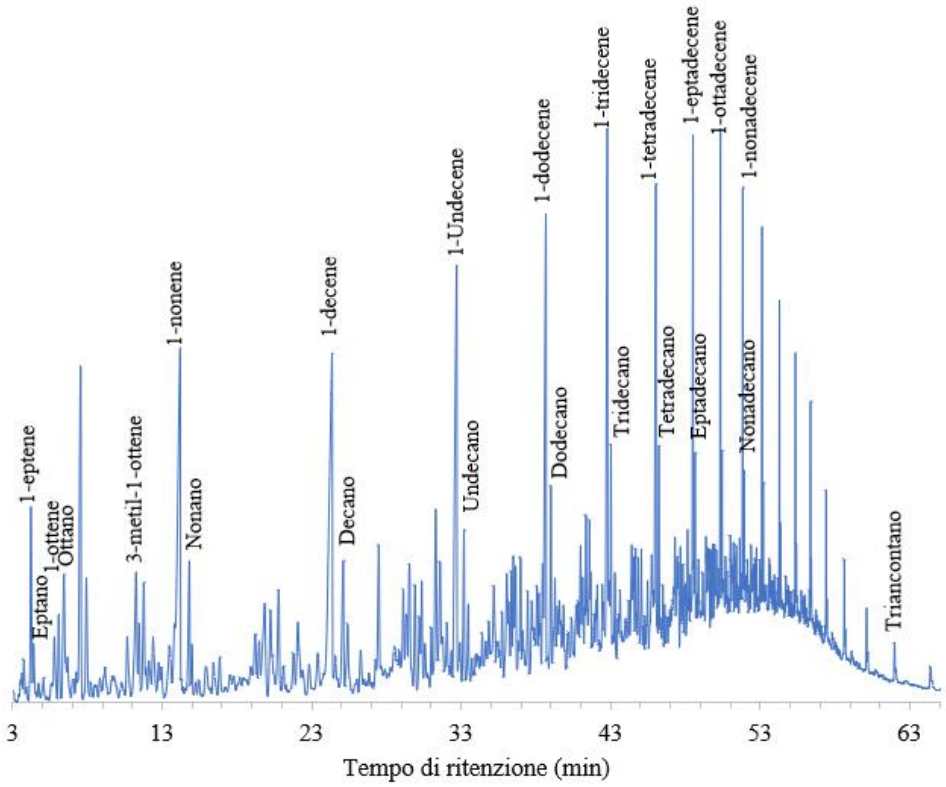

Figura 4.8: cromatogramma qualitativo del GC-MS relativo alla fase oleosa dei catalizzatori Na-Fe_3O_4

4.2.2 Caratterizzazioni dei catalizzatori al sodio

4.2.2.1 Analisi di Fluorescenza a Raggi X (XRF)

Dalle analisi XRF effettuate sul campione Na-Fe_3O_4 ottenuto per co-precipitazione è emerso che il 95,6%wt è costituito da Fe_2O_3 e l'1,76%wt da Na_2O; dunque si è calcolato che il contenuto di Na è pari all' 1,4% in peso.

4.2.2.2 Analisi mediante fisisorbimento di N_2 a 77 K

Nel seguente paragrafo vengono riportate le isoterme di adsorbimento, l'area superficiale specifica BET e il volume specifico dei pori dei catalizzatori al sodio fresh ed aged.

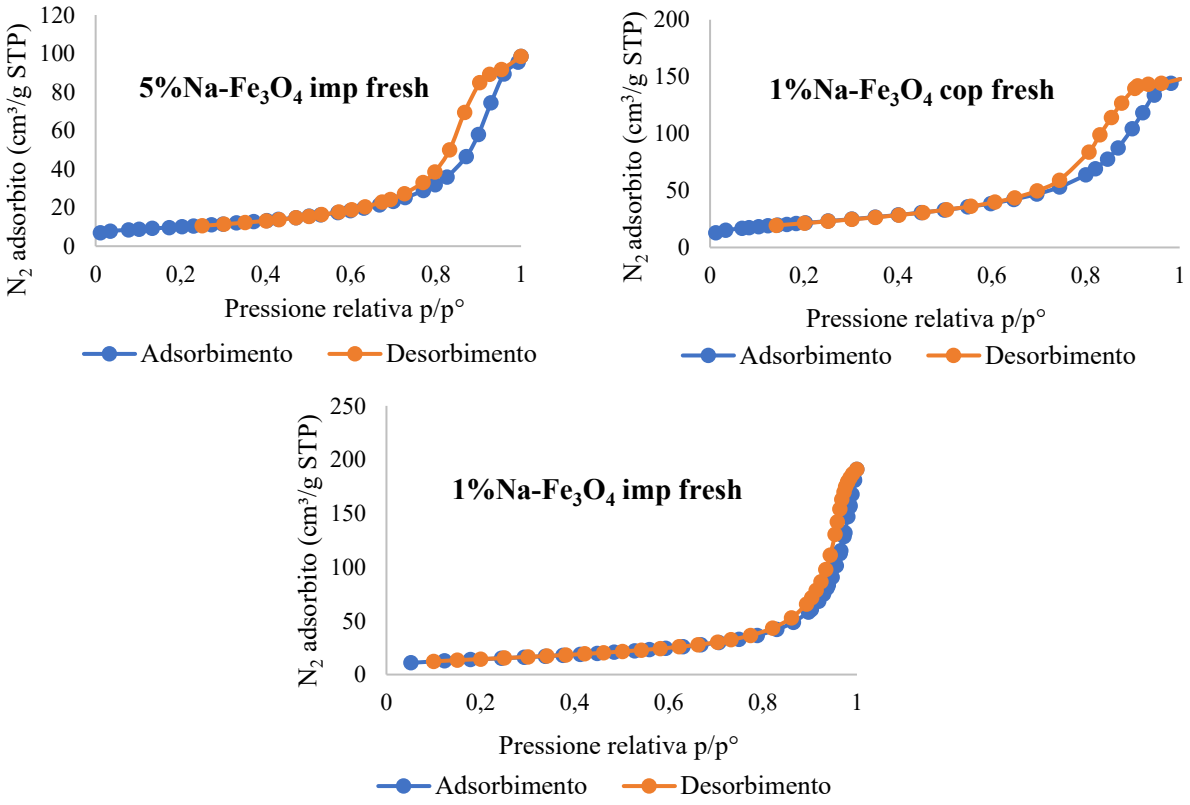

Figura 4.9: isoterme di adsorbimento e desorbimento delle fasi attive Na-Fe_3O_4 fresh

Dalla Figura 4.9 si nota come le fasi attive Na-Fe_3O_4 ottenute per co-precipitazione e per impregnazione presentano delle isoterme di adsorbimento e di desorbimento tipiche dei materiali mesoporosi.

Tabella 4.3: risultati dell'analisi BET dei catalizzatori Na-Fe_3O_4 fresh

	1%Na-Fe_3O_4 cop fresh	**5%Na-Fe_3O_4 imp fresh**	**1%Na-Fe_3O_4 imp fresh**
Area superficiale (m^2/g)	87,18	35,33	50,11
Volume specifico (cm^3/g)	0,27	0,15	0,28

I risultati delle analisi BET riportati in Tabella 4.3 mostrano come il catalizzatore che è stato ottenuto impregnando il maggior quantitativo di sodio presenta la più bassa area superficiale specifica.

Tabella 4.4: risultati dell'analisi BET dei catalizzatori Na-Fe_3O_4 aged

	1%Na-Fe_3O_4 cop aged	**5%Na-Fe_3O_4 imp aged**	**1%Na-Fe_3O_4 imp aged**
Area superficiale (m^2/g)	6,07	1,21	3,31
Volume specifico (cm^3/g)	0,02	0,005	0,011

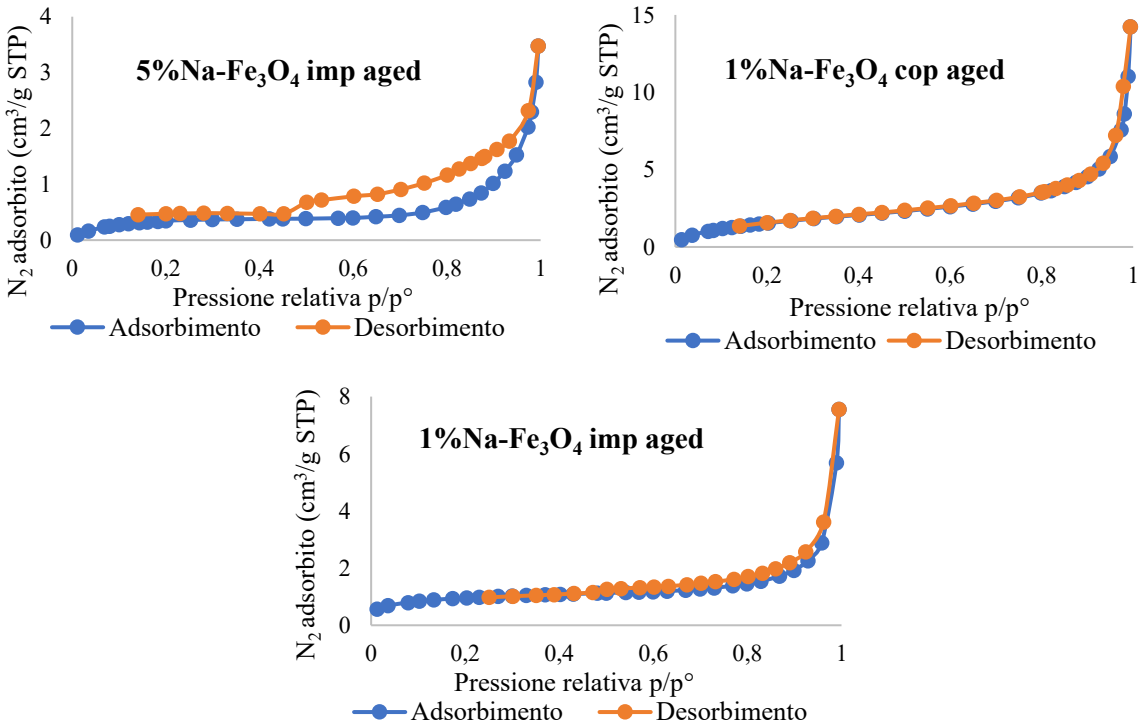

Figura 4.10: isoterme di adsorbimento e desorbimento delle fasi attive Na-Fe_3O_4 fresh

Dai risultati riportati in Tabella 4.4 si nota come l'area superficiale specifica post reazione dei catalizzatori contenenti l'1% in peso di Na sia diminuita meno in termini percentuali rispetto al catalizzatore al 5% in peso di sodio.

4.2.2.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

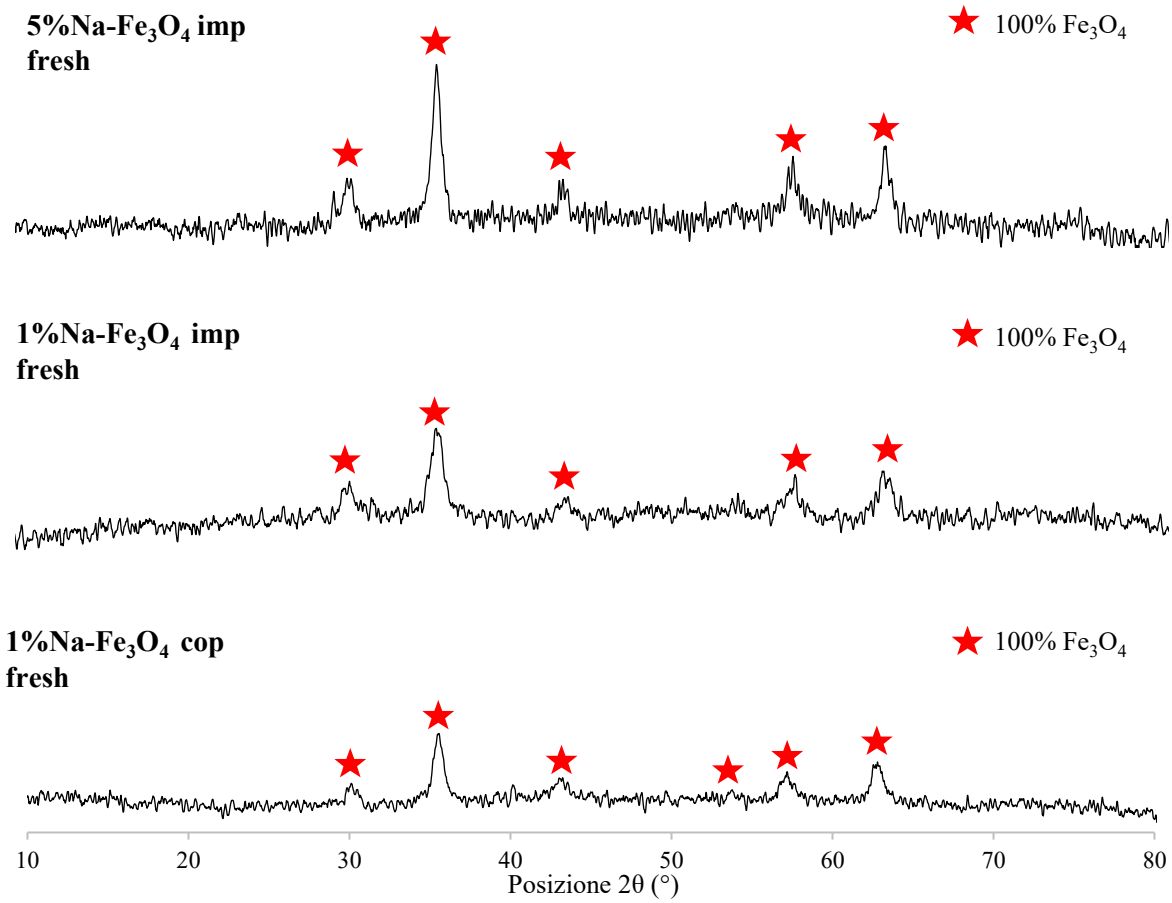

Figura 4.11: XRD dei catalizzatori Na-Fe_3O_4 fresh

Come è possibile notare dai diffrattogrammi riportati in Figura 4.11, i catalizzatori fresh a base ferro contenenti come promotore il solo sodio, presentano come fase principale l'ossido Fe_3O_4, in cui il ferro compare nel doppio stato di ossidazione +2 e +3; dall'XRD non è stato possibile notare la presenza del sodio in quanto è presente nei catalizzatori in piccole quantità.

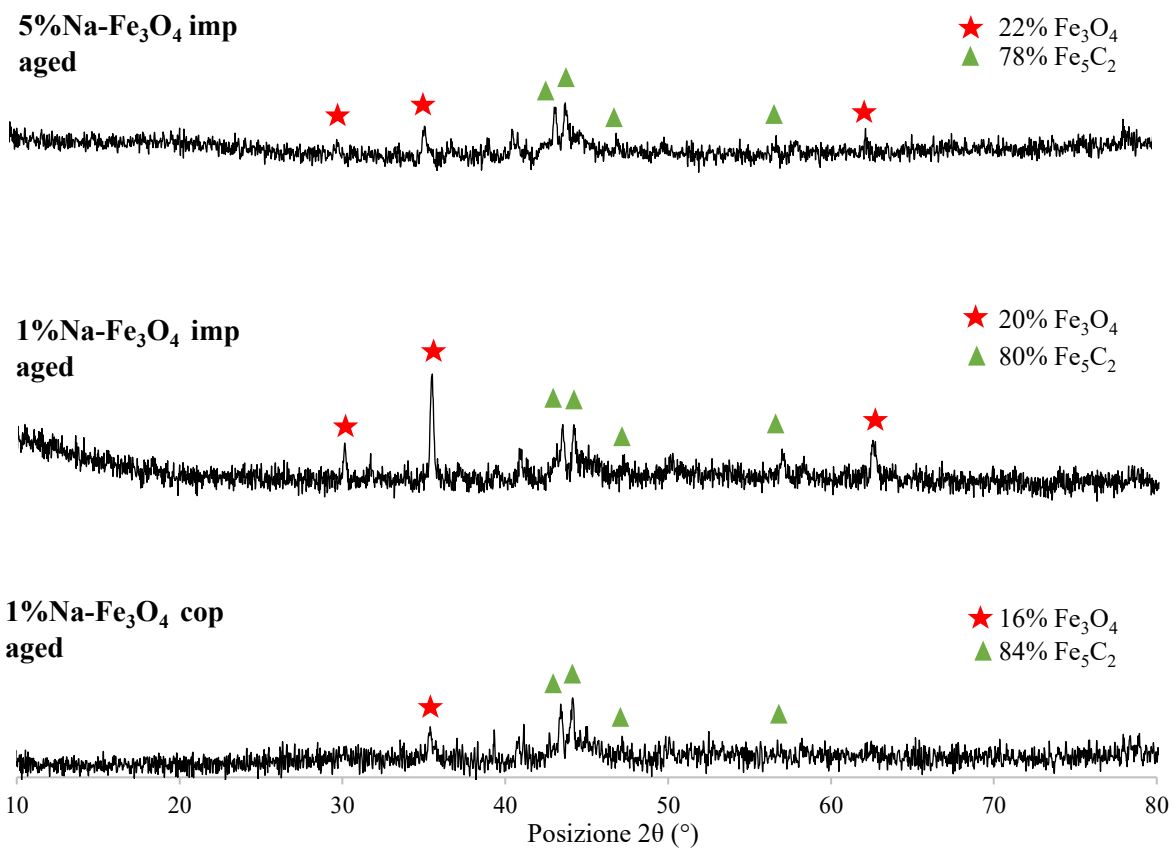

Figura 4.12: XRD dei catalizzatori Na-Fe_3O_4 aged

Dai diffrattogrammi XRD dei catalizzatori aged è possibile notare come vi sia stata una modifica della composizione chimica: infatti si nota che la struttura di tutti e tre i catalizzatori al sodio sia caratterizzata dal carburo di Hägg Fe_5C_2 per l'80 % circa (sito attivo per la sintesi di Fischer-Tropsch) e dall'ossido di ferro Fe_3O_4 per il 20% circa (sito attivo per la RWGS). La somiglianza nella ripartizione delle fasi nei tre catalizzatori può essere dettata dal fatto che evidentemente durante il contatto miscela reagente-catalizzatore si abbia il raggiungimento di un equilibrio dinamico.

Tabella 4.5: dimensione media dei cristalliti dei catalizzatori Na-Fe_3O_4 fresh ed aged

	Dimensione media cristalliti fase attiva fresh (nm)	*Dimensione media cristalliti fase attiva aged (nm)*
5%Na-Fe_3O_4 imp	14,14	89,37
1%Na-Fe_3O_4 imp	12,31	55,12
1%Na-Fe_3O_4 cop	11,17	63,23

Dai valori della dimensione media dei cristalliti riportati in Tabella 4.5 si nota come i catalizzatori post reazione subiscano una modifica strutturale, oltre che una modifica della composizione chimica; infatti le dimensioni dei cristalliti dei catalizzatori invecchiati risultano essere maggiori di quelle dei catalizzatori fresh.

4.2.2.4 Riduzione a temperatura programmata (H_2 - TPR)

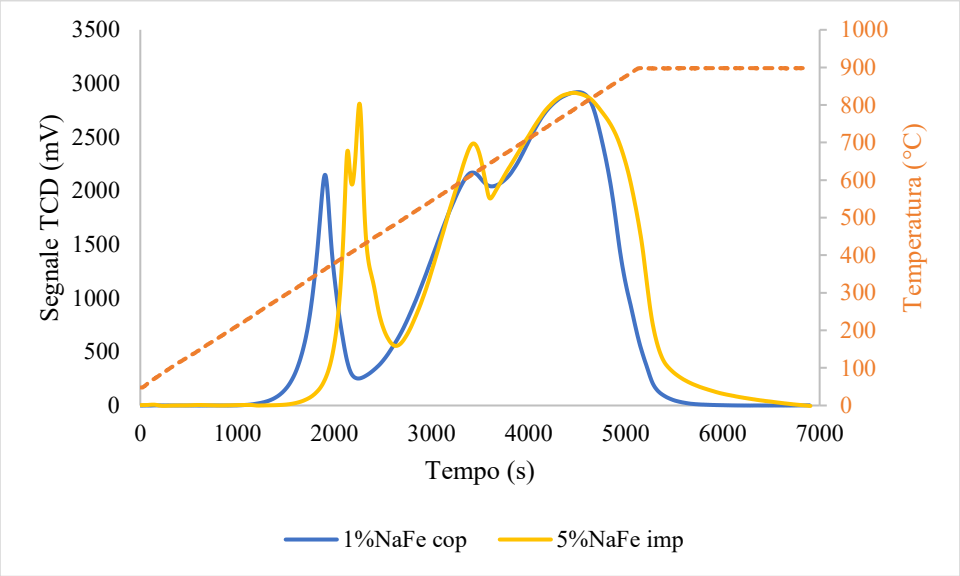

Figura 4.13: profili H_2-TPR dei catalizzatori 1%Na-Fe_3O_4 cop e 5% Na-Fe_3O_4 imp

Dai profili di riduzione riportati in Figura 4.13, in particolare dal profilo del catalizzatore ottenuto per co-precipitazione, è possibile riconoscere la presenza di tre picchi caratteristici dei catalizzatori a base ferro, ognuno dei quali rappresenta un diverso step di riduzione [63]:

- Il primo picco, alla temperatura più bassa, rappresenta la riduzione di Fe_2O_3 a Fe_3O_4.
- Il secondo picco, ad una temperatura intermedia, rappresenta la riduzione di Fe_3O_4 a FeO.
- Il terzo picco, alla temperatura più alta, rappresenta la riduzione di FeO a Fe.

Tabella 4.6: consumo di idrogeno nell'H_2-TPR per i catalizzatori 1%Na-Fe_3O_4 cop e 5% Na-Fe_3O_4 imp

	Consumo di idrogeno (mmol/g $_{fase\ ossido\text{-}metallica}$)
5%Na-Fe_3O_4 imp	4,19
1%Na-Fe_3O_4 cop	4,20

Dai risultati riportati in Tabella 4.6 si può notare come la riducibilità dei due catalizzatori sia simile in quanto il consumo di idrogeno per grammo di catalizzatore risulta essere pressochè uguale. Osservando invece i profili di riduzione si nota uno shift del primo picco a più alte temperature per il catalizzatore *5%Na-Fe_3O_4 imp* e questo può essere dovuto ad una diversa distribuzione del sodio nella struttura catalitica (in questo ultimo caso il sodio è più disperso in superficie rispetto al catalizzatore ottenuto per co-precipitazione).

4.2.2.5 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

L'analisi TEM è stata effettuata sui campioni contenenti sodio all'1% in peso. Di seguito si riportano le immagini che sono state ottenute al microscopio, sulle quali è anche possibile osservare la dimensione caratteristica *d* che rappresenta la distanza tra i piani cristallini; l'orientamento di questi ultimi è invece rappresentato dalla terna degli indici di Miller h:l:k.

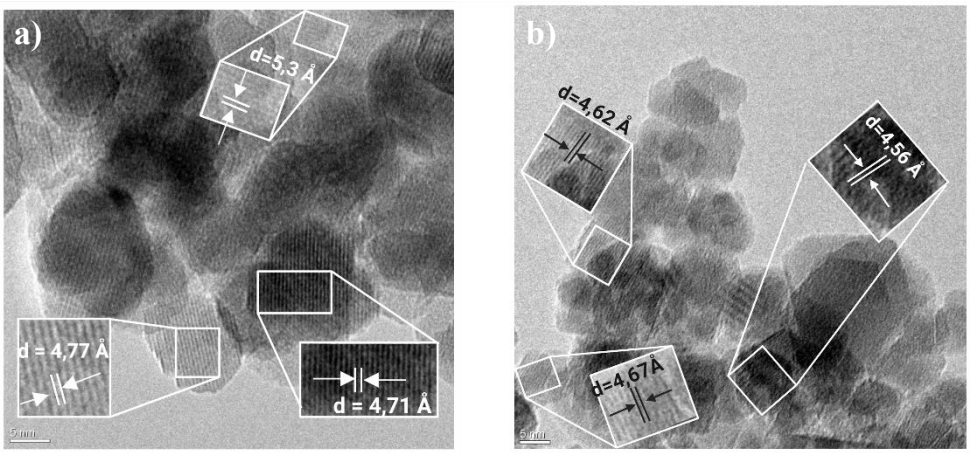

Figura 4.14: a) immagine TEM del catalizzatore 1%Na-Fe_3O_4 imp; b) immagine TEM del catalizzatore 1%Na-Fe_3O_4 cop

Dalla Figura 4.14 si nota come i catalizzatori *1%Na-Fe_3O_4 imp* e *1%Na-Fe_3O_4 cop* abbiano un valore di d pari a circa 4,7 Å; questo valore è associato ai piani cristallini paralleli con indici di Miller 1:1:1.

4.2.2.6 Combustione a temperatura programmata (TPC)

L'analisi TPC è stata effettuata sui catalizzatori aged per calcolare la quantità di coke; in seguito essa è stata messa in relazione con la conversione, calcolando il rapporto tra le moli di carbonio che si ritrovano sulla superficie del catalizzatore sottoforma di coke e le moli di carbonio convertite, come mostrano i risultati riportati nella tabella sottostante.

Tabella 4.7: risultati TPC per i catalizzatori Na-Fe_3O_4

	g C/g cat (-)	**mol C convertite**	**moli C nel cat/mol C convertite (%)**
1%Na-Fe_3O_4 imp	0,05	0,94	0,04
5%Na-Fe_3O_4 imp	0,15	1,08	1,18
1%Na-Fe_3O_4 cop	0,11	1,12	0,82

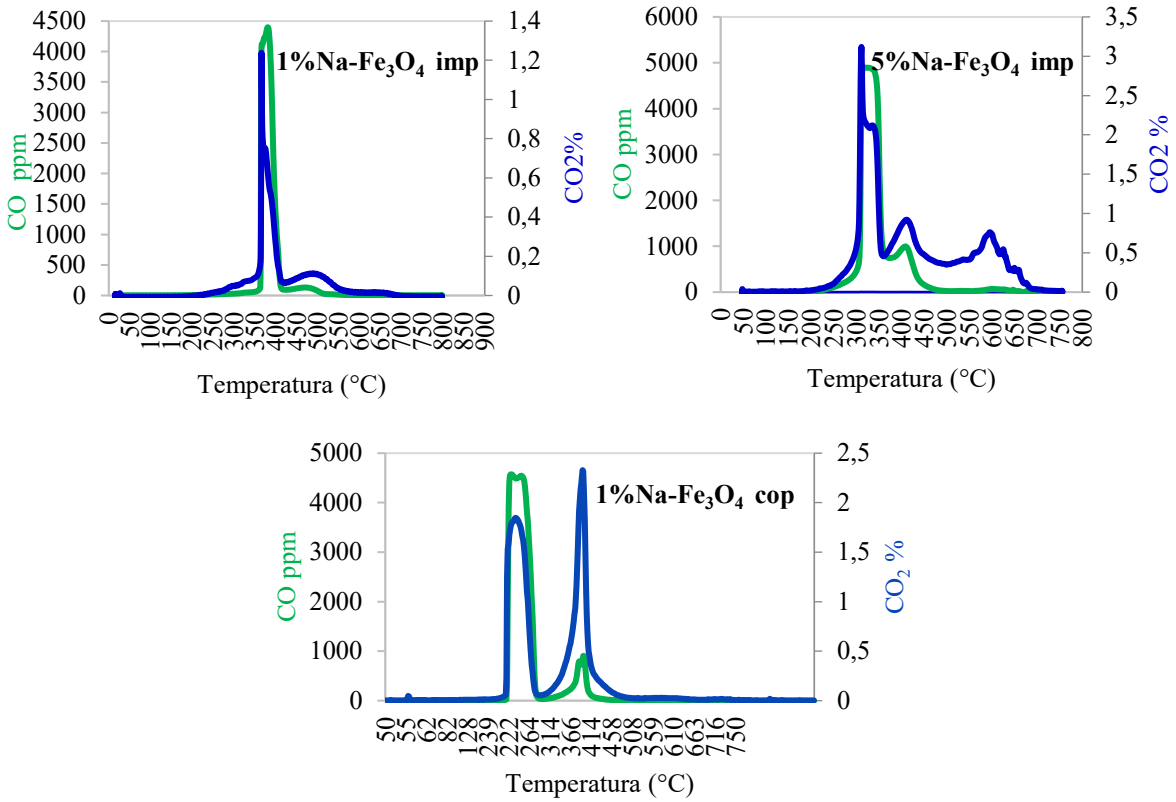

Figura 4.15: profili TPC per i catalizzatori Na-Fe_3O_4

Dai risultati riportati in Tabella 4.7 si nota che il catalizzatore che ha prodotto più coke nelle ore di TOS è quello che contiene il maggiore contenuto di sodio.
Invece dai profili delle TPC (Figura 4.15) si possono notare più picchi: quelli a più bassa temperatura sono legati all'ossidazione di idrocarburi adsorbiti sulla superficie dei catalizzatori oppure al rilascio di CO_2 chemisorbita; i picchi a più alta temperatura sono legati all'ossidazione del coke che risulta essere più difficoltosa.

4.3 Catalizzatori impregnati con i metalli appartenenti alla famiglia dei lantanidi

Una volta stabilito che il catalizzatore migliore tra quelli contenenti solo sodio come promotore è l'*1%Na-Fe_3O_4 cop,* si è deciso di impregnarci sopra quattro metalli appartenenti alla famiglia dei lantanidi (La, Ce, Pr e Nd) per valutare l'effetto dell'aggiunta delle terre rare in catalizzatori a base ferro.

4.3.1 Test di stabilità e analisi dei prodotti

TOS La, Na-Fe_3O_4

Condizioni operative:

- Massa di catalizzatore: 1 g
- Altezza del letto catalitico: 3 cm
- Temperatura media del letto catalitico: 330°C
- Pressione totale: 23bar
- WHSV: 21,96 NL/($g_{fase\ attiva}$·h)

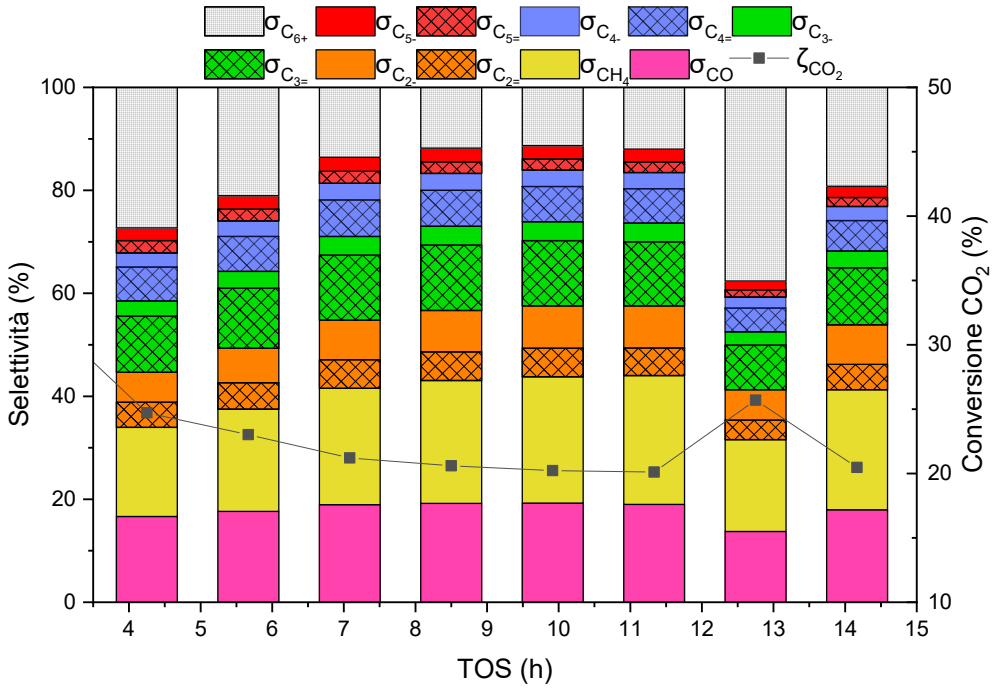

Figura 4.16: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore La, Na-Fe_3O_4

TOS Ce, Na-Fe_3O_4

Condizioni operative:

- Massa di catalizzatore: 1 g
- Altezza del letto catalitico: 3 cm
- Temperatura media del letto catalitico: 330°C
- Pressione totale: 23bar
- WHSV: 21,96 NL/($g_{fase\ attiva}$·h)

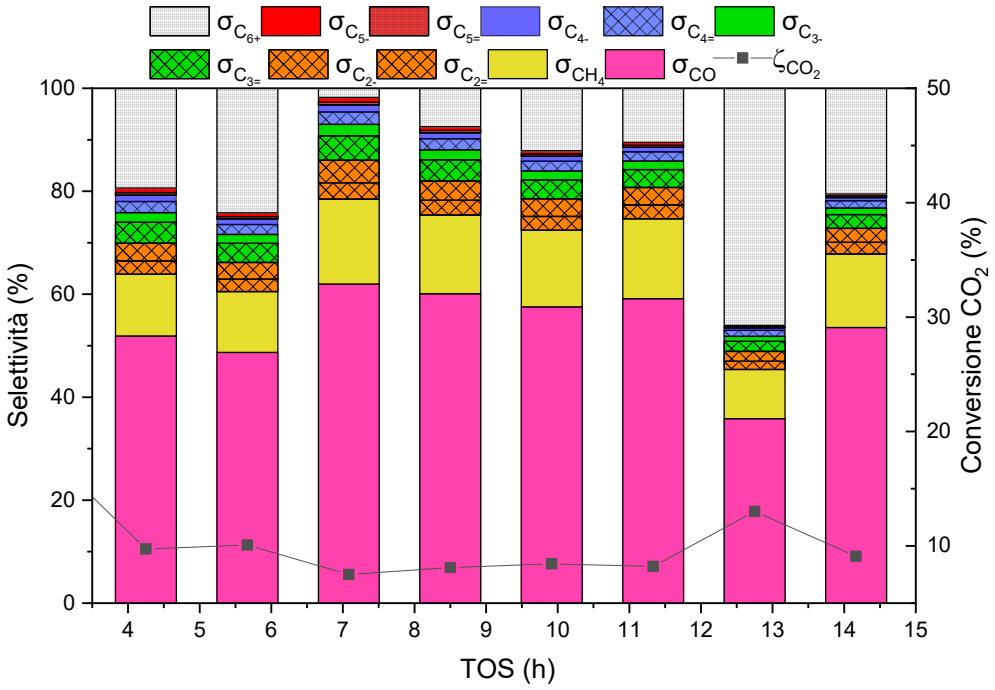

Figura 4.17: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore Ce, Na-Fe_3O_4

TOS Pr, Na-Fe_3O_4

Condizioni operative:

- Massa di catalizzatore: 1 g
- Altezza del letto catalitico: 3 cm
- Temperatura media del letto catalitico: 330°C
- Pressione totale: 23bar
- WHSV: 21,96 NL/($g_{fase\ attiva}$·h)

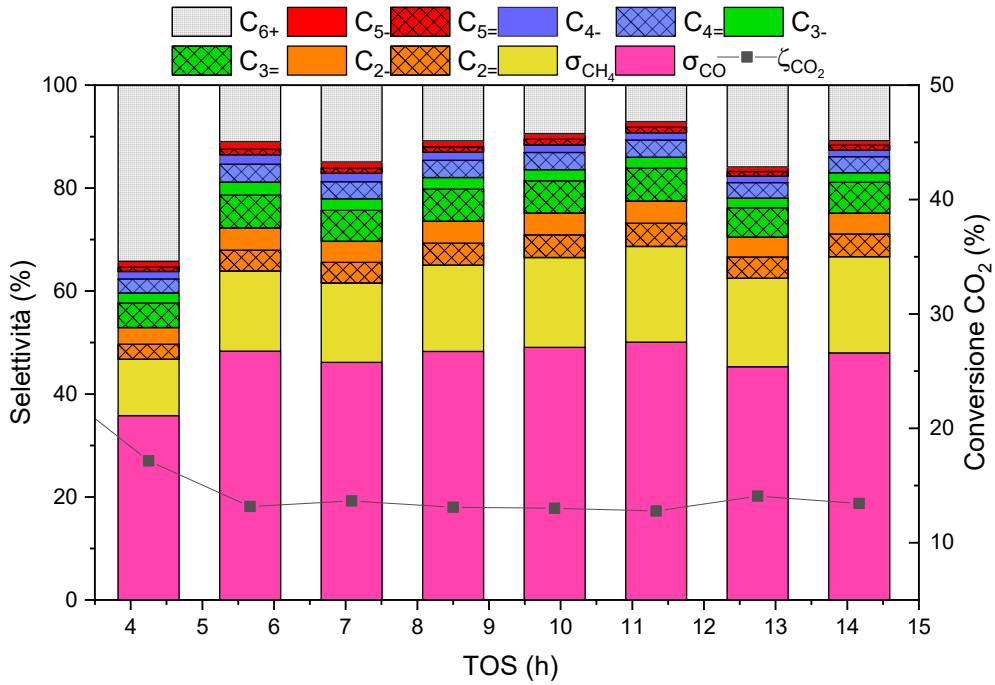

Figura 4.18: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore Pr, Na-Fe_3O_4

TOS Nd, Na-Fe_3O_4

Condizioni operative:

- Massa di catalizzatore: 1 g
- Altezza del letto catalitico: 3 cm
- Temperatura media del letto catalitico: 330°C
- Pressione totale: 23bar
- WHSV: 21,96 NL/($g_{fase\ attiva}$·h)

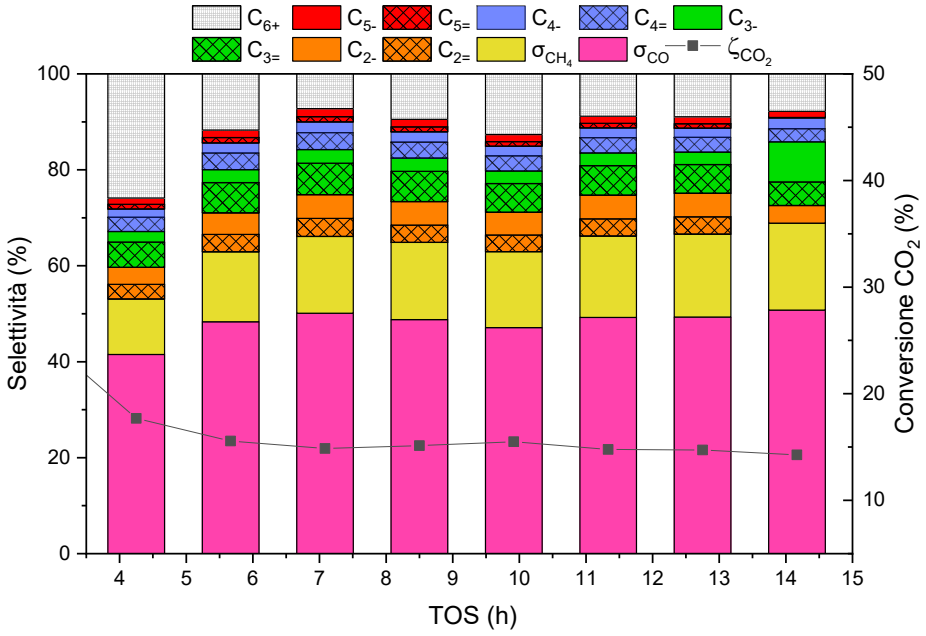

Figura 4.19: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore Nd, Na-Fe_3O_4

4.3.1.1 Confronto tra i catalizzatori impregnati con le terre rare

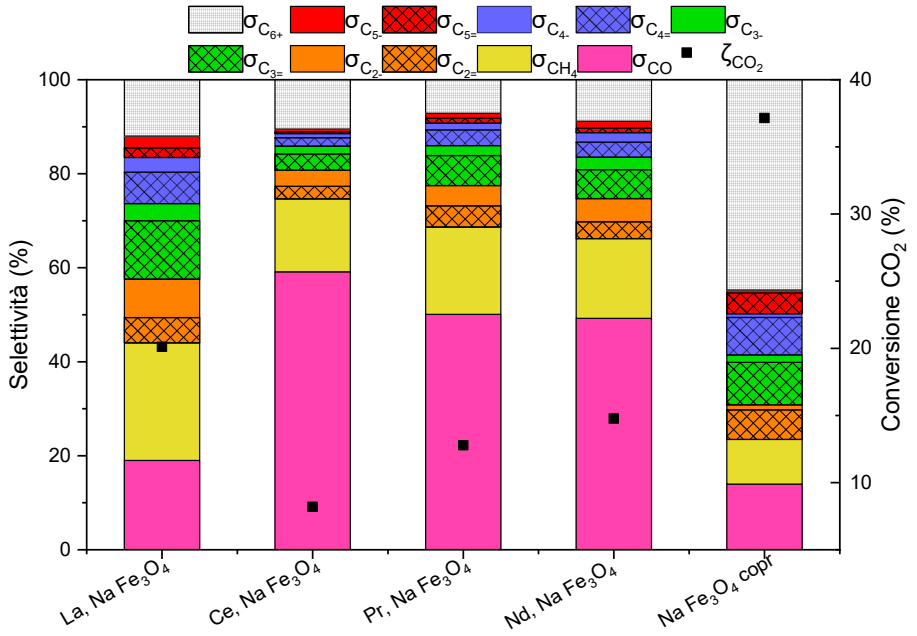

Figura 4.20: confronto tra i catalizzatori impregnati con le terre rare

Tabella 4.8: risultati complessivi del TOS dei catalizzatori impregnati con le terre rare

	ζ_{CO2} %	σ_{CO} %	σ_{CH4} %	$\sigma_{(2-5)//}$ %	$\sigma_{(2-5)/}$ %	σ_{6-7} %	σ_{C8+} %	σ_{GAS} %	$\sigma_{HC,OLIO}$ %	$\sigma_{,ACQ}$ %
La,NaFe	22,01	17,80	21,80	25,25	15,93	4,66	1,03	86,08	11,97	1,55
Ce,NaFe	9,27	54,05	13,73	8,29	6,55	1,43	0,07	84,71	14,10	0,26
Pr,NaFe	13,80	46,38	16,32	14,22	8,73	2,12	0,55	87,91	10,10	1,93
Nd,NaFe	15,31	48,15	15,80	13,01	11,35	2,59	0,55	90,91	7,02	1,86
1%NaFe cop	37,41	13,97	9,12	27,04	3,96	9,43	1,48	61,22	30,01	8,41

Come è possibile notare dai risultati riportati in Tabella 4.8, i catalizzatori impregnati con i metalli appartenenti alla famiglia dei lantanidi mostrano una scarsa selettività a prodotti liquidi, mentre un'elevata selettività a gas.

Dalla distribuzione dei prodotti (Figura 4.20) si osserva che i catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd mostrano elevate selettività a CO e metano, e la conversione dell'anidride carbonica è nettamente inferiore rispetto a quella che si ottiene con il catalizzatore base *1%Na-Fe_3O_4 cop*; dunque l'effetto sinergico tra le terre rare e il sodio sembra non migliorare la produzione di idrocarburi liquidi pesanti.
Tra i quattro metalli impregnati però, il lantanio è quello che ha una selettività ad olefine leggere confrontabile con il catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 cop.*
Considerando il rapporto O/(O+P) si ottengono i seguenti risultati:

- La, Na-Fe_3O_4 → 24,51%
- Ce, Na-Fe_3O_4 → 16,39%
- Pr, Na-Fe_3O_4 → 21,25%
- Nd, Na-Fe_3O_4 → 20,63%

Il lantanio risulta dunque il promotore migliore rispetto al cerio, praseodimio e neodimio per l'ottenimento di olefine leggere, ma non rispetto al catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 cop* che risulta avere un rapporto O/(O+P) maggiore, come riportato nel paragrafo 4.2.1.1.
Il comportamento dei catalizzatori impregnati con i lantanidi, in particolare con il cerio, potrebbe essere stato influenzato dallo step di riduzione con H_2; secondo Zhang et al. [64] la riduzione del catalizzatore con l'idrogeno porta alla formazione di vacanze di ossigeno che inibiscono la formazione di carburo con una conseguente riduzione del rapporto Fe_3O_4/Fe_xC_y. Dunque la presenza di queste vacanze in superficie inibisce la conversione della CO_2 a CO e la trasformazione del CO ad idrocarburi [64].
È stato dimostrato che utilizzando il monossido di carbonio come agente riducente al posto dell'idrogeno la conversione della CO_2, il rapporto olefine/paraffine (O/P) e il rapporto Na/Fe aumentano, mentre si ha un abbassamento della selettività a CO e della temperatura di desorbimento della CO_2 [64].
Per i motivi sopra citati si è scelto successivamente di abbinare al catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 cop,* con il quale si sono ottenute ancora una volta le migliori performance catalitiche, delle

zeoliti per aumentare la selettività a liquido e modificare la distribuzione dei prodotti verso composti adatti ad un taglio benzina.

4.3.1.2 Distribuzione Anderson-Schulz-Flory (ASF) per i catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd

Di seguito si riportano le distribuzioni di Anderson-Schulz-Flory (ASF) per i catalizzatori impregnati con le terre rare.

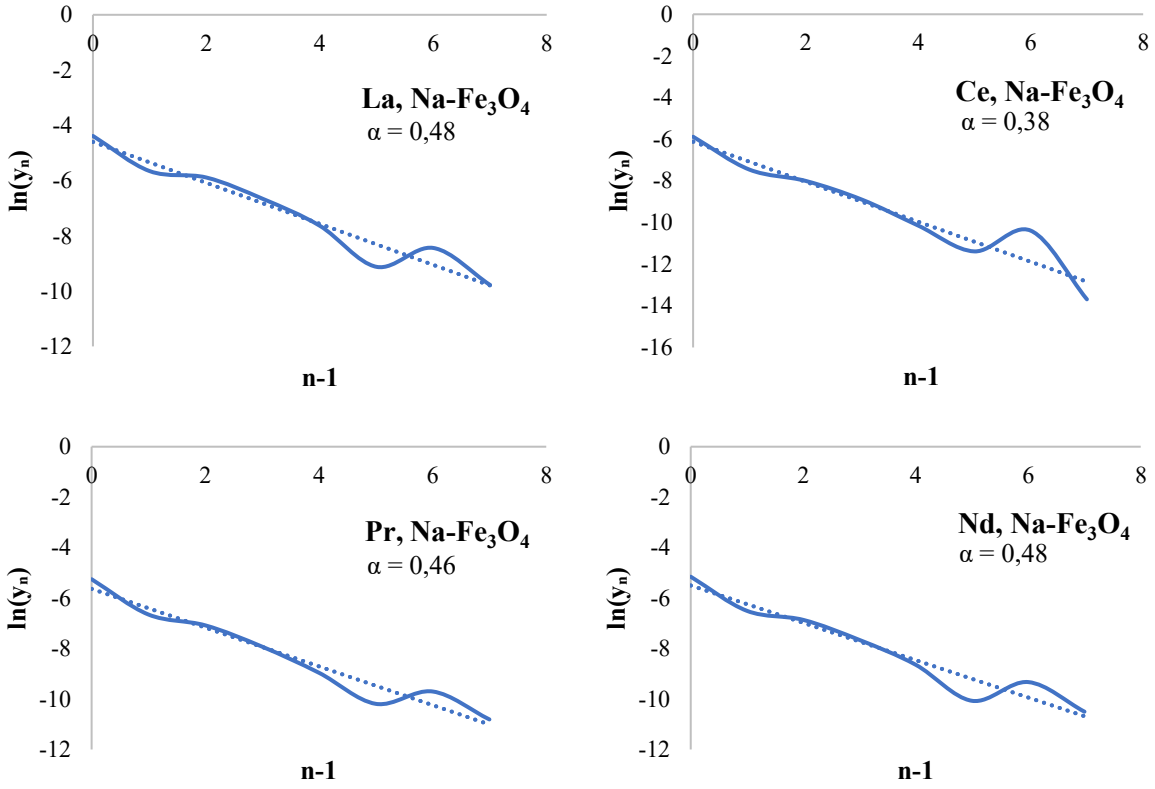

Figura 4.21: distribuzione ASF per i catalizzatori impregnati con le terre rare

Dalle distribuzioni ASF riportate in Figura 4.21 è possibile notare come i valori di α dei catalizzatori impregnati con le terre rare siano inferiori a quelli del catalizzatore ottenuto per co-precipitazione (Paragrafo 4.2.1.2), a dimostrazione del fatto che quest'ultimo ha la tendenza a produrre idrocarburi a catena più lunga.

4.3.1.3 Analisi della fase acquosa prodotta – TOC e HPLC

Le fasi acquose, che sono state ottenute con i catalizzatori impregnati con le terre rare e che sono state estratte al termine delle ore di TOS, sono state sottoposte ad un'analisi quantitativa del carbonio totale, la quale ha rilevato delle concentrazioni totali di carbonio pari a quelle riportate in Tabella 4.9. In seguito, si sono calcolate le percentuali di carbonio convertito che sono finite nella fase acquosa a formare composti polari (in questo caso è stato scorporato il

contributo dell'acetone di pulizia del reattore grazie alla sua quantificazione all'HPLC) e che possono essere osservate sempre in Tabella 4.9.

Tabella 4.9: risultati del TOC relativi alla fase acquosa dei catalizzatori impregnati con le terre rare

	Concentrazione di C nel campione* (mg C/L)	**σ_{ACQ}**
La, Na-Fe_3O_4	5622	1,55%
Ce, Na-Fe_3O_4	1870	0,26%
Pr, Na-Fe_3O_4	7817	1,93%
Nd, Na-Fe_3O_4	7671	1,86%

*questa concentrazione non considera il contributo dell'acetone di pulizia

In Figura 4.22 sono riportati i cromatogrammi derivanti dall'analisi HPLC della fase acquosa in cui si possono osservare i picchi associati ai composti che si ritrovano nell'acqua di condensa dei catalizzatori a base ferro aventi come promotori il sodio e le terre rare.

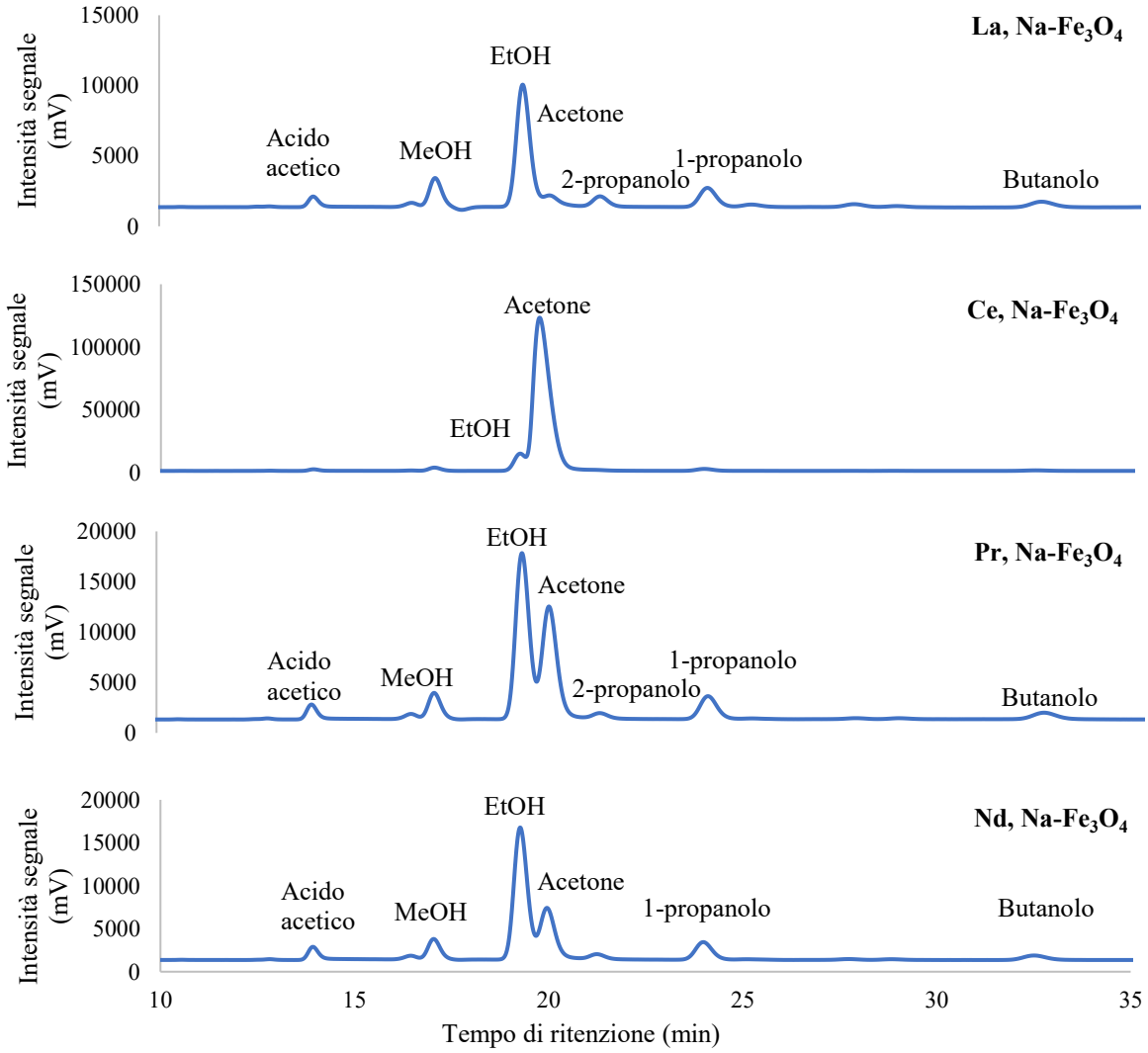

Figura 4.22: cromatogrammi HPLC dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd

Per i catalizzatori impregnati con le terre rare non sono state effettuate le analisi al GC-MS perché non è stata estratta alcuna fase oleosa.

4.3.2 Caratterizzazioni dei catalizzatori impregnati con le terre rare

In questo paragrafo vengono riportate le caratterizzazioni dei catalizzatori impregnati con i metalli appartenenti alla famiglia dei lantanidi fresh ed aged.

4.3.2.1 Analisi mediante fisisorbimento di N_2 a 77 K

Nel seguente paragrafo vengono riportate le isoterme di adsorbimento, l'area superficiale specifica BET e il volume specifico dei pori dei catalizzatori al sodio impregnati con le terre rare fresh ed aged.

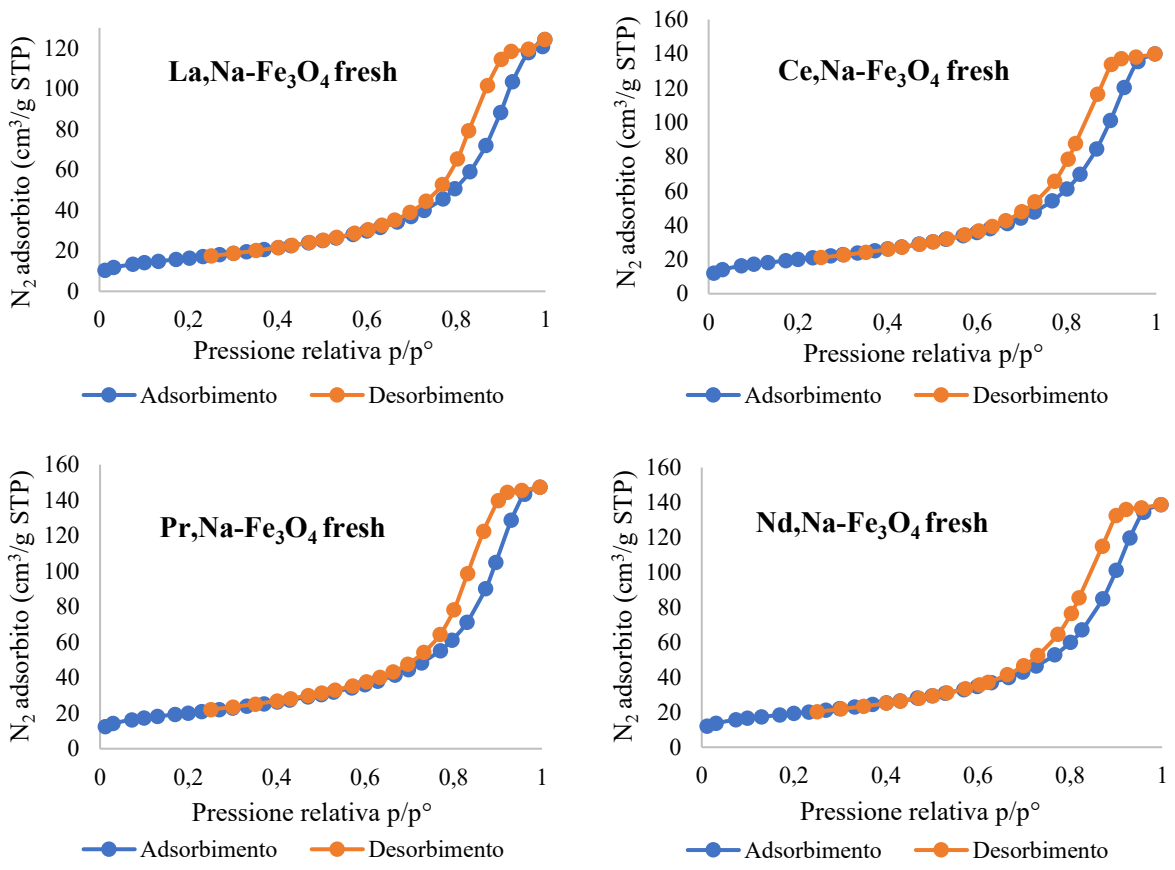

Figura 4.23: isoterme di adsorbimento e desorbimento dei catalizzatori fresh impregnati con terre rare

Come è possibile osservare dalla Figura 4.23, i catalizzatori a base Na-Fe_3O_4 che sono stati impregnati con quattro metalli appartenenti alla faglia dei lantanidi (La, Ce, Pr e Nd) possiedono delle isoterme di adsorbimento e di desorbimento tipiche anch'esse dei materiali mesoporosi, come spiegato nel paragrafo 3.3.1.

Tabella 4.10: risultati dell'analisi BET dei catalizzatori a base Na-Fe_3O_4 impregnati con La, Ce, Pr e Nd fresh

	La, Na-Fe_3O_4 fresh	**Ce, Na-Fe_3O_4 fresh**	**Pr, Na-Fe_3O_4 fresh**	**Nd, Na-Fe_3O_4 fresh**
Area superficiale (m^2/g)	58,59	71,22	71,60	68,92
Volume specifico (cm^3/g)	0,19	0,22	0,23	0,22

Dai risultati dell'analisi BET eseguite sui catalizzatori fresh riportati in Tabella 4.10, si nota come i catalizzatori che sono stati impregnati con il Ce, Pr e Nd possiedono delle aree superficiali specifiche confrontabili; invece, il catalizzatore *La,Na-Fe_3O_4* ha un'area superficiale specifica inferiore rispetto agli altri tre e questo potrebbe limitare la possibilità di interazione con i reagenti.
Per quanto riguarda invece il volume specifico dei pori, esso risulta essere simile per tutti e quattro i catalizzatori.
Confrontando invece i valori dell'area superficiale dei catalizzatori impregnati con i lantanidi con quello del catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 cop* (catalizzatore base su cui sono state impregnate le terre rare) riportato nel Paragrafo 4.2.2.2, si nota che l'area BET di quest'ultimo risulta essere maggiore e che dunque l'impregnazione tendenzialmente fa diminuire le aree superficiali specifiche.

Tabella 4.11: risultati dell'analisi BET dei catalizzatori a base Na-Fe_3O_4 impregnati con La, Ce, Pr e Nd aged

	La, Na-Fe_3O_4 aged	**Ce, Na-Fe_3O_4 aged**	**Pr, Na-Fe_3O_4 aged**	**Nd, Na-Fe_3O_4 aged**
Area superficiale (m^2/g)	16,67	46,85	23,96	17,18
Volume specifico (cm^3/g)	0,08	0,16	0,096	0,07

Dai risultati riportati in Tabella 4.11 si nota come l'area superficiale specifica post reazione dei catalizzatori impregnati con le terre rare sia diminuita meno rispetto al catalizzatore base *1%Na-Fe_3O_4 cop*; infatti l'area superficiale BET di quest'ultimo post-reazione risulta essere diminuita del 93% circa rispetto all'area BET iniziale, mentre le aree dei catalizzatori con La, Ce, Pr e Nd hanno subito delle diminuzioni in termini percentuali del 72%, 34%, 67% e 75%, rispettivamente.

In Figura 4.24 vengono invece riportate le isoterme di adsorbimento dei catalizzatori impregnati con le terre rare post invecchiati.

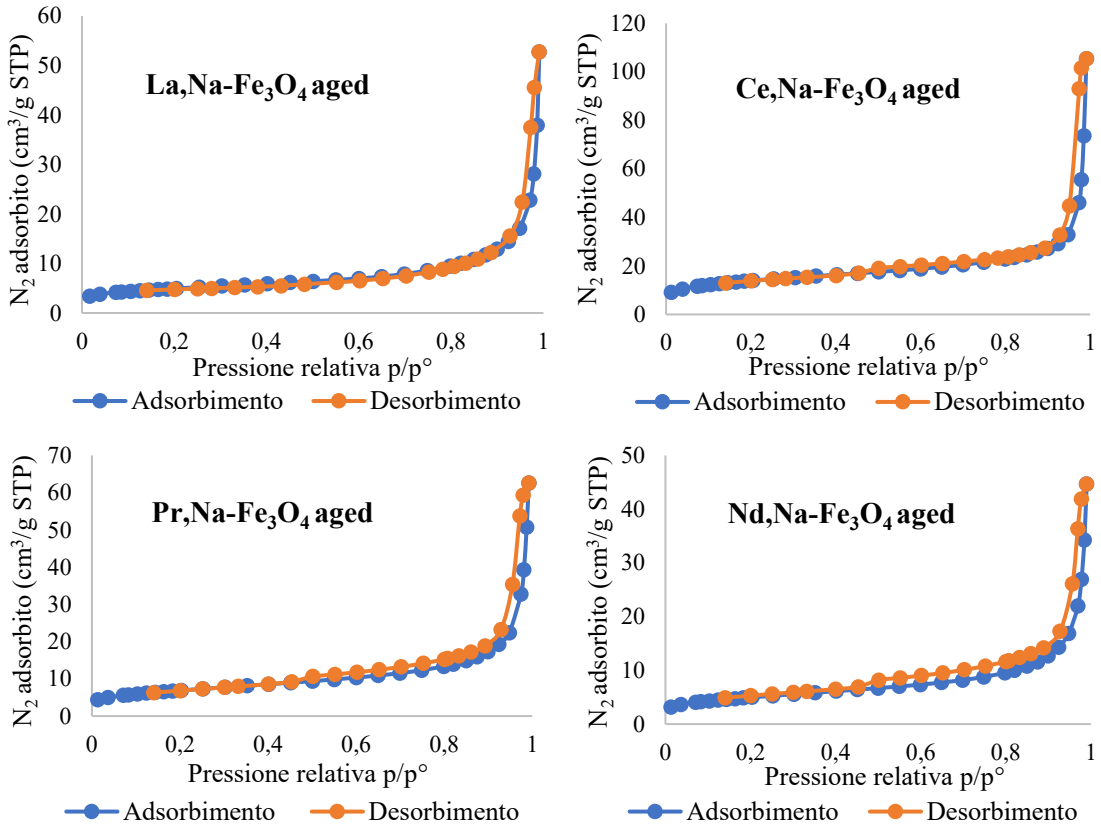

Figura 4.24: isoterme di adsorbimento e desorbimento dei catalizzatori fresh impregnati con terre rare

4.3.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

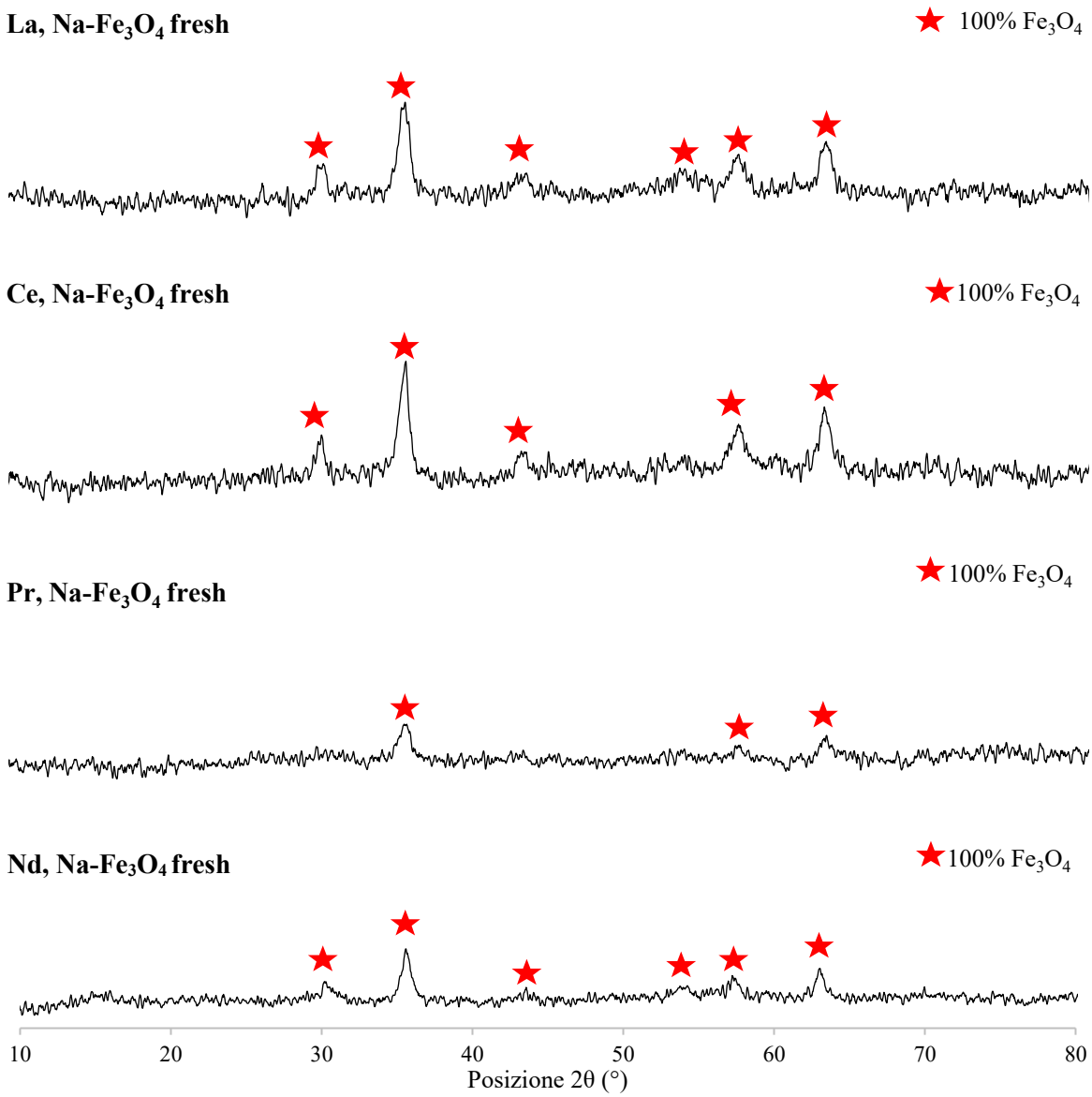

Figura 4.25: XRD dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd fresh

Dai diffrattogrammi dei catalizzatori impregnati con i lantanidi (Figura 4.25) è possibile osservare la presenza dei picchi caratteristici della fase Fe_3O_4; non si notano i picchi dei metalli La, Ce, Pr e Nd in quanto la loro frazione massica è trascurabile se messa a confronto con quella del ferro.

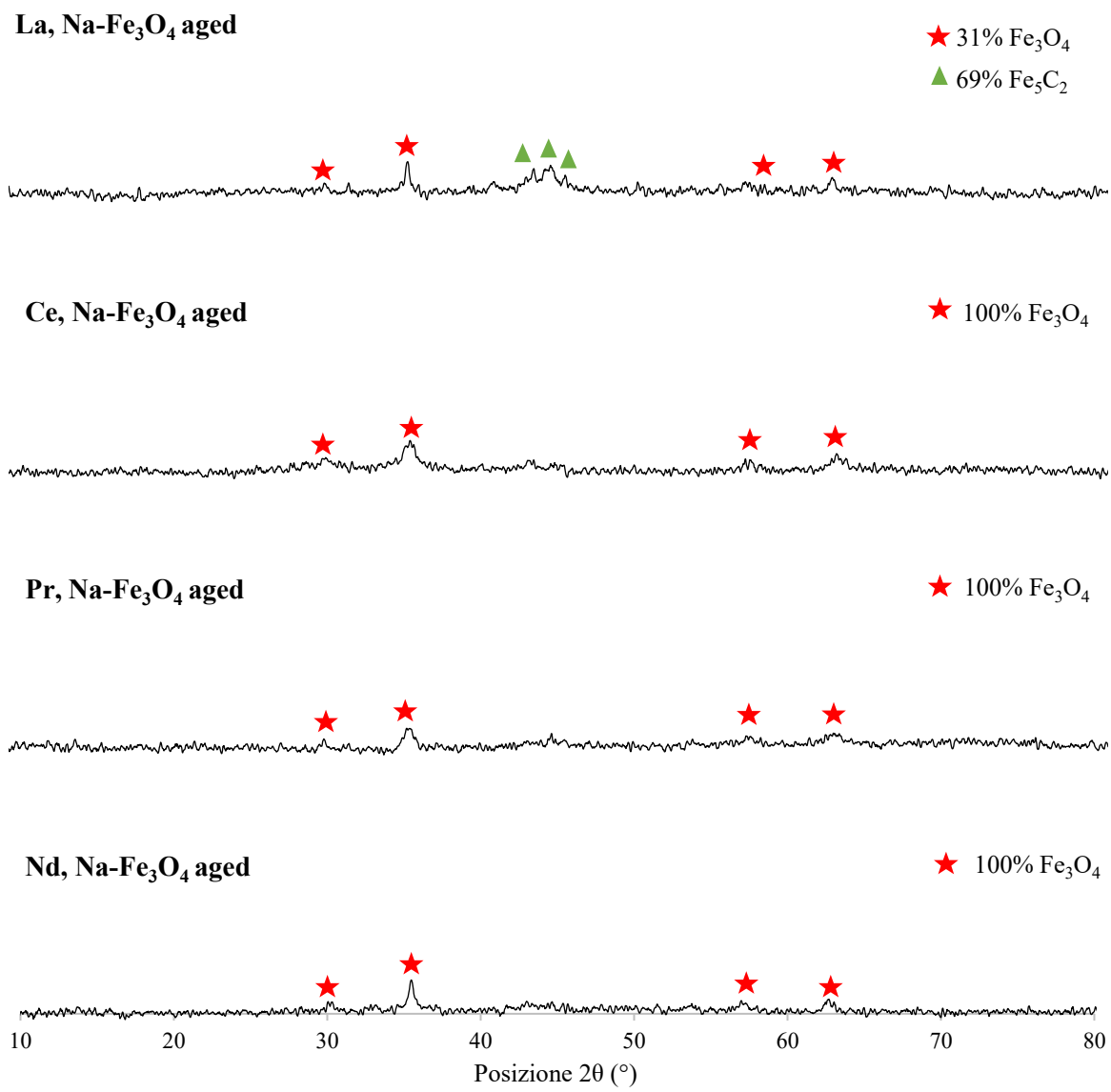

Figura 4.26: XRD dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd aged

Dai diffrattogrammi riportati in Figura 4.26 si nota come solamente il catalizzatore aged con il lantanio mostra la presenza di Fe_5C_2; i catalizzatori impregnati con Ce, Pr e Nd mostrano invece la presenza della sola fase Fe_3O_4 e questo risultato spiegherebbe la maggiore selettività a CO degli ultimi tre catalizzatori rispetto a quello con il lantanio.

Tabella 4.12: dimensione media dei cristalliti dei catalizzatori fresh impregnati con La, Ce, Pr e Nd

	Dimensione media cristalliti fase attiva fresh (nm)	*Dimensione media cristalliti fase attiva aged (nm)*
La, Na-Fe_3O_4	14,02	33,50
Ce, Na-Fe_3O_4	12,34	24,15
Pr, Na-Fe_3O_4	11,97	27,70
Nd, Na-Fe_3O_4	10,54	33,62

Dai valori della dimensione media dei cristalliti riportati in Tabella 4.12 si nota come questi siano confrontabili con la dimensione media dei cristalliti del catalizzatore base *1%Na-Fe_3O_4 cop* (Paragrafo 4.2.2.3) e come la dimensione dei cristalli dei catalizzatori invecchiati risulti più grande di quella dei catalizzatori fresh.

4.3.2.3 Riduzione a temperatura programmata (H_2 - TPR)

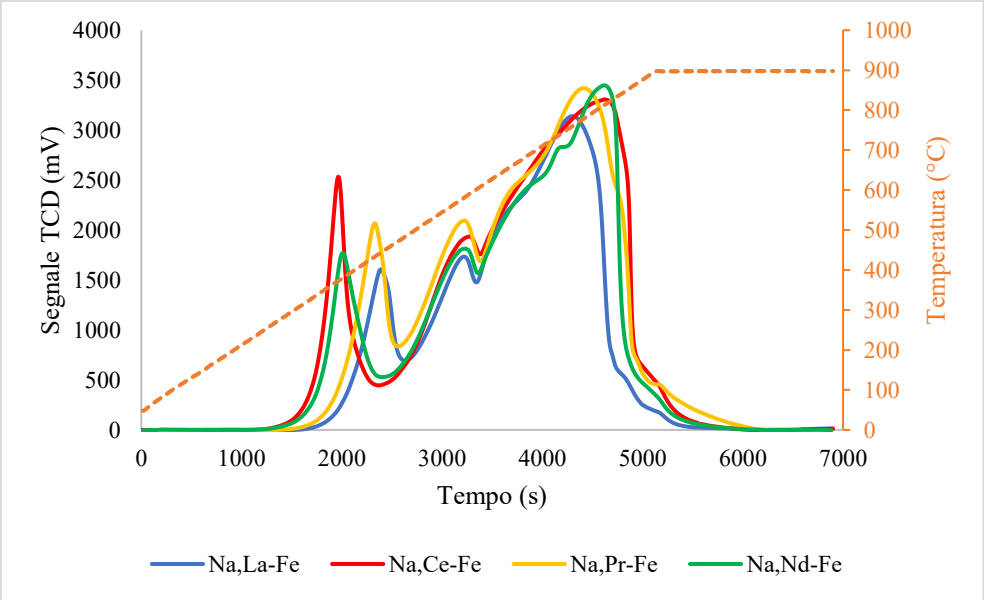

Figura 4.27: profili H_2 – TPR dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd

Tabella 4.13: consumo di idrogeno dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd

	Consumo di idrogeno (mmol/g $_{fase\ ossido\text{-}metallica}$)
La, Na-Fe_3O_4	3,83
Ce, Na-Fe_3O_4	4,23
Pr, Na-Fe_3O_4	3,98
Nd, Na-Fe_3O_4	4,29

Dai profili H_2-TPR riportati in Figura 4.27, si nota come i catalizzatori *Ce, Na-Fe_3O_4* e *Nd, Na-Fe_3O_4* siano più facilmente riducibili rispetto ai due catalizzatori impregnati con il lantanio e con il praseodimio, in quanto il primo picco di riduzione si trova a temperature più basse.

La quantità di idrogeno consumata per grammo di fase attiva è circa la stessa per i quattro catalizzatori, come si nota dai risultati riportati in Tabella 4.13.

4.3.2.4 Combustione a temperatura programmata (TPC)

L'analisi TPC è stata effettuata sui catalizzatori aged per calcolare la quantità di coke; in seguito essa è stata messa in relazione con la conversione, calcolando il rapporto tra le moli di carbonio che si ritrovano sulla superficie del catalizzatore sottoforma di coke e le moli di carbonio convertite, come mostrano i risultati riportati nella tabella sottostante.

Tabella 4.14: risultati TPC per i catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd

	g C/g cat (-)	mol C convertite	moli C nel cat/mol C convertite (%)
La, Na-Fe_3O_4	0,06	0,67	0,72
Ce, Na-Fe_3O_4	0,03	0,28	0,93
Pr, Na-Fe_3O_4	0,003	0,41	0,06
Nd, Na-Fe_3O_4	0,01	0,46	0,21

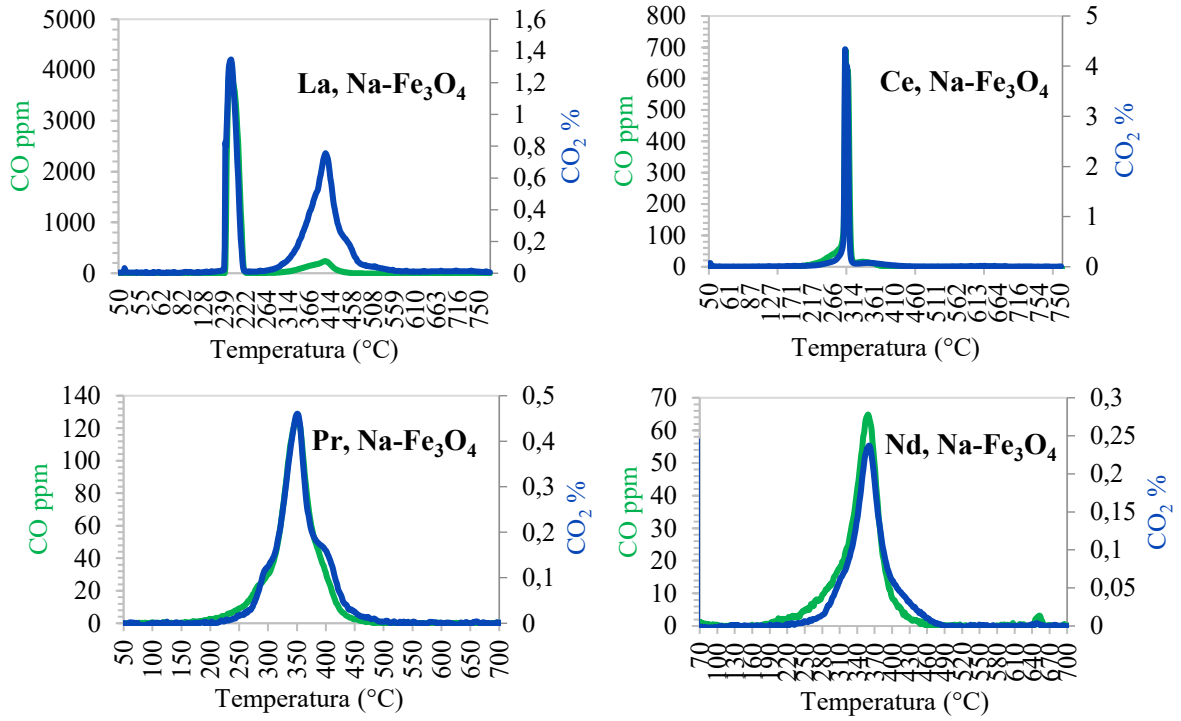

Figura 4.28: profili TPC dei catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd

Dai risultati riportati in Tabella 4.14 si nota che il catalizzatore che ha prodotto più coke nelle ore di TOS è quello con il lantanio, che ha avuto la più alta conversione dell'anidride carbonica rispetto agli altri tre catalizzatori impregnati con le terre rare.

Anche in questo caso dai profili riportati in Figura 4.28 si può notare la presenza di due picchi: quelli a più bassa temperatura sono legati all'ossidazione di idrocarburi adsorbiti sulla superficie dei catalizzatori oppure al rilascio di CO_2 chemisorbita; i picchi a più alta temperatura sono legati all'ossidazione del coke.

4.4 Aggiunta delle zeoliti: catalizzatori 1%Na-Fe_3O_4 cop+HZSM-5 comm, 1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1 e core-shell ZF1

In questo paragrafo vengono riportati i risultati raggiunti aggiungendo al catalizzatore *1% Na-Fe_3O_4 cop* delle zeoliti, scegliendo come modalità di contatto il '*granule mixing'* e la struttura core-shell.

4.4.1 Test di stabilità e analisi dei prodotti

In questo paragrafo vengono illustrati i risultati dei test di stabilità (TOS) della durata di 14 ore circa, in termini di selettività ai vari prodotti e a CO e conversione della CO_2 delle miscele miscele fisiche e del core-shell; sono anche illustrati i risultati complessivi di ogni prova mediati tra le 4 e le 14 ore di reazione. Nei catalizzatori in cui è stata aggiunta la zeolite il rapporto in massa tra fase ossido-metallica e zeolite è di 1:1.

TOS 1%Na-Fe_3O_4 cop+HZSM-5 comm

Condizioni operative:

- Massa di catalizzatore: 2 g
- Altezza del letto catalitico: 5,5 cm
- Temperatura media del letto catalitico: 330°C
- Pressione totale: 23bar
- WHSV: 21,96 NL/($g_{fase\ attiva}$·h)

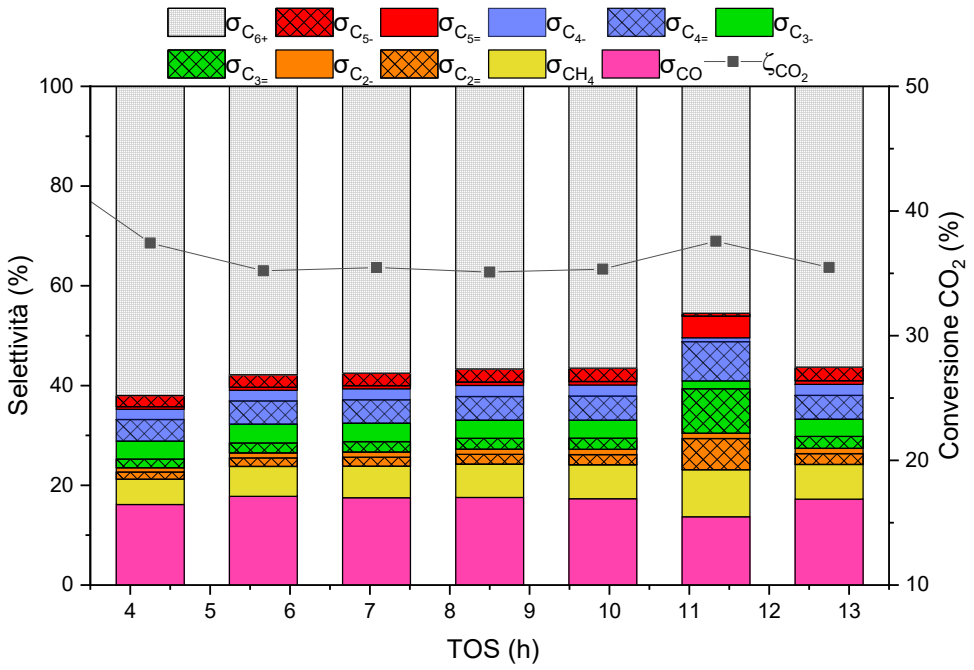

Figura 4.29: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore 1%Na-Fe_3O_4 cop+HZSM-5 comm

TOS 1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1

Condizioni operative:

- Massa di catalizzatore: 2 g
- Altezza del letto catalitico: 6,5 cm
- Temperatura media del letto catalitico: 330°C
- Pressione totale: 23bar
- WHSV: 21,96 NL/($g_{fase\ attiva}$·h)

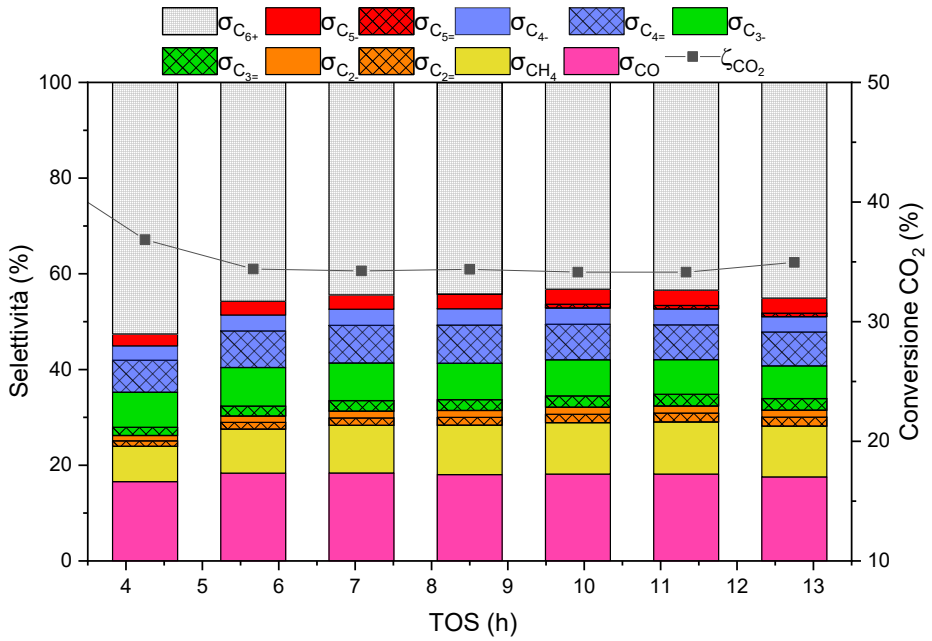

Figura 4.30: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore 1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1

TOS core-shell ZF1

Condizioni operative:

- Massa di catalizzatore: 2 g
- Altezza del letto catalitico: 7 cm
- Temperatura media del letto catalitico: 330°C
- Pressione totale: 23bar
- WHSV: 21,96 NL/($g_{fase\ attiva}$·h)

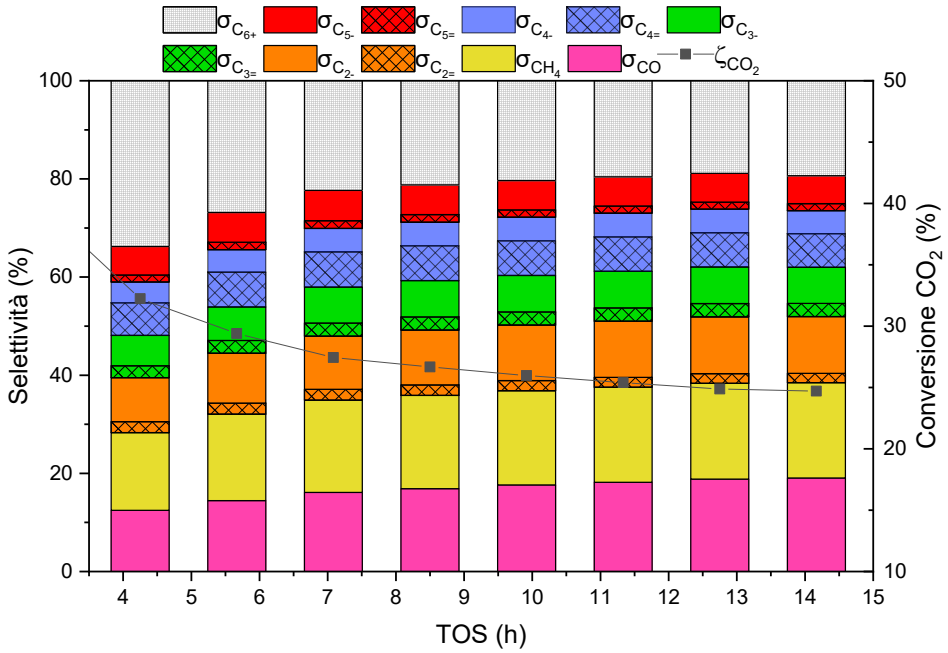

Figura 4.31: selettività a prodotti gassosi del catalizzatore ZF1

4.4.1.1 Confronto tra le miscele fisiche e il core-shell

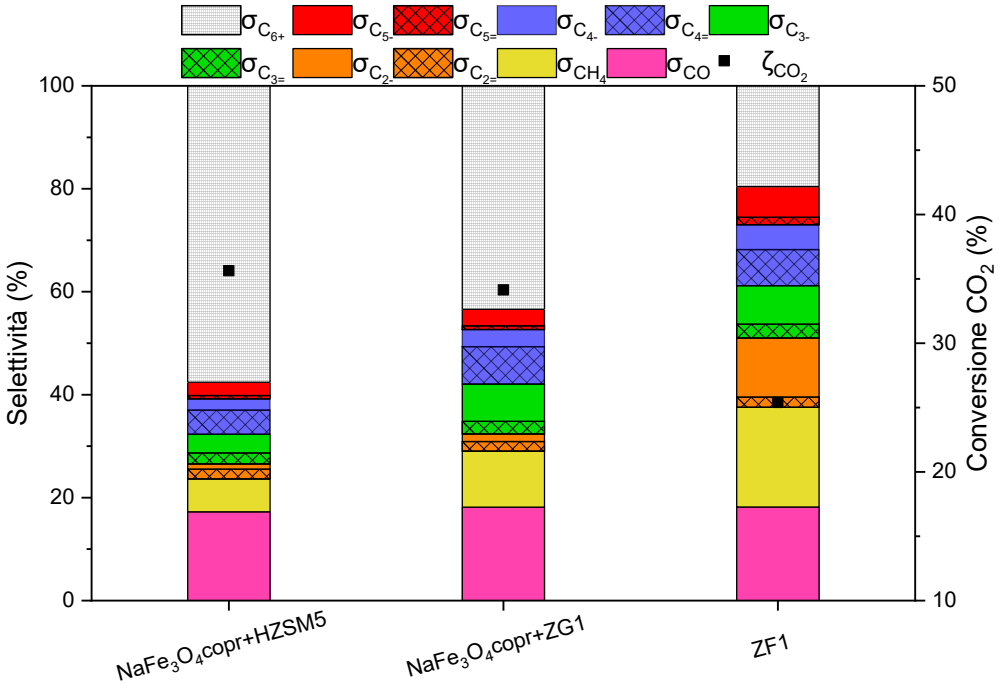

Figura 4.32: confronto tra le miscele fisiche con zeolite e il core-shell

Tabella 4.15: risultati complessivi del TOS delle miscele fisiche e del core-shell

	ζ_{CO2} %	σ_{CO} %	σ_{CH4} %	$\sigma_{(2-5)//}$ %	$\sigma_{(2-5)/}$ %	σ_{6-7} %	σ_{C8+} %	σ_{GAS} %	$\sigma_{HC,OLIO}$ %	$\sigma_{,ACQ}$ %
NaFe+HZSM5	35,63	17,25	6,40	7,84	9,36	5,49	0,05	50,83	46,27	1,76
NaFe+ZG1	34,73	17,89	9,87	11,58	15,15	6,51	4,32	65,31	32,81	0,75
ZF1	27,09	16,71	18,60	13,23	28,69	9,74	1,79	86,07	13,77	0,21

Dai risultati complessivi dei TOS si nota come l'aggiunta della zeolite in miscela fisica aumenta la selettività ad idrocarburi liquidi rispetto alla sola fase ossido-metallica *1%Na-Fe_3O_4 cop*. Calcolando inoltre il rapporto O/(O+P) si ottengono i seguenti risultati:

- 1%Na-Fe_3O_4 cop+HZSM-5 → 25,32%
- 1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1 → 21,66%

Dai risultati sopra riportati si osserva come con le zeoliti il rapporto O/(O+P) si abbassa (con il catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 cop* si era ottenuto un rapporto pari a 45,80%, come riportato nel Paragrafo 4.2.1.1) favorendo dunque la formazione di paraffine.
Le due miscele fisiche risultano avere una simile conversione della CO_2, ma una diversa distribuzione dei prodotti finale e una diversa diffusività, in quanto i composti a catena lunga vengono rilasciati con più facilità dalla zeolite mesoporosa.

Paragonando invece la miscela fisica *1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1* con la struttura core-shell, la quale ha la stessa fase ossido-metallica e la stessa zeolite della miscela fisica, si nota come con il catalizzatore ZF1 la conversione della CO_2 diminuisce, così come la selettività ad idrocarburi liquidi, mentre aumenta la selettività a metano; inoltre con la struttura core-shell diminuisce ulteriormente il rapporto O/(O+P) che risulta essere pari a 14,14%.

4.4.1.2 Analisi della fase acquosa prodotta – TOC e HPLC

Le fasi acquose ottenute con le miscele fisiche e con il core-shell, che sono state estratte al termine delle ore di TOS sono state sottoposte ad un'analisi quantitativa del carbonio totale, la quale ha rilevato delle concentrazioni totali di carbonio pari a quelle riportate in Tabella 4.16. In seguito si sono calcolate le percentuali di carbonio convertito che sono finite nella fase acquosa a formare composti polari (in questo caso è stato scorporato il contributo dell'acetone di pulizia del reattore grazie alla sua quantificazione all'HPLC) e che possono essere osservate sempre in Tabella 4.16.

Tabella 4.16: risultati del TOC relativi alla fase acquosa delle miscee fisiche e del core-shell

	Concentrazione di C nel campione* (mg C/L)	**σ_{ACQ}**
NaFe+HZSM5	6450	1,76%
NaFe+ZG1	2704	0,75%
ZF1	749	0,21%

*questa concentrazione non considera il contributo dell'acetone di pulizia

In Figura 4.33 sono riportati i cromatogrammi qualitativi derivanti dall'analisi HPLC delle fasi acquose in cui si possono osservare i picchi associati ai composti che si ritrovano nell'acqua di condensa dei catalizzatori con le zeoliti.

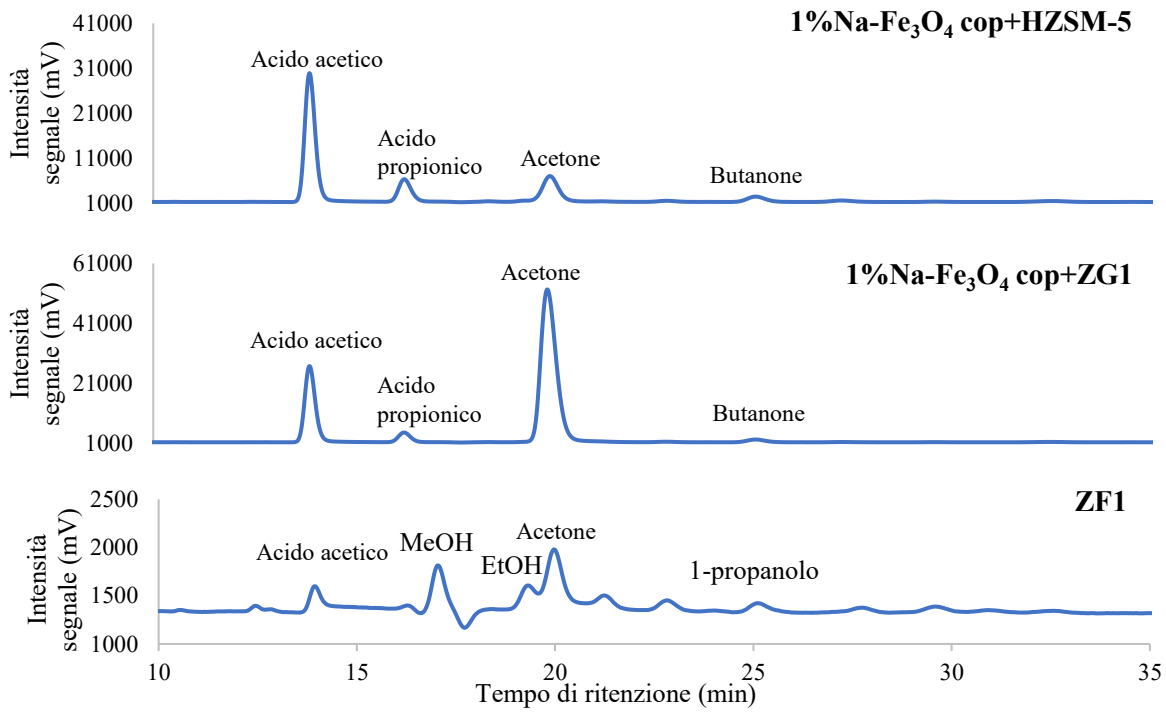

Figura 4.33: cromatogramma qualitativo dell'HPLC relativo alla fase acquosa delle miscele fisiche e del core-shell

4.4.1.3 Analisi qualitativa della fase oleosa prodotta – GC-MS

Dall'analisi qualitativa dell'olio estratto a fine TOS con le miscele fisiche *1%Na-Fe_3O_4 cop+HZSM-5* e *1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1* si nota come siano stati prodotti essenzialmente composti aromatici sostituiti e ciclici, ottenuti a seguito delle reazioni di isomerizzazione, oligomerizzazione, ciclizzazione e aromatizzazione favorite dalla zeolite.
Dai cromatogrammi qualitativi sotto riportati è possibile notare come con la miscela fisica contenente la zeolite gerarchizzata ZG1 siano stati prodotti più composti ramificati rispetto alla zeolite commerciale HZSM-5. Questo risultato è correlato alla struttura della zeolite gerarchizzata: avendo questa dei mesopori maggiori si sono potuti ottenere dei composti con un maggiore ingombro sterico.
Paragonando invece i cromatogrammi delle fasi oleose ottenute con le miscele fisiche con quello ottenuto con la corrispettiva fase attiva *1%Na-Fe_3O_4 cop* (Paragrafo 4.2.1.4), si nota che la presenza della zeolite ha favorito il cracking dei composti a catena lunga ottenendo delle molecole con un numero di atomi d carbonio inferiore a quelli ottenuti con il catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 cop*.

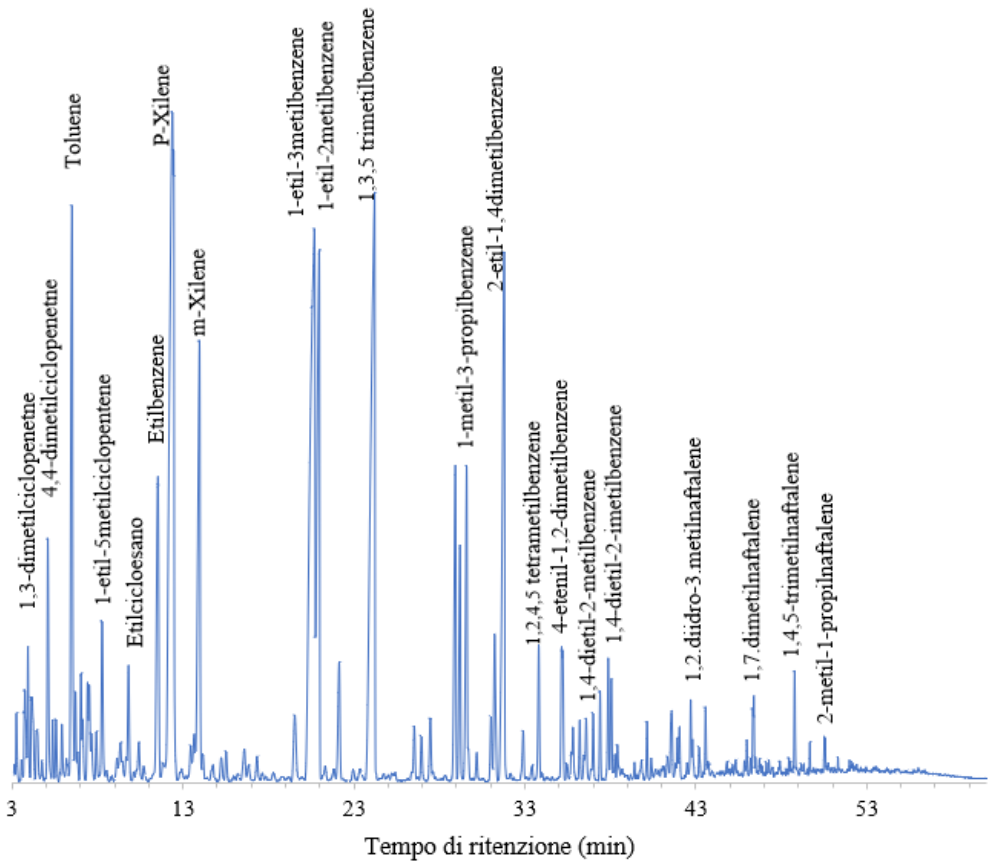

Figura 4.34: cromatogramma qualitativo del GC-MS relativo alla fase oleosa di 1%Na-Fe_3O_4 cop+HZSM-5

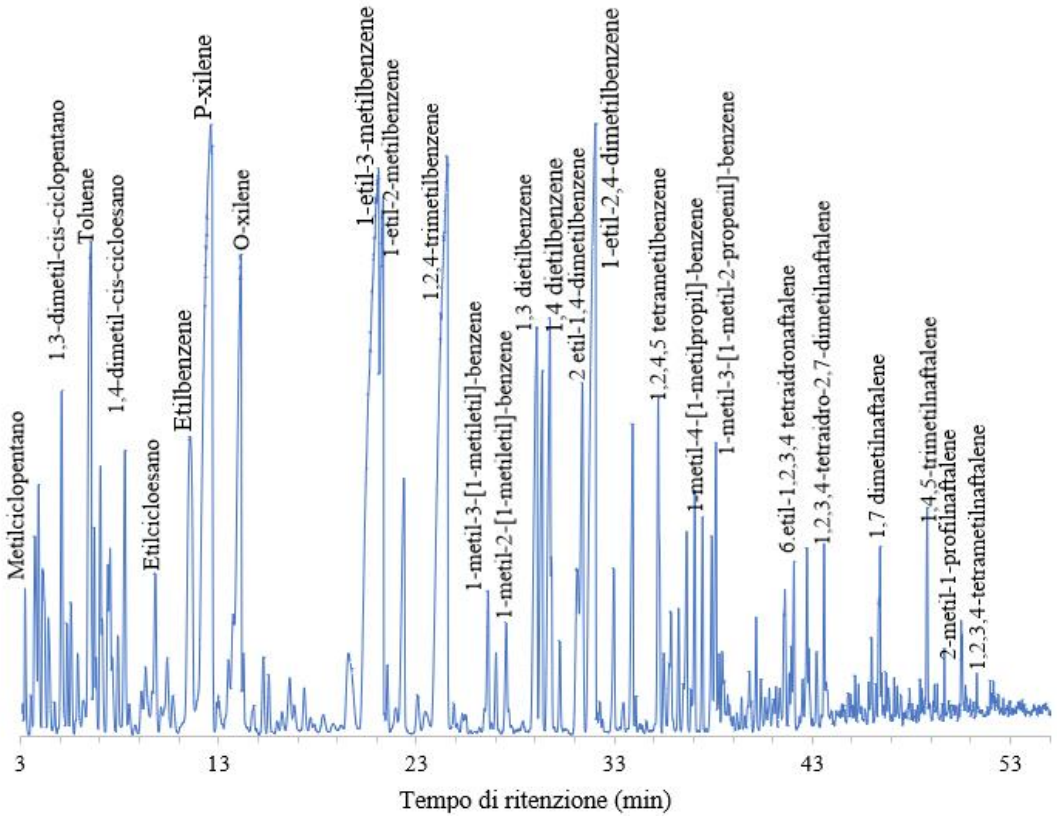

Figura 4.35: cromatogramma qualitativo del GC-MS relativo alla fase oleosa di 1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1

4.4.2 Caratterizzazioni delle zeoliti, delle miscele fisiche aged e del core-shell aged

4.4.2.1 Analisi mediante fisisorbimento di N_2 a 77 K

Nel seguente paragrafo vengono riportate le isoterme di adsorbimento, l'area superficiale specifica BET e il volume specifico dei pori delle singole zeoliti e del core-shell fresh e delle miscele fisiche e del core-shell post-reazione.

Zeoliti

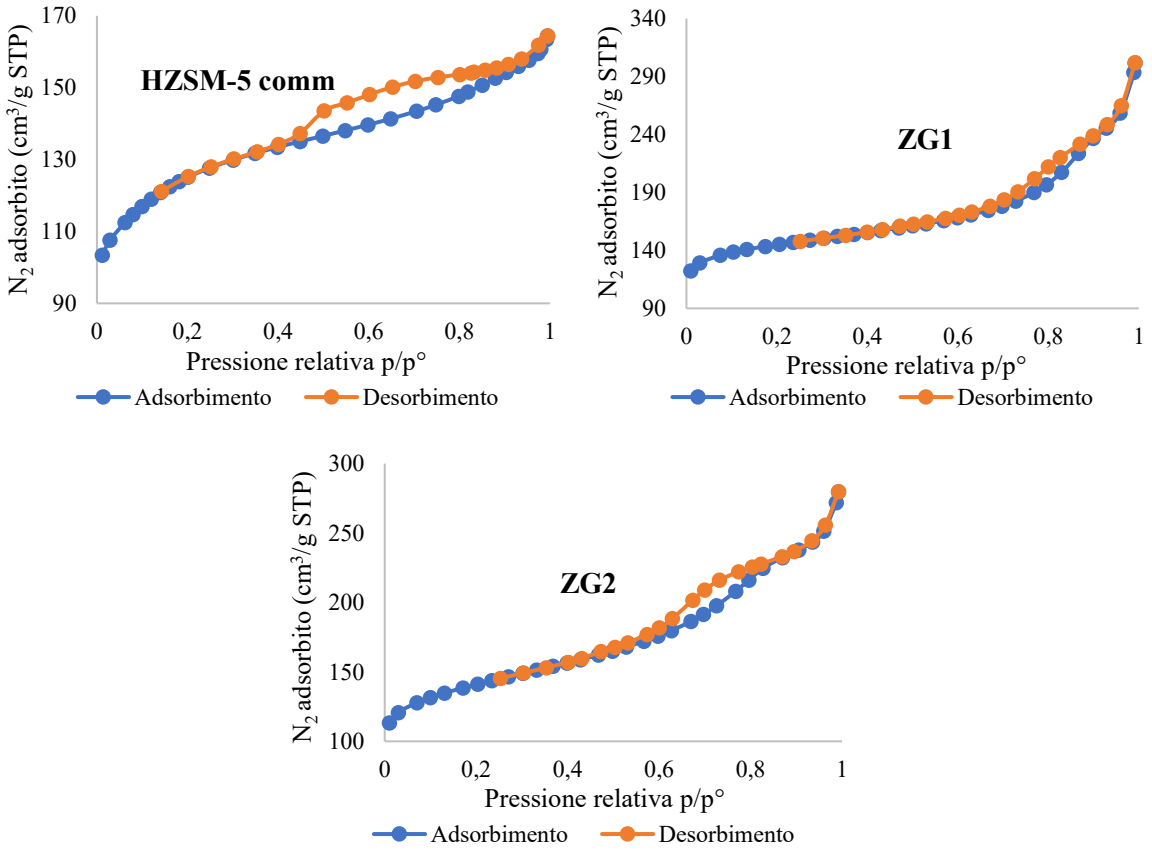

Figura 4.36: isoterme di adsorbimento e desorbimento delle zeoliti

Tabella 4.17: risultati dell'analisi BET delle zeoliti

Catalizzatore	HZSM-5 comm	ZG1	ZG2
Area superficiale (m^2/g)	393,69	463,80	462,23
Volume specifico (cm^3/g)	0,11	0,29	0,27

Come è possibile osservare dai risultati riportati in Tabella 4.17, le zeoliti si distinguono per avere delle elevate aree superficiali; in particolare le zeoliti ZG1 e ZG2 risultano avere delle aree superficiali e dei volumi specifici maggiori rispetto alla HZSM-5 commerciale poiché, essendo state sintetizzate in laboratorio mediante sintesi idrotermale, presentano dei mesopori

più grandi (larghezza dei pori > 50 Å), come si nota anche dalla distribuzione dimensionale dei pori (Figura 4.37). Si può inoltre notare che ZG2 presenta il secondo picco più spostato verso dimensioni dei pori inferiori rispetto a ZG1, in quanto la sintesi idrotermale è avvenuta solo per circa 30h.

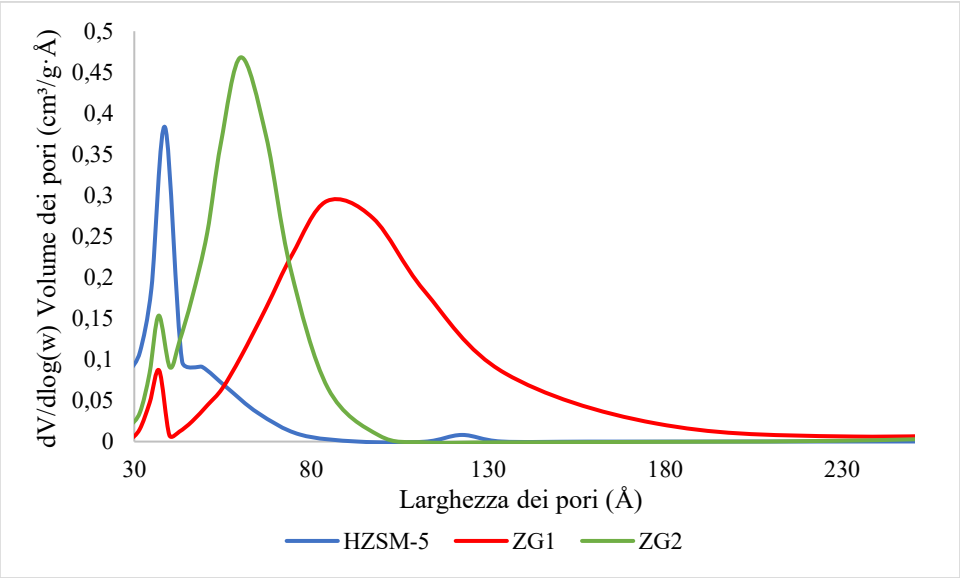

Figura 4.37: distribuzione delle dimensioni dei pori delle zeoliti

Core-shell fresh

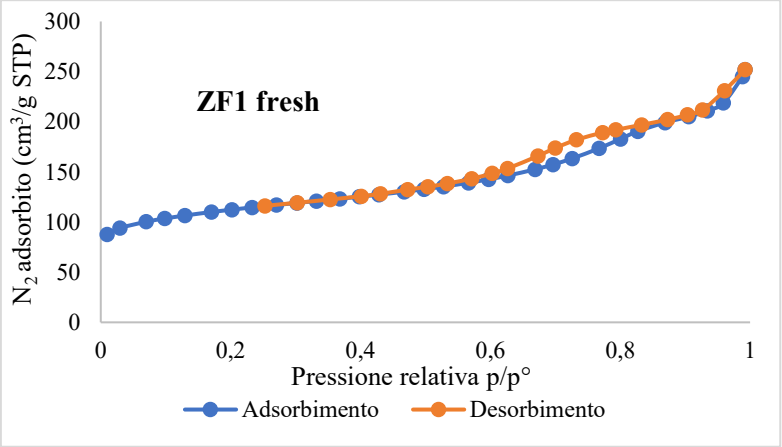

Figura 4.38: isoterme di adsorbimento e desorbimento del core-shell ZF1

Tabella 4.18: risultati dell'analisi BET del core-shell ZF1 fresh

Catalizzatore	ZF1 fresh
Area superficiale (m^2/g)	371,41
Volume specifico (cm^3/g)	0,27

L'analisi BET effettuata sul campione ZF1 mostra che il catalizzatore presenta un'area superficiale specifica intermedia tra quella del catalizzatore *1%Na-Fe₃O₄ cop* (core di ZF1) e quella di *ZG2* (shell di ZF1).

Miscele fisiche post-reazione

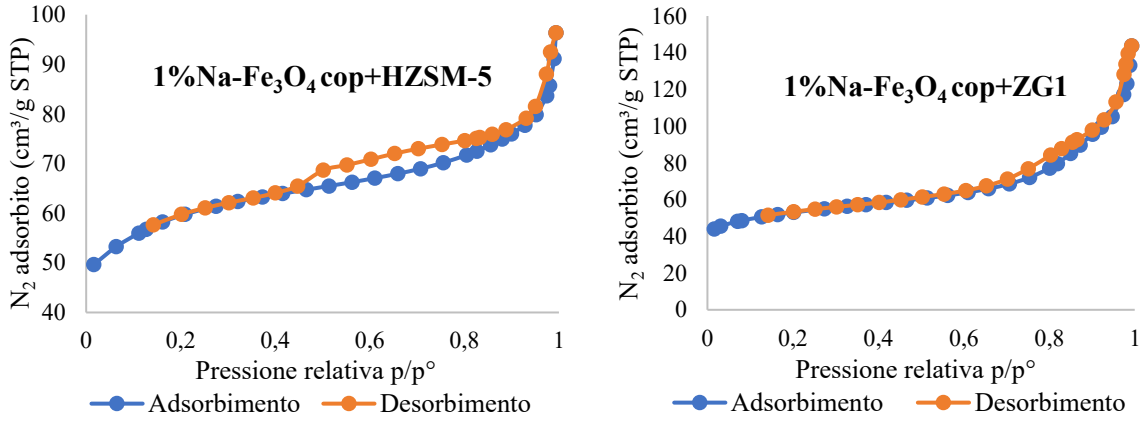

Figura 4.39: isoterme di adsorbimento e desorbimento delle miscele fisiche post-reazione

Tabella 4.19: risultati dell'analisi BET delle miscele fisiche post-reazione

Catalizzatore	**1%Na-Fe_3O_4 cop+HZSM-5**	**1%Na-Fe_3O_4 cop+ZG1**
Area superficiale (m^2/g)	176,89	163,21
Volume specifico (cm^3/g)	0,08	0,17

Dai risultati riportati in Tabella 4.19 si nota come l'area superficiale specifica delle miscele fisiche sia maggiore rispetto a quella della sola fase ossido-metallica *1%Na-Fe₃O₄ cop*. È possibile notare inoltre come il valore dell'area BET del catalizzatore *1%Na-Fe₃O₄ cop+ZG1*, in cui è presente la zeolite gerarchizzata, è inferiore rispetto a quello della miscela fisica in cui compare la zeolite commerciale HZSM-5, nonostante il valore iniziale dell'area superficiale di ZG1 fosse maggiore di quello della zeolite commerciale. Questo ultimo risultato si spiega a partire dalla struttura della zeolite gerarchizzata: avendo essa dei mesopori più grandi, questi sono anche più sensibili alla deposizione di coke in superficie.

Core-shell post-reazione

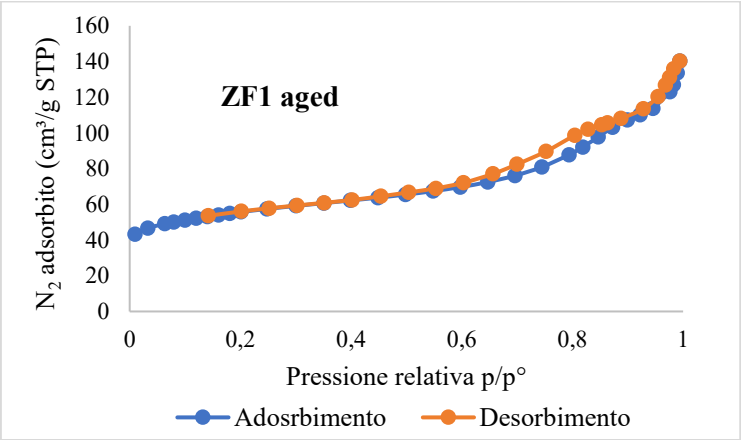

Figura 4.40: isoterme di adsorbimento e desorbimento del core-shell ZF1 post-reazione

Tabella 4.20: risultati dell'analisi BET del core-shell ZF1 aged

Catalizzatore	ZF1 aged
Area superficiale (m^2/g)	179,75
Volume specifico (cm^3/g)	0,17

Dai risultati riportati in Tabella 4.20 si nota che i valori dell'area superficiale specifica e del volume dei pori del catalizzatore core-shell post-reazione risultano essere inferiori rispetto al catalizzatore invecchiato. In particolare l'area superficiale BET risulta aver subito una diminuzione di circa il 52% rispetto all'area iniziale.

4.4.2.2 Desorbimento di ammoniaca a temperatura programmata (NH_3 - TPD)

L'analisi di desorbimento di ammoniaca a temperatura programmata è stata effettuata sulle zeoliti e sul core-shell al fine di quantificare i siti acidi totali presenti. Di seguito si riportano i profili di desorbimento ottenuti, assieme ai risultati numerici derivanti dall'integrazione dei profili NH_3-TPD nel tempo.

Zeoliti

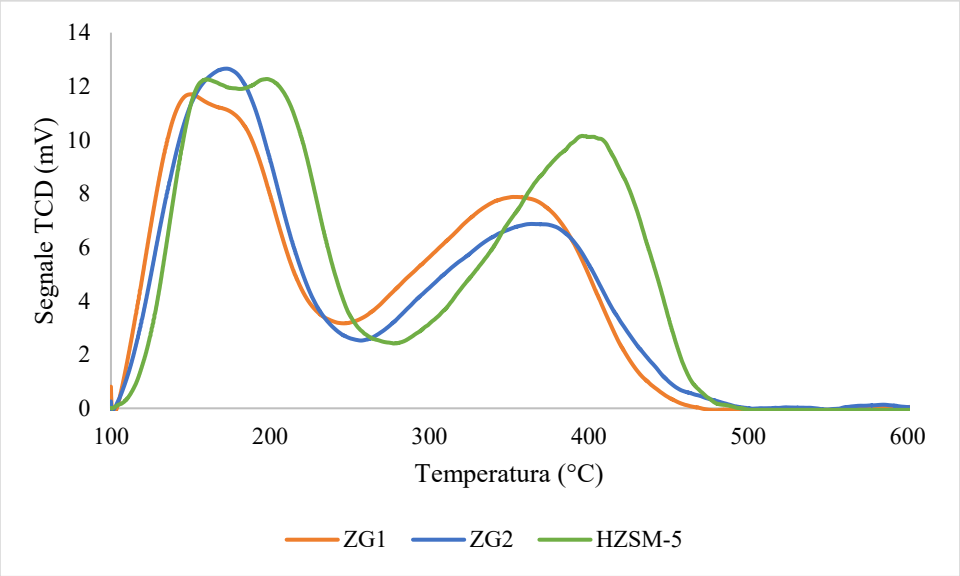

Figura 4.41: profili NH_3-TPD delle zeoliti

Tabella 4.21: siti acidi totali delle zeoliti

Catalizzatore	*Siti acidi deboli* ($\mu mol/g_{zeolite}$)	*Siti acidi forti* ($\mu mol/g_{zeolite}$)	*Siti acidi totali* ($\mu mol/ g_{zeolite}$)
HZSM-5	24,78	23,03	47,81
ZG1	26,72	27,52	54,24
ZG2	29,17	24,06	53,23

I profili di NH_3-TPD delle zeoliti presentano due picchi, uno a bassa temperatura e uno ad una temperatura più alta; il primo picco rappresenta il desorbimento delle molecole dai siti acidi deboli, mentre il secondo rappresenta il desorbimento dell'ammoniaca dai siti acidi più forti.
L'andamento del profilo della zeolite commerciale HZSM-5 è simile a quello delle zeoliti ZG2 e ZG3 sintetizzate in laboratorio, mentre per quanto riguarda le temperature di desorbimento, queste sembrano essere più elevate nel caso della zeolite HZSM-5 commerciale.
Dai risultati riportati in Tabella 4.8 si nota come le zeoliti sintetiche, pur avendo un rapporto nominale Si/Al pari a 40 (uguale a HZSM-5), mostrano un'acidità leggermente superiore rispetto alla zeolite commerciale.

Core-shell

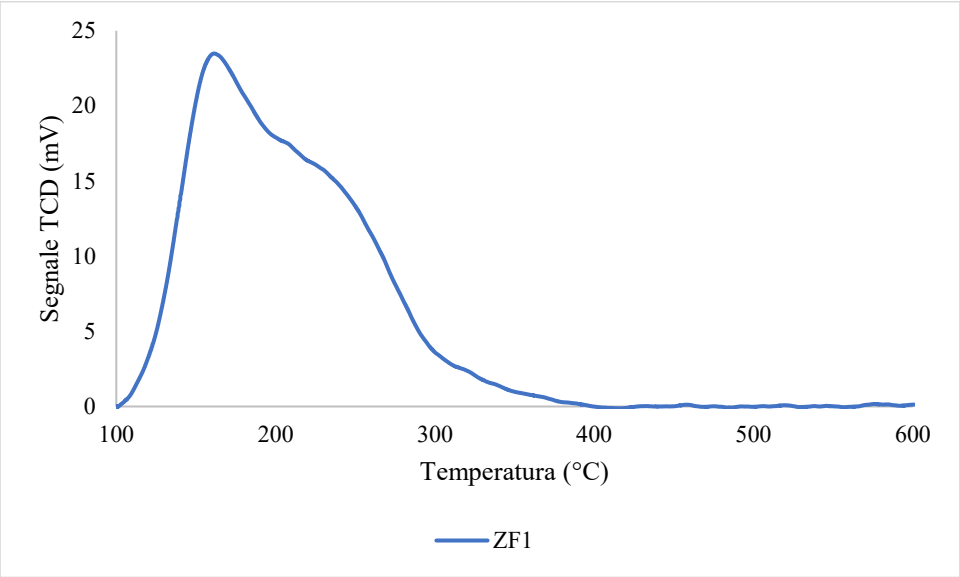

Figura 4.42: profilo NH_3-TPD del core-shell ZF1

Tabella 4.22: siti acidi totali del core-shell ZF1

Catalizzatore	*Siti acidi deboli* *(µmol/$g_{zeolite}$)*	*Siti acidi forti* *(µmol/$g_{zeolite}$)*	*Siti acidi totali* *(µmol/ $g_{zeolite}$)*
ZF1	47,34	-	47,34

Dal profilo NH_3-TPD del core-shell ZF1 è possibile notare come scompaia il picco a più alta temperatura, caratteristico dei siti acidi forti.
Dall'analisi quantitativa (Tabella 4.22) si osserva invece che i siti acidi totali sono inferiori rispetto alla sola zeolite ZG2, che è stata utilizzata per realizzare lo shell di ZF1; questo risultato può essere attribuibile all'interazione tra la fase attiva metallica e la zeolite e, in particolare, ad uno scambio del sodio della fase attiva con l'idrogeno della zeolite (fenomeno di migrazione del sodio).

4.4.2.3 Riduzione a temperatura programmata (H_2 - TPR)

In questo paragrafo vengono messi a confronto i profili di riduzione del core-shell ZF1 e della fase ossido-metallica di cui è costituito il core (EC1).

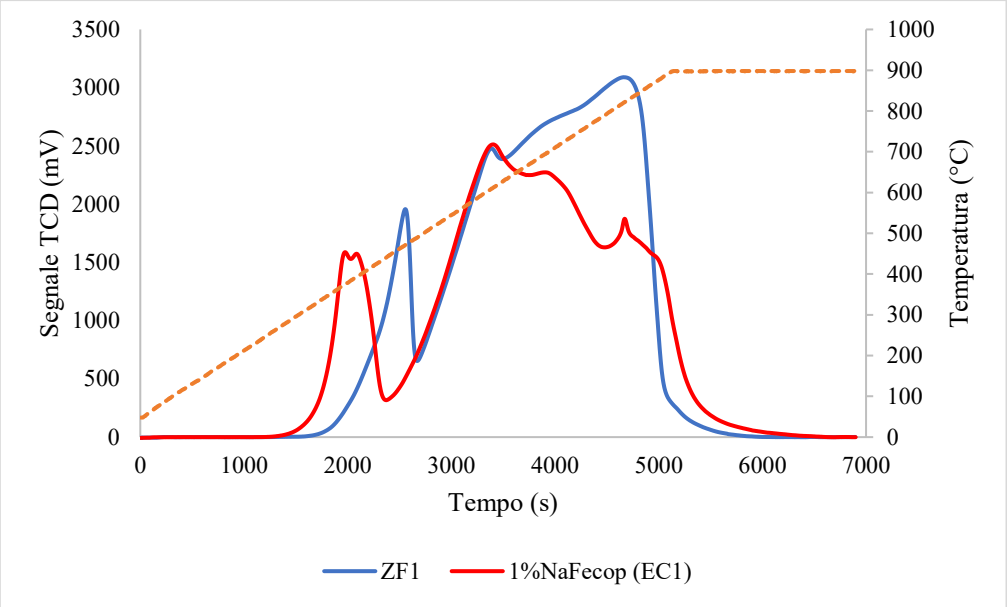

Figura 4.43: profili H_2 – TPR di Na-Fe_3O_4 (EC1) e ZF1

Tabella 4.23: consumo di idrogeno di Na-Fe_3O_4 (EC1) e del core-shell ZF1

Catalizzatore	*Consumo di idrogeno (mmol/g $_{fase\ ossido\text{-}metallica}$)*
EC1	2,89
ZF1	3,76

Per la struttura core-shell ZF1 è possibile notare dalla Figura 4.43 come il primo picco di riduzione è leggermente spostato ad una temperatura superiore rispetto al corrispettivo picco della sola fase attiva EC1 (core di ZF1); il consumo di idrogeno per grammo di fase attiva sembra invece aumentare nel caso in cui EC1 è accoppiato alla zeolite nella struttura core-shell. È possibile attribuire questo ultimo risultato ad un'influenza del sodio: siccome il core-shell è stato sintetizzato utilizzando un collante diluito in acqua, è possibile che il sodio si sia in parte disciolto in acqua durante la fase di sintesi.

4.4.2.4 Spettroscopia infrarossa (FTIR-ATR)

La spettroscopia infrarossa è un'analisi che è stata effettuata sulle zeoliti per verificarne la cristallinità e per questo motivo si sono confrontati gli spettri delle zeoliti ZG1, ZG2 e ZG3 sintetizzate in laboratorio con quello della zeolite commerciale HZSM-5.
Come si può notare dalla Figura 4.44, il picco più intenso si ha in corrispondenza di circa 1070 cm^{-1} ed esso è dovuto allo stretching asimmetrico dei legami Si-O-Si e Si-O-Al, mentre il picco a 780 cm^{-1} rappresenta stretching simmetrico degli stessi legami[65].
Gli ultimi due picchi, a più basso numero di lunghezza d'onda (430 e 490 cm^{-1}), rappresentano rispettivamente vibrazione dei tetraedri $[AlO_4]^{5-}$ e $[SiO_4]^{4-}$e delle Secondary Building Units (SBU) che compongono la struttura cristallina[65].

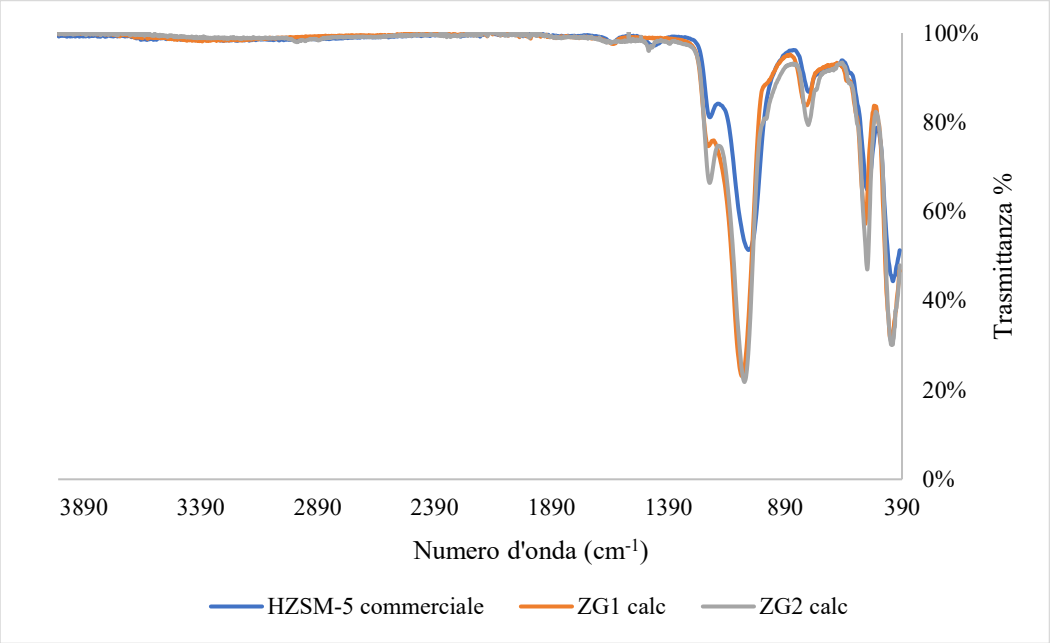

Figura 4.44: spettri FTIR-ATR delle zeoliti

4.2.2.5 Diffrazione a raggi X (XRD)

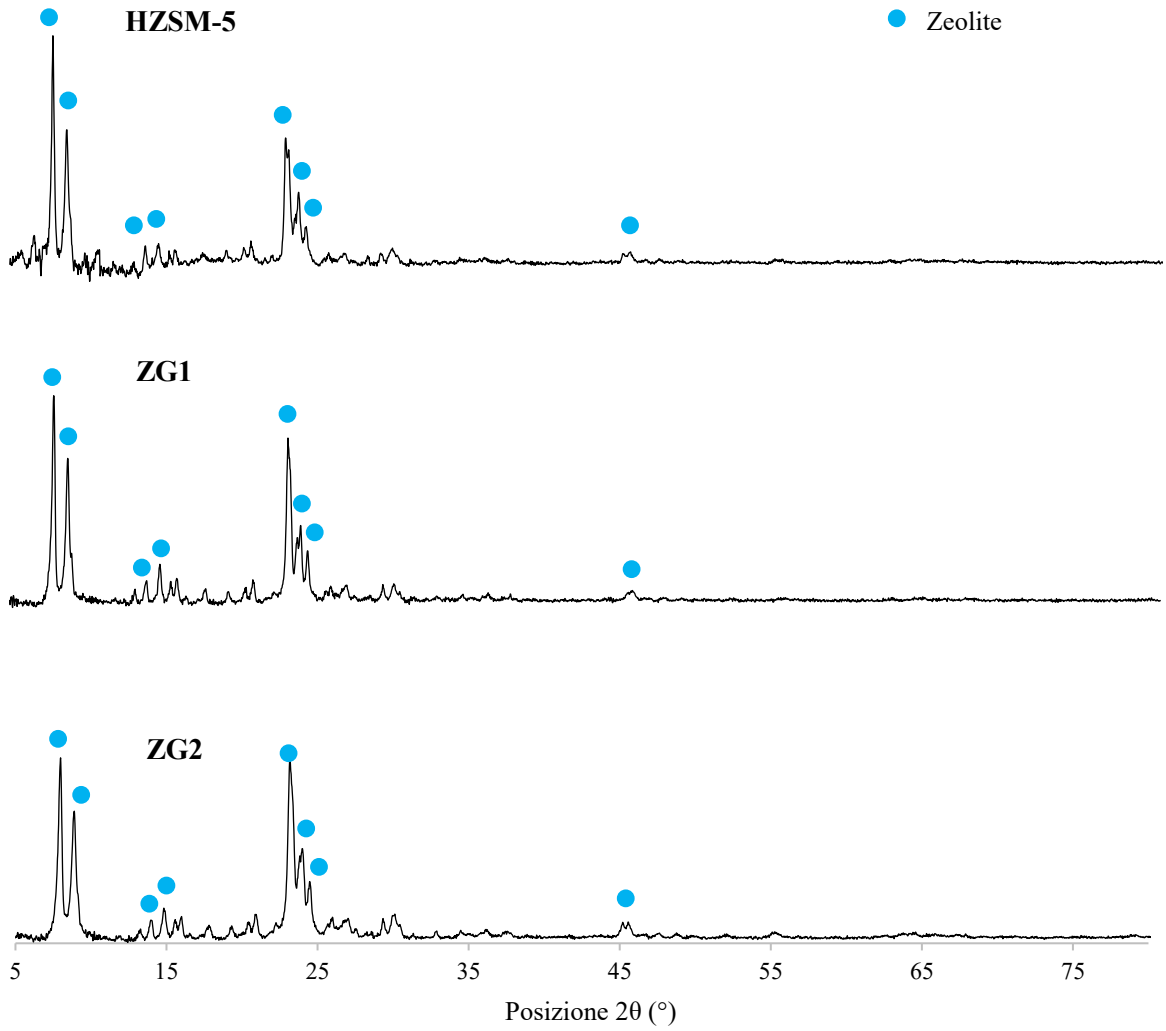

Figura 4.45: XRD delle zeoliti

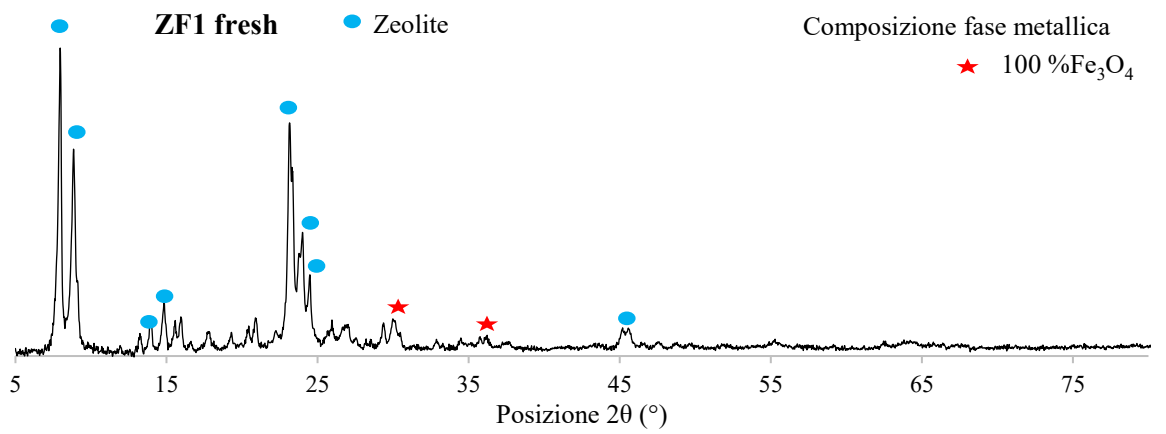

Figura 4.46: XRD del core-shell fresh

Dal diffrattogramma del core-shell ZF1 (Figura 4.46) è possibile riconoscere i picchi caratteristici della zeolite e della fase ossido-metallica presente sottoforma di Fe_3O_4; non sono stati trovati picchi indicanti la presenza di Fe_2O_3 e di α-Fe.

Di seguito vengono riportate le dimensioni medie dei cristalliti delle zeoliti e del core-shell fresh.

Tabella 4.24: dimensione media dei cristalliti delle zeoliti e del core-shell fresh

Catalizzatore	*Dimensione media cristalliti fase attiva (nm)*	*Dimensione media cristalliti zeolite (nm)*
HZSM-5	-	62,46
ZG1	-	54,08
ZG2	-	38,72
ZF1	15,10	54,08

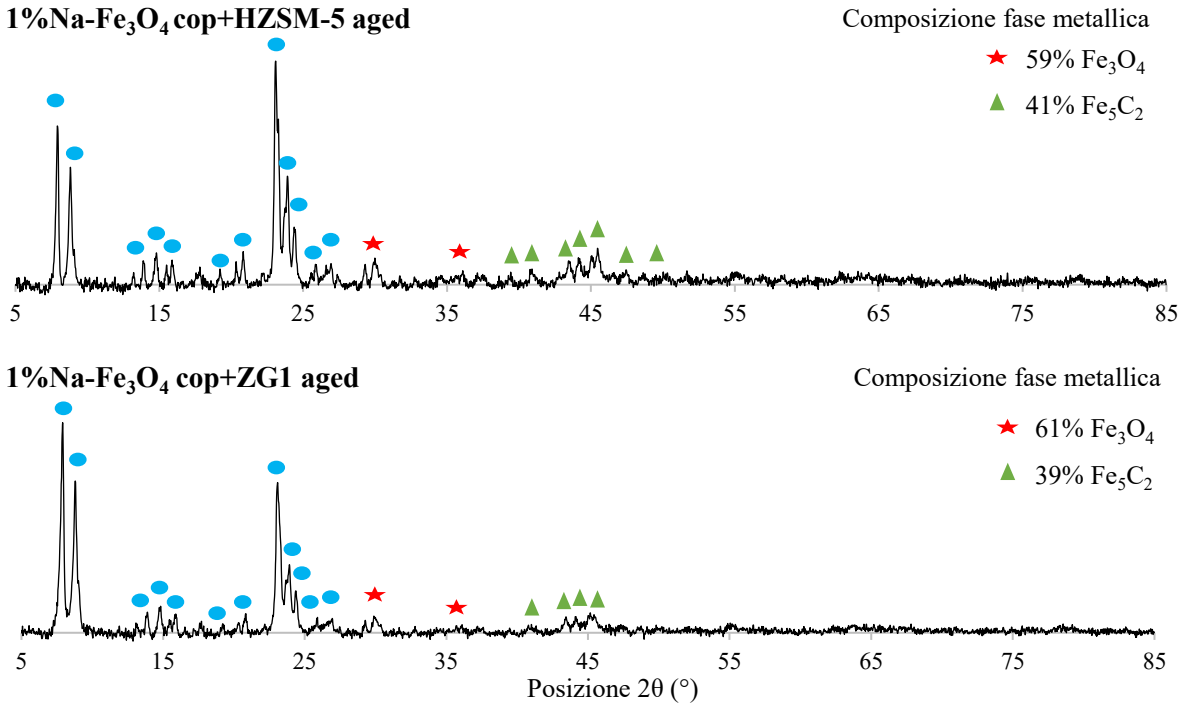

Figura 4.47: XRD delle miscele fisiche aged

Dai diffrattogrammi delle due miscele fisiche post-reazione riportati in Figura 4.47 si nota la presenza dei picchi associati alla zeolite e dei picchi associati alla fase attiva, che si presenta come ossido misto Fe_3O_4 e come carburo di Hägg Fe_5C_2. Nel caso delle miscele fisiche, come si evince dalle composizioni delle fasi metalliche sopra riportate, la percentuale di ossido ferroso-ferrico risulta essere superiore rispetto alla sola fase *1%Na-Fe_3O_4 cop aged* (Paragrafo 4.2.2.3); questo dimostra che la zeolite ha un'influenza, in minima parte, sulla conversione della CO_2.

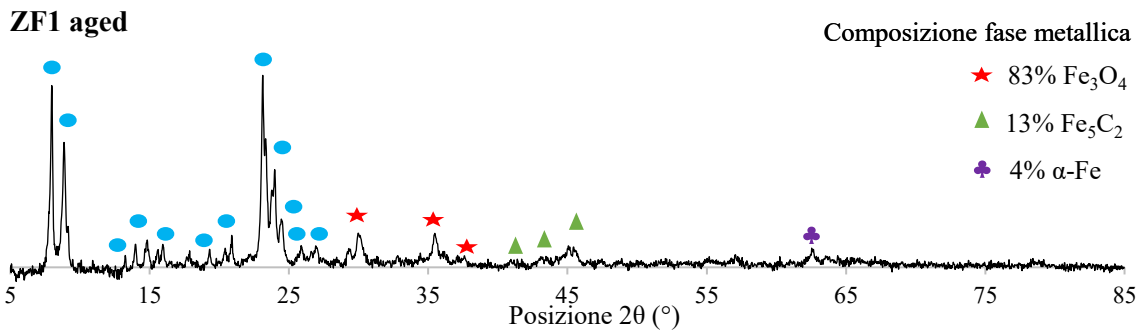

Figura 4.48: XRD del core-shell aged

Dal diffrattogramma del core-shell ZF1 riportato in Figura 4.48 si possono osservare i picchi associati alla presenza della zeolite e delle fasi Fe_3O_4, Fe_5C_2 e α-Fe. Dalla composizione della fase attiva è possibile notare come il carburo di Hägg, attivo nella FT, sia solamente il 13% e questo spiega la bassa selettività ad idrocarburi liquidi ottenuta con il catalizzatore ZF1, come riportato in Tabella 4.15.
È presente anche del ferro in forma metallica α-Fe che risulta essere un sito non attivo per le reazioni di RWGS e di FT, a meno che non reagisca con del monossido di carbonio a formare Fe_5C_2.
Di seguito si riportano le dimensioni medie dei cristalliti delle miscele fisiche e del core-shell post reazione.

Tabella 4.25: dimensione media dei cristalliti delle miscele fisiche e del core-shell aged

Catalizzatore	*Dimensione media cristalliti fase attiva (nm)*	*Dimensione media cristalliti zeolite (nm)*
1%Na-Fe_3O_4cop+HZSM-5	49,50	93,38
1%Na-Fe_3O_4cop+ZG1	30,92	56,31
ZF1	37,80	100,66

4.2.2.6 Microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a dispersione di energia (EDS)

Le analisi SEM ed EDS sono state effettuate sul core-shell ZF1 al fine di avere delle informazioni su come il sodio è distribuito nella struttura e sulla dispersione della zeolite attorno alla fase ossido-metallica *1%Na-Fe_3O_4 cop*.

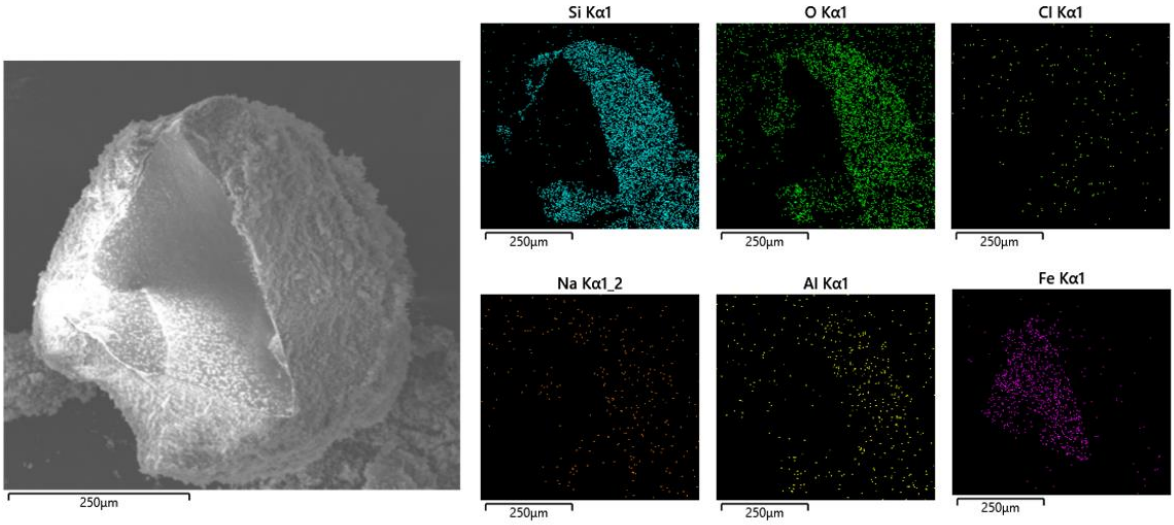

Figura 4.49: immagine EDS del core-shell ZF1

Dall'immagine EDS riportata in Figura 4.49 è possibile notare che il silicio è disperso attorno al catalizzatore a base ferro, cuore della struttura core-shell. Inoltre si osserva che il sodio si trova principalmente nella stessa zona in cui sono presenti il silicio e l'alluminio (elementi della zeolite) e non solo nella zona in cui è presente la fase ossido-metallica; questo ultimo aspetto dimostra come il sodio sia migrato dal core verso lo shell di zeolite e si sia scambiato con lo ione H^+ della zeolite stessa.
Dall'analisi EDS si nota anche la presenza del cloro derivante dai precursori con i quali è avvenuta la sintesi per co-precipitazione del catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 cop*.

4.2.2.7 Combustione a temperatura programmata (TPC)

In questo paragrafo vengono illustrati i risultati dell'analisi TPC effettuata sulle miscele fisiche e sul core-shell aged per quantificare il coke depositato in superficie; in seguito la quantità di coke è stata messa in relazione con la conversione, calcolando il rapporto tra le moli di carbonio che si ritrovano sulla superficie del catalizzatore e le moli di carbonio convertite, come mostrano i risultati riportati nella tabella sottostante.

Tabella 4.26: risultati TPC delle miscele fisiche e del core-shell aged

	g C/g cat (-)	**mol C convertite**	**moli C nel cat/mol C convertite (%)**
1%Na-Fe_3O_4cop+HZSM-5	0,07	0,97	1,14
1%Na-Fe_3O_4cop+ZG1	0,07	0,94	1,28
ZF1	0,02	0,81	0,37

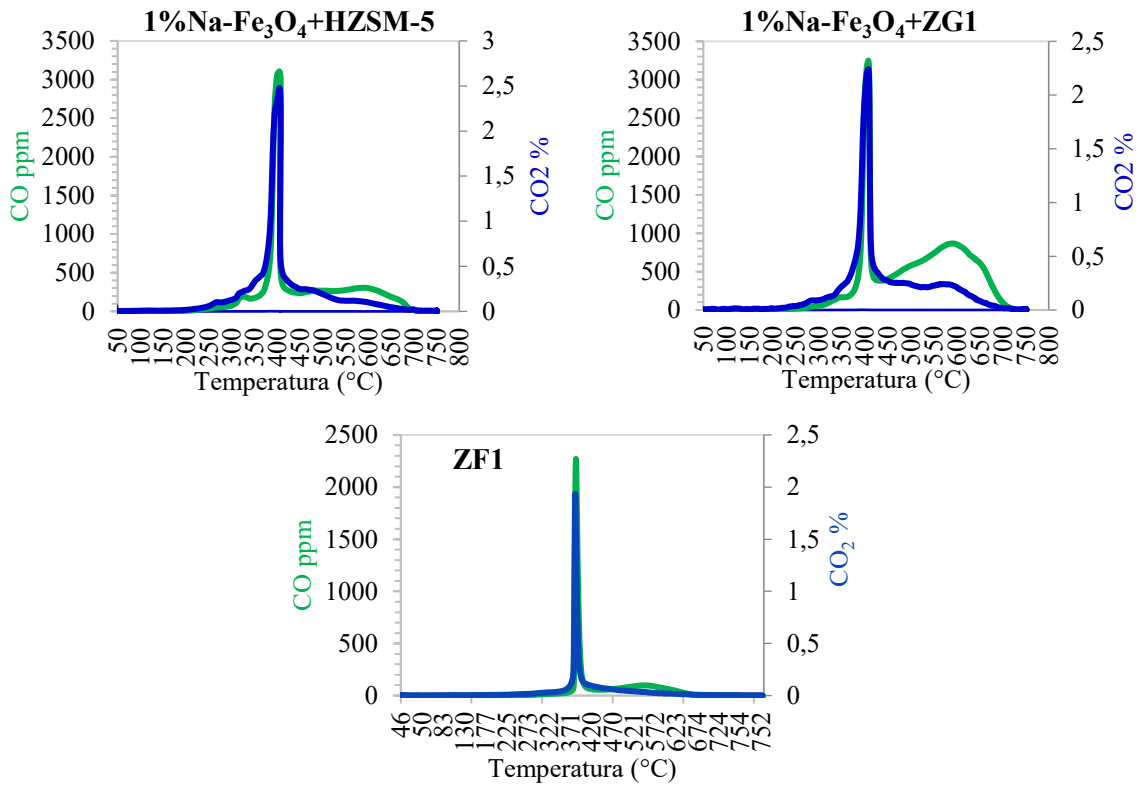

Figura 4.50: profili TPC delle miscele fisiche e del core-shell aged

Dai risultati riportati in Tabella 4.26 si nota come la quantità di coke per grammo di catalizzatore è la stessa per quanto riguarda le due miscele fisiche. Con il core-shell invece, avendo ottenuto una conversione dell'anidride carbonica più bassa rispetto alle due miscele fisiche, la quantità di coke prodotto diminuisce.

I profili delle TPC riportati in Figura 4.50 mostrano la presenza di due picchi; il primo picco a basse temperature indica il desorbimento del coke dalla fase metallica, mentre quello a temperature più alte il desorbimento del coke dalla struttura zeolitica. Il secondo picco della struttura core-shell è quasi impercettibile se paragonato a quello delle miscele fisiche e questo è legato alle scarse performance catalitiche ottenute con ZF1.

5 Conclusioni e prospettive future

Di seguito si riporta il confronto tra tutti i catalizzatori che sono stati testati in termini di selettività ai vari composti e di conversione dell'anidride carbonica.

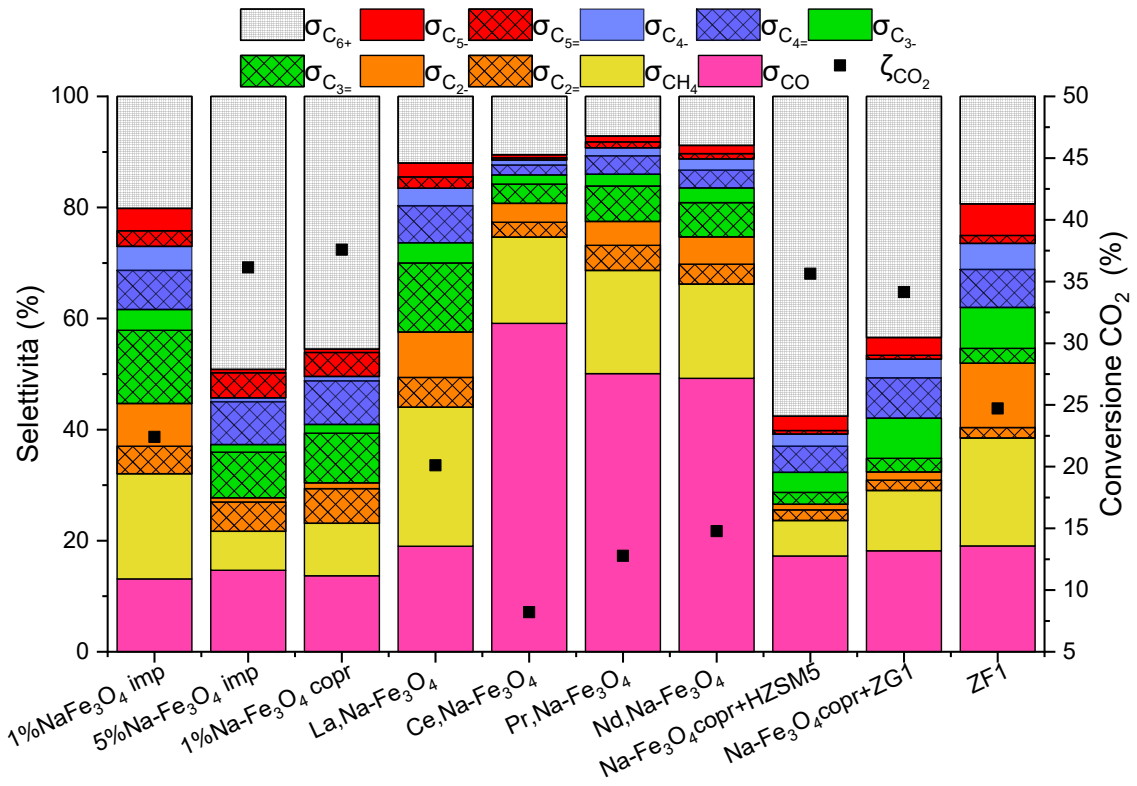

Figura 4.51: confronto tra i catalizzatori testati

Partendo dal confronto dei catalizzatori contenenti solo il sodio come promotore e che sono stati ottenuti per impregnazione (*1%Na-Fe_3O_4 imp* e *5%Na-Fe_3O_4 imp*) si nota come all'aumentare del sodio impregnato migliorano le performance catalitiche e dunque si ha un aumento della conversione della CO_2 e della selettività ad idrocarburi liquidi e una diminuzione della selettività a metano. Mettendo invece a paragone le performance catalitiche del catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 imp e 1%Na-Fe_3O_4 cop*, ottenuti tramite impregnazione e co-precipitazione rispettivamente, è possibile notare come una migliore dispersione del sodio in struttura permette di ottenere una maggiore selettività verso composti idrocarburici pesanti e una maggiore conversione dell'anidride carbonica. Inoltre il rapporto O/(O+P) risulta essere maggiore per il catalizzatore ottenuto per co-precipitazione e questo risultato potrebbe essere correlato alla migliore distribuzione del promotore sia sulla superficie che nella struttura del catalizzatore stesso, la cui area superficiale specifica risulta essere maggiore rispetto ai catalizzatori ottenuti per impregnazione, come mostrano i risultati dell'analisi BET (Paragrafo 4.2.2.2); per i suddetti motivi si è deciso di prendere il catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 cop* come base per valutare l'effetto dell'impregnazione di quattro metalli appartenenti alla famiglia dei lantanidi: La, Ce, Pr e Nd.

Dalla distribuzione dei prodotti riportata in Figura 4.51 si osserva che i catalizzatori impregnati con La, Ce, Pr e Nd mostrano elevate selettività a CO e metano, e la conversione dell'anidride carbonica è nettamente inferiore rispetto a quella che si ottiene con il catalizzatore base *1%Na-*

Fe_3O_4 cop; dunque l'effetto sinergico tra le terre rare e il sodio sembra non migliorare la produzione di idrocarburi liquidi pesanti e questo risultato potrebbe essere stato influenzato dallo step di riduzione con H_2. Infatti secondo Zhang et al. [64] la riduzione del catalizzatore con l'idrogeno porta alla formazione di vacanze di ossigeno che inibiscono la formazione di carburo con una conseguente riduzione del rapporto Fe_3O_4/Fe_xC_y; dai diffrattogrammi XRD i catalizzatori con il Ce, Pr e Nd non hanno mostrato la presenza di carburo e questo potrebbe confermare l'ipotesi di Zhang. Solamente il catalizzatore con il lantanio, il cui diffrattogramma XRD ha riscontrato la presenza di Fe_3O_4 al 31% e di Fe_5C_2 al 69%, ha mostrato delle performance catalitiche migliori tra i catalizzatori impregnati con le terre rare con una selettività a CO minore e una conversione della CO_2 maggiore.
Dunque la presenza di queste vacanze in superficie inibisce la conversione della CO_2 a CO e la trasformazione del CO ad idrocarburi [64].
È stato dimostrato che utilizzando il monossido di carbonio come agente riducente al posto dell'idrogeno la conversione della CO_2, il rapporto olefine/paraffine (O/P) e il rapporto Na/Fe aumentano, mentre si ha un abbassamento della selettività a CO e della temperatura di desorbimento della CO_2 (Figura 4.52) [64].

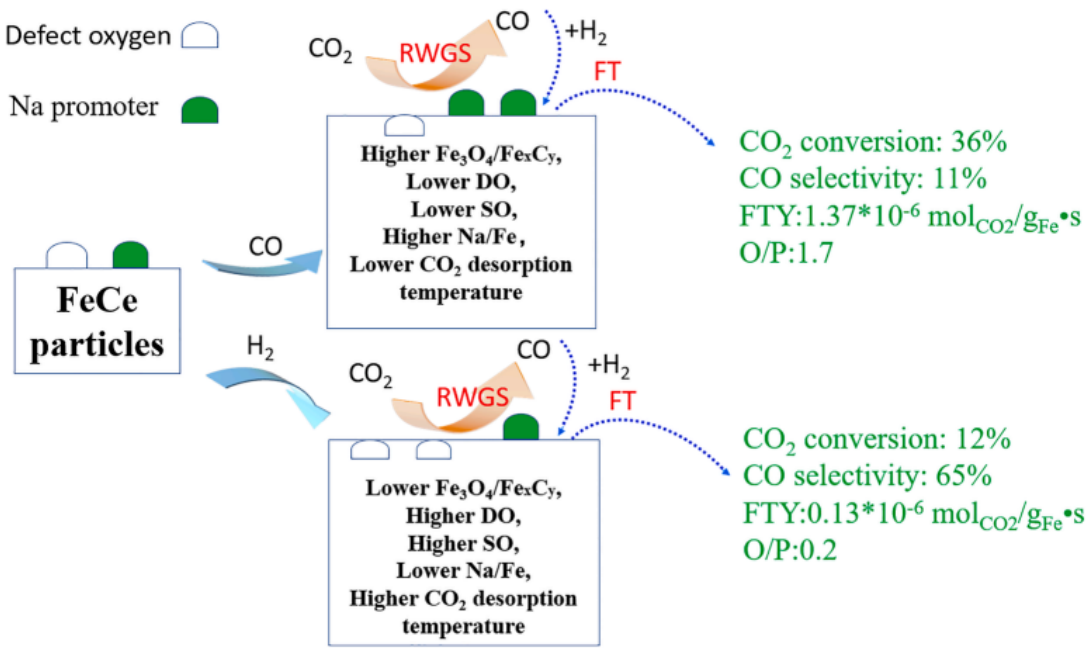

Figura 4.52: effetto dello step di riduzione sull'idrogenazione della CO_2 ad idrocarburi [64]

Una volta studiato l'effetto dell'impregnazione delle terre rare si è deciso di investigare l'effetto dell'aggiunta della zeolite al catalizzatore *1%Na-Fe_3O_4 cop*, in quanto più performante rispetto ai catalizzatori con il La, Ce, Pr e Nd.
Dalla distribuzione dei prodotti riportata in Figura 4.51 si nota come l'aggiunta della zeolite in miscela fisica aumenta la selettività ad idrocarburi liquidi e anche la selettività a paraffine rispetto alla sola fase attiva, in quanto vengono favorite le reazioni di isomerizzazione, oligomerizzazione, ciclizzazione e aromatizzazione. Dai cromatogrammi qualitativi relativi alla fase oleosa (Paragrafo 4.4.1.3) si osserva come la zeolite gerarchizzata ZG1 abbia inoltre

prodotto più composti ramificati rispetto alla zeolite commerciale HZSM-5 e questo risultato è correlabile alla maggiore dimensione dei mesopori della zeolite ZG1 sintetizzata in laboratorio. Per quanto riguarda la struttura core-shell, le performance catalitiche ottenute sono diverse rispetto a quelle della corrispettiva miscela fisica *1%Na-*Fe_3O_4 *cop*+ZG1; infatti con il catalizzatore ZF1 diminuisce la conversione dell'anidride carbonica, così come la selettività ad idrocarburi liquidi, mentre aumenta la selettività a metano. Uno dei principali problemi del core-shell potrebbe riguardare la diffusione dei reagenti verso il core, costituito dalla fase ossido-metallica; infatti le reazioni di RWGS e FTS implicano un'elevata produzione di acqua che potrebbe retro diffondere con difficoltà a causa della capacità di adsorbimento della zeolite. Ne deriva che una parte dei gas reagenti non sono più in grado di raggiungere la fase attiva a causa dell'acqua adsorbita sulla zeolite e questo spiegherebbe anche la riduzione della conversione della CO_2.
Un altro limite importante della struttura core-shell riguarderebbe il fenomeno di migrazione del sodio legato all'interazione tra il promotore della fase attiva e la struttura zeolitica, fenomeno che è stato verificato mediante il desorbimento di ammoniaca a temperatura programmata (Paragrafo 4.4.2.2) in cui è stata osservata una diminuzione dei siti acidi totali rispetto alla sola zeolite ZG2 (shell della struttura) e anche tramite analisi EDS (Paragrafo 4.2.2.6).

In conclusione le performance dei catalizzatori impregnati con le terre rare potrebbero essere migliorate ottimizzando lo step di riduzione per aumentare magari la selettività ad idrocarburi liquidi e ridurre la selettività a CO. Per quanto riguarda invece l'aggiunta delle zeoliti alla fase attiva si potrebbe continuare a lavorare per migliorare la modalità di contatto tra le due fasi, che abbiamo visto essere un parametro influenzante l'attività catalitica.

6 Bibliografia

[1] C. Panzone, R. Philippe, A. Chappaz, P. Fongarland, and A. Bengaouer, "Power-to-Liquid catalytic CO2 valorization into fuels and chemicals: Focus on the Fischer-Tropsch route," *Journal of CO2 Utilization*, vol. 38, no. September 2019. Elsevier, pp. 314–347, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.02.009.

[2] "Il cambiamento climatico: le cause, gli effetti, i rimedi." https://www.enelgreenpower.com/it/learning-hub/transizione-energetica/cambiamento-climatico-cause-conseguenze (accessed Aug. 05, 2022).

[3] X. Wang, F. Zhang, L. Li, H. Zhang, and S. Deng, "Carbon dioxide capture," *Advances in Chemical Engineering*, vol. 58. pp. 297–348, 2021, doi: 10.1016/bs.ache.2021.10.005.

[4] A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "Carbon Capture and Utilization Update," *Energy Technol.*, vol. 5, no. 6, pp. 834–849, 2017, doi: 10.1002/ente.201600747.

[5] N. Armaroli and V. Balzani, "The hydrogen issue," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 1, pp. 21–36, 2011, doi: 10.1002/cssc.201000182.

[6] M. Kayfeci, A. Keçebaş, and M. Bayat, "Hydrogen production," *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*. pp. 45–83, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5.

[7] P. Sharma, J. Sebastian, S. Ghosh, D. Creaser, and L. Olsson, "Recent advances in hydrogenation of CO2 into hydrocarbons via methanol intermediate over heterogeneous catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 5, pp. 1665–1697, 2021, doi: 10.1039/d0cy01913e.

[8] H. Yang *et al.*, "A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 20, pp. 4580–4598, 2017, doi: 10.1039/c7cy01403a.

[9] A. Kiadó and B. Vol, "CO 2 FIXATION BY HYDROGENATION OVER COPRECIPITATED," vol. 76, no. 2, pp. 265–270, 2002.

[10] W. Russel and G. Miller, "Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, pp. 2446–2454, 1950, doi: 10.1021/ja01162a025.

[11] Doner and W. Robert, "Influence of gas feed composition and pressure on the catalytic conversion of CO2 to hydrocarbons using a traditional Cobalt-based Fischer− Tropsch catalyst.," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 4190–4195, 2009, doi: https://doi.org/10.1021/ef900275m.

[12] R. E. Owen, J. P. O'Byrne, D. Mattia, P. Plucinski, S. I. Pascu, and M. D. Jones, "Cobalt catalysts for the conversion of CO2 to light hydrocarbons at atmospheric pressure," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 99, pp. 11683–11685, 2013, doi: 10.1039/c3cc46791k.

[13] M. K. Gnanamani *et al.*, "Fischer-Tropsch synthesis: Effect of pretreatment conditions of cobalt on activity and selectivity for hydrogenation of carbon dioxide," *Applied Catalysis A: General*, vol. 499. Elsevier, pp. 39–46, Jun. 25, 2015, doi: 10.1016/J.APCATA.2015.03.046.

[14] H. M. Torres Galvis *et al.*, "Effects of sodium and sulfur on catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis of lower olefins," *J. Catal.*, vol. 303, pp. 22–30, Jul. 2013, doi: 10.1016/J.JCAT.2013.03.010.

[15] N. Boreriboon, X. Jiang, C. Song, and P. Prasassarakich, "Fe-based bimetallic catalysts supported on TiO2 for selective CO2 hydrogenation to hydrocarbons," *J. CO2 Util.*, vol. 25, pp. 330–337, May 2018, doi: 10.1016/J.JCOU.2018.02.014.

[16] R. Satthawong, N. Koizumi, C. Song, and P. Prasassarakich, "Bimetallic Fe–Co catalysts

for CO2 hydrogenation to higher hydrocarbons," *J. CO2 Util.*, vol. 3–4, pp. 102–106, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.JCOU.2013.10.002.

[17] N. Meiri *et al.*, "Novel process and catalytic materials for converting CO2 and H2 containing mixtures to liquid fuels and chemicals," *Faraday Discuss.*, vol. 183, no. 0, pp. 197–215, Dec. 2015, doi: 10.1039/C5FD00039D.

[18] F. Jiang, B. Liu, S. Geng, Y. Xu, and X. Liu, "Hydrogenation of CO2 into hydrocarbons: enhanced catalytic activity over Fe-based Fischer–Tropsch catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 16, pp. 4097–4107, Aug. 2018, doi: 10.1039/C8CY00850G.

[19] T. Numpilai *et al.*, "Structure–activity relationships of Fe-Co/K-Al2O3 catalysts calcined at different temperatures for CO2 hydrogenation to light olefins," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 547, pp. 219–229, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.APCATA.2017.09.006.

[20] Y. H. Choi *et al.*, "Sodium-Containing Spinel Zinc Ferrite as a Catalyst Precursor for the Selective Synthesis of Liquid Hydrocarbon Fuels," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 23, pp. 4764–4770, Dec. 2017, doi: 10.1002/CSSC.201701437.

[21] Y. Sun, G. Yang, C. Wen, L. Zhang, and Z. Sun, "Artificial neural networks with response surface methodology for optimization of selective CO2 hydrogenation using K-promoted iron catalyst in a microchannel reactor," *J. CO2 Util.*, vol. 24, pp. 10–21, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.JCOU.2017.11.013.

[22] S. Geng, F. Jiang, Y. Xu, and X. Liu, "Iron-Based Fischer–Tropsch Synthesis for the Efficient Conversion of Carbon Dioxide into Isoparaffins," *ChemCatChem*, vol. 8, no. 7, pp. 1303–1307, Apr. 2016, doi: 10.1002/CCTC.201600058.

[23] Y. H. Choi *et al.*, "Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, pp. 605–610, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.09.072.

[24] Z. Shi *et al.*, "Effect of alkali metals on the performance of CoCu/TiO2 catalysts for CO2 hydrogenation to long-chain hydrocarbons," *Chinese J. Catal.*, vol. 39, no. 8, pp. 1294–1302, Aug. 2018, doi: 10.1016/S1872-2067(18)63086-4.

[25] J. Liu, Y. Song, X. Guo, C. Song, and X. Guo, "Recent advances in application of iron-based catalysts for COx hydrogenation to value-added hydrocarbons," *Chinese J. Catal.*, vol. 43, no. 3, pp. 731–754, 2022, doi: 10.1016/S1872-2067(21)63802-0.

[26] Y. Liu, J. F. Chen, J. Bao, and Y. Zhang, "Manganese-modified Fe3O4 microsphere catalyst with effective active phase of forming light olefins from syngas," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 6, pp. 3905–3909, Jun. 2015, doi: 10.1021/ACSCATAL.5B00492.

[27] Y. Liu, F. Lu, Y. Tang, M. Liu, F. F. Tao, and Y. Zhang, "Effects of initial crystal structure of Fe2O3 and Mn promoter on effective active phase for syngas to light olefins," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 261, p. 118219, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.APCATB.2019.118219.

[28] T. Herranz, S. Rojas, F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, and J. L. G. Fierro, "Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas," *J. Catal.*, vol. 243, no. 1, pp. 199–211, Oct. 2006, doi: 10.1016/J.JCAT.2006.07.012.

[29] E. De Smit *et al.*, "Stability and reactivity of ε-X-θ iron carbide catalyst phases in fischer-tropsch synthesis: Controlling μc," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 42, pp. 14928–14941, Oct. 2010, doi: 10.1021/JA105853Q.

[30] Z. Gholami, Z. Tišler, and V. Rubáš, "Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 63, no. 3, pp. 512–595, 2021, doi: 10.1080/01614940.2020.1762367.

[31] A. Ramirez, L. Gevers, A. Bavykina, S. Ould-Chikh, and J. Gascon, "Metal Organic Framework-Derived Iron Catalysts for the Direct Hydrogenation of CO2 to Short Chain Olefins," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 10, pp. 9174–9182, Oct. 2018, doi:

10.1021/ACSCATAL.8B02892.
[32] L. Guo *et al.*, "Directly converting carbon dioxide to linear α-olefins on bio-promoted catalysts," *Commun. Chem. 2018 11*, vol. 1, no. 1, pp. 1–8, Mar. 2018, doi: 10.1038/s42004-018-0012-4.
[33] J. Wei, J. Sun, Z. Wen, C. Fang, Q. Ge, and H. Xu, "New insights into the effect of sodium on Fe3O4- based nanocatalysts for CO2 hydrogenation to light olefins," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 13, pp. 4786–4793, 2016, doi: 10.1039/c6cy00160b.
[34] C. Leng, K. Sun, J. Li, and J. Jiang, "From Dead Pine Needles to O, N Codoped Activated Carbons by a One-Step Carbonization for High Rate Performance Supercapacitors," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 11, pp. 10474–10482, Nov. 2017, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B02481.
[35] J. Zhang, S. Lu, X. Su, S. Fan, Q. Ma, and T. Zhao, "Selective formation of light olefins from CO2 hydrogenation over Fe–Zn–K catalysts," *J. CO2 Util.*, vol. 12, pp. 95–100, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.JCOU.2015.05.004.
[36] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, pp. 3703–3727, 2011, doi: 10.1039/c1cs15008a.
[37] R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams, and H. D. Willauer, "Effects of ceria-doping on a CO2 hydrogenation iron–manganese catalyst," *Catal. Commun.*, vol. 11, no. 9, pp. 816–819, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.CATCOM.2010.02.024.
[38] H. D. Willauer, R. Ananth, M. T. Olsen, D. M. Drab, D. R. Hardy, and F. W. Williams, "Modeling and kinetic analysis of CO2 hydrogenation using a Mn and K-promoted Fe catalyst in a fixed-bed reactor," *J. CO2 Util.*, vol. 3–4, pp. 56–64, 2013, doi: 10.1016/j.jcou.2013.10.003.
[39] T. Riedel, G. Schaub, K. W. Jun, and K. W. Lee, "Kinetics of CO2 hydrogenation on a K-promoted Fe catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 5, pp. 1355–1363, 2001, doi: 10.1021/ie000084k.
[40] R. P. Ye *et al.*, "CO2 hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13638-9.
[41] C. Panzone, R. Philippe, C. Nikitine, A. Bengaouer, A. Chappaz, and P. Fongarland, "Development and Validation of a Detailed Microkinetic Model for the CO2Hydrogenation Reaction toward Hydrocarbons over an Fe-K/Al2O3Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 61, no. 13, pp. 4514–4533, 2022, doi: 10.1021/acs.iecr.1c04672.
[42] J. Wei *et al.*, "Catalytic Hydrogenation of CO2 to Isoparaffins over Fe-Based Multifunctional Catalysts," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 11, pp. 9958–9967, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02267.
[43] J. Wei *et al.*, "Directly converting CO2 into a gasoline fuel," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. May, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/ncomms15174.
[44] F. Song *et al.*, "FeMn@HZSM-5 capsule catalyst for light olefins direct synthesis via Fischer-Tropsch synthesis: Studies on depressing the CO2 formation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 300, p. 120713, 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120713.
[45] C. Wen *et al.*, "Single-Step Selective Conversion of Carbon Dioxide to Aromatics over Na-Fe3O4/Hierarchical HZSM-5 Zeolite Catalyst," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 9, pp. 11282–11289, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c02120.
[46] Y. Zhong *et al.*, "Fabrication of Magnetic Pd/MOF Hollow Nanospheres with Double-Shell Structure: Toward Highly Efficient and Recyclable Nanocatalysts for Hydrogenation Reaction," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 35, pp. 32251–32260, Sep. 2019, doi: 10.1021/ACSAMI.9B07864.
[47] R. Bardestani, G. S. Patience, and S. Kaliaguine, "Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH,

and DFT," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, no. 11, pp. 2781–2791, 2019, doi: 10.1002/cjce.23632.
[48] M. Ermrich and D. Opper, "X-RAY Poweder Diffraction for the analyst." pp. 1–91, 2011.
[49] M. A. Reiche, M. Maciejewski, and A. Baiker, "Characterization by temperature programmed reduction," *Catal. Today*, vol. 56, no. 4, pp. 347–355, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00294-1.
[50] M. Fadoni and L. Lucarelli, "Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 120 A, pp. 177–225, 1999, doi: 10.1016/s0167-2991(99)80553-9.
[51] A. Gorassini, "Spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata." pp. 133–152, 2008.
[52] C. Y. Tang and Z. Yang, "Transmission Electron Microscopy (TEM)," *Membrane Characterization*. Elsevier B.V., pp. 145–159, 2017, doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5.
[53] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)," *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.
[54] P. Brouwer, "Theory of XRF," *Almelo: PANalytical BV*. p. 59, 2010.
[55] J. M. Silva, L. C. Matos, F. D. Magalhães, M. A. Alves, and L. M. Madeira, "Coke combustion in fluidized bed: A multi-disciplinary lab experiment," *Education for Chemical Engineers*, vol. 19, pp. 13–22, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ece.2016.11.001.
[56] H. M. McNair and J. M. Miller, "Basic Gas Chromatography: Second Edition," *Basic Gas Chromatography: Second Edition*. John Wiley and Sons, pp. 1–232, Nov. 19, 2008, doi: 10.1002/9780470480106.
[57] T. Holm, "Aspects of the mechanism of the flame ionization detector," *J. Chromatogr. A*, vol. 842, no. 1–2, pp. 221–227, 1999, doi: 10.1016/S0021-9673(98)00706-7.
[58] F. Rastrello *et al.*, "Thermal conductivity detector for gas chromatography: Very wide gain range acquisition system and experimental measurements," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 62, no. 5, pp. 974–981, 2013, doi: 10.1109/TIM.2012.2236723.
[59] D. Florescu, A. M. Iordache, D. Costinel, E. Horj, R. E. Ionete, and M. Culea, "Validation procedure for assessing the total organic carbon in water samples," *Rom. Reports Phys.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 211–219, 2013.
[60] J. T. Scanlon and D. E. Willis, "Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 333–340, 1985, doi: 10.1093/chromsci/23.8.333.
[61] G. Taramino, "Idrogenazione dell'anidride carbonica a combustibili liquidi," Politecnico di Torino, 2022.
[62] D. Förtsch, K. Pabst, and E. Groß-Hardt, "The product distribution in Fischer-Tropsch synthesis: An extension of the ASF model to describe common deviations," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 138, pp. 333–346, 2015, doi: 10.1016/j.ces.2015.07.005.
[63] C. Panzone *et al.*, "Catalytic and Kinetic Study of the CO2Hydrogenation Reaction over a Fe-K/Al2O3Catalyst toward Liquid and Gaseous Hydrocarbon Production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 46, pp. 16635–16652, 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c02542.
[64] Z. Zhang *et al.*, "Effects of the reducing gas atmosphere on performance of FeCeNa catalyst for the hydrogenation of CO2 to olefins," *Chem. Eng. J.*, vol. 428, p. 131388, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131388.
[65] N. H. Chung, L. Q. Dien, T. D. Cuong, N. Van Lieu, and P. H. Hoang, "Influence of the acidity of solid catalyst HSO 3 -ZSM-5 on the hydrolysis of pretreated corncob," *RSC*

Adv., vol. 8, no. 73, pp. 41776–41781, 2018, doi: 10.1039/c8ra09190k.

7 Ringraziamenti

Ringrazio i professori Raffaele Pirone e Samir Bensaid, per avermi dato la possibilità di svolgere un lavoro di tesi sperimentale su un argomento molto interessante e per avermi guidato e supportato in una delle fasi più importanti del mio percorso accademico.
Un sentito grazie alla dottoranda Elena Corrao per il supporto costante, le dritte indispensabili e la sua complicità nella realizzazione di ogni capitolo della mia tesi e ai dottori Fabio Salomone ed Emanuele Giglio per la loro massima disponibilità e per il loro aiuto durante la fase sperimentale.
Un particolare ringraziamento va alla mia famiglia, al mio fidanzato e ai miei amici che sono sempre stati al mio fianco e non hanno mai smesso di sostenermi, condividendo con me ogni singolo traguardo raggiunto.
Infine, ringrazio me stessa per la mia perseveranza e per aver saputo affrontare tutte le sfide che mi si sono poste davanti in questi anni di studio.