

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

Catalizzatori a base di Rutenio e LDO per la Cattura e Metanazione Ciclica della CO₂

Relatori

Prof. Samir BENSaid

Prof. Raffaele PIRONE

Prof. Marco PIUMETTI

Candidato

Tommaso CANCELLIERI

Marzo 2024



**Politecnico
di Torino**

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

Catalizzatori a base di Rutenio e LDO per la Cattura e Metanazione Ciclica della CO₂

Relatori

Prof. Samir BENSAID

Prof. Raffaele PIRONE

Prof. Marco PIUMETTI

Candidato

Tommaso CANCELLIERI

Marzo 2024

Sommario

Il cambiamento climatico globale e il graduale esaurimento dei combustibili fossili rappresentano due delle sfide più urgenti che l'umanità affronta oggi. Le fonti energetiche rinnovabili, come l'energia solare, eolica e idroelettrica, emergono come soluzioni alternative e sostenibili. Tuttavia, queste presentano delle limitazioni legate alla loro intermittenza e alla dipendenza dalle condizioni climatiche. Pertanto, lo sviluppo di soluzioni avanzate per la conversione e lo stoccaggio dell'energia diventa imperativo per garantire un approvvigionamento energetico stabile. Inoltre, è sempre più preoccupante l'emissione antropica di anidride carbonica, uno dei gas serra responsabili del cambiamento climatico globale. Una delle strade che la comunità scientifica globale sta tracciando per contrastare questo scenario si basa sullo sviluppo di tecnologie catalitiche per convertire i gas serra in prodotti ad alto valore aggiunto.

La valorizzazione della CO_2 attraverso l'idrogenazione catalitica a CH_4 (Metanazione o reazione di Sabatier) è stata ampiamente studiata nell'ultimo decennio e numerosi nuovi catalizzatori sono stati sviluppati per applicazioni in questo ambito. Questo approccio offre il vantaggio di ridurre significativamente le emissioni di gas serra e, allo stesso tempo, consente di produrre una molecola utile come vettore energetico per gestire l'emissione fluttuante di energia rinnovabile. Tuttavia, anche se la reazione di metanazione della CO_2 è termodinamicamente favorita in pratiche

condizioni operative, rimane limitata cinematicamente. Tra i metalli del VII gruppo della tavola periodica, il Rutenio (Ru) viene scelto come fase attiva di riferimento per la reazione di metanazione condotta a basse/medie temperature. Modificando il tipo di supporto e di promotore, è possibile ottenere materiali con elevate performance catalitiche.

L'obiettivo di questo lavoro è stato valutare e confrontare le performance degli LDH (Layer Double Hydroxides) come precursori di catalizzatori a base di Rutenio nella reazione di metanazione della CO_2 . L'azione combinata di siti basici e siti attivi consente di catturare e allo stesso tempo convertire la CO_2 in metano attraverso un processo ciclico costituito da fasi alternate di adsorbimento e idrogenazione. Inizialmente, è stata condotta una ricerca scientifica per indagare le metodologie di sintesi, l'utilizzo di possibili promotori e le condizioni operative ideali. Successivamente, una campagna sperimentale si è concentrata sulla sintesi e sulla caratterizzazione fisico-chimica dei catalizzatori dopo ripetuti test. Sono stati sintetizzati tre nuovi tipi di catalizzatori: $\text{Ru}_d\text{-LDO}$, $\text{Ru}_i\text{-LDO}$ e infine Ru/K-LDO .

In conclusione, una prospettiva promettente per l'ottimizzazione dei catalizzatori a base di LDO e Ru riguarda l'indagine di promotori al fine di migliorare le proprietà di adsorbimento della CO_2 . Investire nella ricerca e nello sviluppo di supporti e promotori efficaci potrebbe consentire di superare le sfide attuali e potenziare ulteriormente l'efficienza e la selettività dei catalizzatori, aprendo così la strada a nuove frontiere nell'applicazione di questa tecnologia per la riduzione delle emissioni di gas serra e la valorizzazione della CO_2 .

Ringraziamenti

Un ringraziamento totale va ai miei genitori, Patrizia e Gerardo, e a mia sorella, Maria Isabel, così come ai miei nonni. È soprattutto grazie a loro se ho raggiunto questo importante traguardo. Desidero esprimere la mia gratitudine a tutte le persone meravigliose che ho avuto il piacere di conoscere in questi due anni: i miei fratelli Johnny, Davide e Luca, con i quali ho condiviso momenti indimenticabili, insieme a Jack e Ale, con i quali ho condiviso una profonda sintonia mentale. Un ringraziamento va anche al mio dottorando Andrea, a Matteo, Enrico e a tutti coloro che, pur non essendo menzionati, sono stati parte integrante del mio percorso. Infine, ma non per importanza, desidero ringraziare me stesso per aver sempre creduto in me stesso, anche nei momenti più difficili, per non aver mai abbandonato questo cammino e per aver sempre cercato di dare più di quanto ricevevo.

“Casomai non vi rivedessi buon pomeriggio, buona sera e buona notte.”

Indice

Elenco delle tabelle	x
Elenco delle figure	xI
I INTRODUZIONE	1
1 Gas serra	3
2 Tecnologie Power-to-Gas (PtG)	5
3 Chimica C1	9
4 Tecnologia CCUS	11
5 Reazione di Sabatier	15
5.1 Aspetti generali	15
5.2 Aspetti termodinamici	17
5.3 Aspetti cinetici	18
5.4 Fase attiva	19

6	Sistemi di cattura e conversione della CO₂: Materiali Bifunzionali e Layered Double Hydroxides	23
6.1	Aspetti generali	23
6.2	Layered Double Hydroxides (LDHs)	26
II	PARTE SPERIMENTALE	31
7	Piano sperimentale	33
8	Sintesi dei materiali catalitici	35
8.1	Aspetti generali	35
8.2	Catalizzatori	38
8.3	Precursori e reagenti	38
8.4	Preparazione dei campioni	39
9	Caratterizzazione chimico-fisica dei campioni sintetizzati	41
9.1	Diffrazione ai raggi X (XRD)	41
9.2	Fisisorbimento di azoto a -196 °C	43
9.3	Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)	47
9.4	H ₂ -TPR	48
9.5	CO ₂ -TPD	49
10	Test catalitici di attività	51
10.1	Aspetti generali	51
10.2	Test catalitici in dry	53
10.3	Test catalitici in wet	55

III	RISULTATI E CONCLUSIONI	57
11	Risultati	59
11.1	Caratterizzazioni chimico-fisiche	59
11.1.1	XRD	59
11.1.2	Fisisorbimento di azoto a -196 °C	61
11.1.3	H ₂ -TPR	63
11.1.4	CO ₂ -TPD	65
11.1.5	ICP-MS	67
11.2	Test catalitici	68
11.3	Conclusioni e prospettive future	73
	Bibliografia	77

Elenco delle tabelle

8.1	Campioni sintetizzati.	38
11.1	Taglia cristalliti catalizzatori non ridotti (in nanometri).	61
11.2	Taglia cristalliti catalizzatori ridotti (in nanometri).	61
11.3	Area superficiale specifica BET e caratteristiche dei pori dei catalizzatori.	62
11.4	Risultati H ₂ -TPR.	65
11.5	Proprietà basiche dei catalizzatori in condizioni dry.	67
11.6	Proprietà basiche dei catalizzatori in condizioni wet.	67
11.7	Risultati analisi ICP-MS.	68
11.8	Valori di CO ₂ adsorbita in mmol su g di catalizzatore in condizioni dry e in condizioni wet.	71
11.9	Valori di metano prodotto in mmol su g di catalizzatore in condizioni dry e in condizioni wet.	72
11.10	Resa (%) a metano in condizioni dry e in condizioni wet.	72

Elenco delle figure

2.1	Localizzazione geografica dei progetti PtG classificati a seconda del prodotto da ottenere e della loro attività/inattività. Figura tratta da [4].	6
3.1	Produzione e conversione delle differenti molecole C1. Figura tratta da [5].	10
4.1	Capacità di cattura della CO ₂ degli adsorbenti solidi al variare della temperatura. Figura tratta da [6].	13
5.1	Frazioni molari in funzione della temperatura nelle reazioni di Sabatier e r-WGS. Figura tratta da [8].	17
5.2	Conversione della CO ₂ (a) e selettività verso CH ₄ (b) in funzione della temperatura e della pressione nella reazione di Sabatier. Figura tratta da [8].	18
6.1	Processo di cattura della CO ₂ e produzione di CH ₄ in un unico reattore (simulazione di un processo industriale).Figura tratta da [12].	25
6.2	Schema del meccanismo di funzionamento dei DFM. Figura tratta da [12].	26

6.3	Struttura chimica delle idrotalciti. Figura tratta da [14].	28
8.1	Setup per la sintesi di Ru _(dep) -LDO (a) e per la sintesi di Ru _(imp) -LDO e Ru/K-LDO (b).	40
9.1	Rappresentazione delle tipologie di isoterme di fisorbimento di gas.	44
10.1	Schema setup sperimentale per lo svolgimento dei test catalitici di attività.	52
11.1	Diffratteogrammi ai raggi X per i catalizzatori calcinati (a) e ridotti (b).	60
11.2	Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N ₂ a -196 °C per i tre catalizzatori.	62
11.3	Distribuzione porosimetrica dei tre catalizzatori con il metodo BJH.	63
11.4	H ₂ -TPR dei tre catalizzatori.	64
11.5	CO ₂ -TPD eseguita sui catalizzatori in condizioni dry (a) e wet (b).	66
11.6	Test catalitici di metanazione per i tre catalizzatori in condizioni dry.	70
11.7	Test catalitici di metanazione per i tre catalizzatori in condizioni wet.	71
11.8	Resa (%) a metano in condizioni dry e in condizioni wet.	73

Parte I

INTRODUZIONE

Capitolo 1

Gas serra

È sempre più preoccupante l'emissione antropica di anidride carbonica, uno dei gas serra responsabile del cambiamento climatico globale. Il termine "gas serra" indica una vasta gamma di sostanze rilasciate quotidianamente nell'atmosfera, tra cui principalmente anidride carbonica (CO_2), metano (CH_4) e protossido di azoto (N_2O), che rappresentano rispettivamente il 72%, 18% e 9% delle emissioni globali di gas serra. La loro presenza ha giocato un ruolo fondamentale nello sviluppo della vita sul pianeta, poiché sono in grado di trattenere in modo significativo la radiazione solare infrarossa che colpisce la Terra e viene emessa dalla superficie terrestre, mantenendo così temperature ottimali per la vita. Tuttavia, concentrazioni eccessive di questi gas nell'atmosfera possono ostacolare il rilascio delle radiazioni nello spazio, causando un aumento delle temperature medie vicino alla superficie terrestre. Le emissioni di gas serra sono principalmente attribuite al settore energetico, ai processi industriali e ai trasporti. Negli ultimi decenni, la temperatura media globale è costantemente aumentata, superando di 1°C i livelli preindustriali del XIX secolo, con il rischio di superare presto la soglia di 1.5°C , secondo le stime dell'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), con conseguenze sempre più gravi per l'intera popolazione mondiale. In risposta a questa emergenza, sono state

intraprese azioni politiche e sociali significative, tra cui gli Accordi di Parigi del 2015, che pongono obiettivi ambiziosi per la lotta ai cambiamenti climatici, incluso il mantenimento dell'aumento della temperatura media globale al di sotto dei 2 °C e il limite di 1.5 °C stabilito dall'IPCC [1]. Anche l'Unione Europea ha ratificato questi accordi, con l'obiettivo di ridurre le emissioni del 55% entro il 2030 e raggiungere l'obiettivo di zero emissioni nette entro il 2050 [2]. L'Italia ha adottato misure concrete in questa direzione, con il Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza del 2021 che prevede ingenti investimenti in energia rinnovabile, idrogeno, reti e mobilità sostenibile [3].

Capitolo 2

Tecnologie Power-to-Gas (PtG)

L'energia rinnovabile sta avendo un ruolo determinante nella transizione verso un futuro energetico sostenibile. Le energie eolica, solare, idroelettrica e geotermica rappresentano una soluzione alternativa come fonte di energia sostenibile per il futuro. Tuttavia, c'è la necessità di trovare tecnologie alternative, sia perché i processi energetici sono ancora basati sull'utilizzo di combustibili fossili e gas naturale sia perché le fonti rinnovabili sono una forma di energia ad intermittenza che dipende dalle condizioni climatiche. La tecnologia PtG (*Power-to-Gas*) è un'opzione per convertire l'energia elettrica in esubero (prodotta da fonti rinnovabili) in energia chimica, immagazzinata in un gas combustibile. Utilizzando l'energia elettrica, un elettrolizzatore separa l'acqua nei suoi due componenti: da un lato l'ossigeno e dall'altro l'idrogeno. L'idrogeno può essere utilizzato direttamente o alimentato in un processo di metanazione a valle. Nonostante i suoi attuali costi elevati e le basse conversioni, la tecnologia è considerata meritevole perché è l'opzione di stoccaggio a lungo termine più efficiente in termini di costo dell'energia, assumendo che esistano impianti di produzione di energia a gas o impianti di cogenerazione per riconvertire il "green gas". La tecnologia PtG supporta anche la decarbonizzazione e la sostituzione dei vettori energetici fossili. Con l'aumento

della produzione di energia rinnovabile, lo stoccaggio a lungo termine con questa tecnologia diventerà necessario ed efficiente in termini di costi. Dal punto di vista progettuale ed economico, c'è da considerare il costo dell'elettrolizzatore e della sua potenza energetica necessaria per alimentare l'impianto di metanazione. I costi di investimento per la metanazione della CO₂ nell'applicazione PtG, vengono forniti dei valori medi di circa 800 €/kW relativi all'ingresso di potenza elettrica che alimenta l'impianto di metanazione nel 2017 e da 130 a 400 €/kW nel 2050, che rappresenta una riduzione dei costi di circa il 67%. Fino al 2030, si prevede che il costo della metanazione chimica scenderà in un range che oscillerà tra i 300 e i 500 €/kW. Entro il 2030, ci si aspetta che il mercato del metano prodotto con questa tecnologia cresca in un intervallo che oscilla tra i 4 miliardi (stima pessimistica) e 65 miliardi (miglior caso) di metri cubi annualmente.

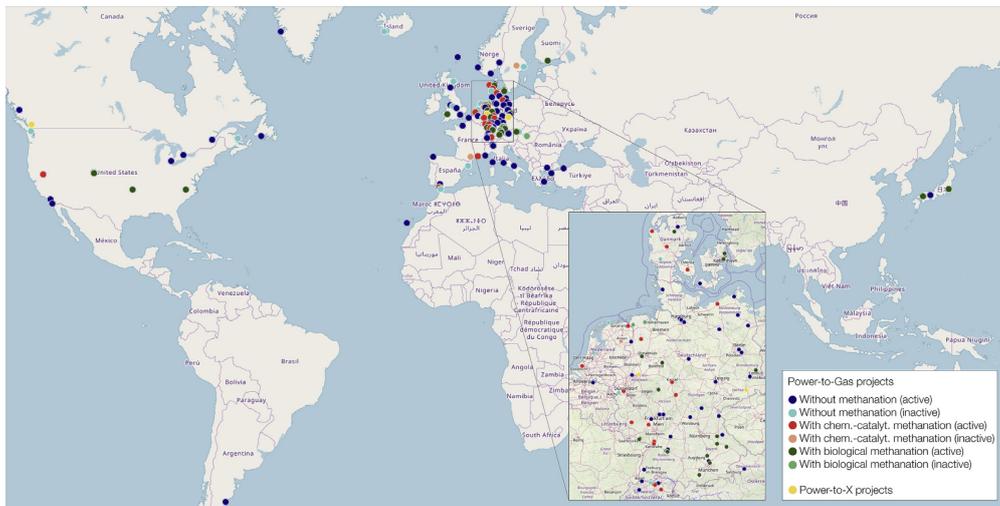


Figura 2.1: Localizzazione geografica dei progetti PtG classificati a seconda del prodotto da ottenere e della loro attività/inattività. Figura tratta da [4].

La maggior parte di questi progetti è situata nell'Europa centrale e in particolare in Germania, Danimarca e Paesi Bassi. Ciò era da aspettarsi poiché l'idea di

approcciarsi al Power-to-Gas su larga scala per la transizione energetica appartiene alla Germania. Circa il 60% di questi progetti alimenta i gas prodotti direttamente nelle reti preesistenti. Il 35% di essi alimenta idrogeno, il 65% metano. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che in tutti i paesi le restrizioni di alimentazione per l'idrogeno nelle reti preesistenti di gas sono più alte rispetto a quelle per il metano. In circa la metà dei progetti rappresentati in figura, il gas prodotto viene alimentato o è pianificato di essere alimentato nella rete del gas naturale per essere riconvertito in elettricità, calore o utilizzato come combustibile. Complessivamente, l'88% dei progetti riconverte i propri prodotti dopo l'alimentazione nella rete del gas o lo stoccaggio locale. Dopo la riconversione, la produzione di biocarburanti è l'obiettivo più comune con applicazione nel 29% di tutti i progetti. Il calore viene utilizzato solo nel circa il 10% delle centrali. L'uso dei prodotti, ad esempio nei processi industriali (4%) e l'uso dell'ossigeno (2,4%), giocano solo ruoli secondari nell'applicazione. Solo 13 progetti sono esclusivamente strutture di ricerca [4].

Capitolo 3

Chimica C1

Con la definizione di "chimica a un solo carbonio" (C1) ci si riferisce alla sintesi di una serie di importanti sostanze chimiche e combustibili da composti contenenti un atomo di carbonio, come CO, CO₂, CH₄ e CH₃OH. Le fonti principali di queste molecole C1 sono il carbone, il gas naturale, la biomassa o i rifiuti organici. Con la diminuzione delle fonti di petrolio e i problemi sempre più gravi di inquinamento ambientale, la chimica del C1 è diventata ancora più importante. Inoltre nel campo industriale ricopre un ruolo di primo piano a causa della crescente necessità di produrre carburanti e prodotti petrolchimici. Attualmente, i principali percorsi di conversione delle molecole C1 sono illustrati nella figura 2. Diversi processi rappresentativi, come la reazione Fischer-Tropsch (FTS), Water-Gas Shift (WGS) e il Methanol Steam Reforming (MSR), sono noti da svariati decenni. La conversione delle molecole C1 si basa tipicamente sul processo di catalisi, in particolare sulla catalisi eterogenea. Sono stati fatti grandi progressi nella ricerca scientifica applicata allo sviluppo di processi di conversione delle molecole C1 sulla base di importanti sistemi catalitici. Tuttavia, a causa della natura relativamente inerte di queste molecole (ad esempio, CH₄ e CO₂) o dell'elevata reattività (come nel caso di CO e CH₃OH), non esiste un principio unificato per la conversione delle molecole.

Le prospettive future si orientano verso il miglioramento della conversione delle molecole poco reattive e della selettività verso i prodotti di interesse. Inoltre, gli attuali processi di conversione di queste molecole nell'industria sono caratterizzati da un elevato consumo energetico e da processi molto complessi di reazioni multi-step e di separazione dei prodotti. Pertanto, è altamente auspicabile sviluppare nuovi ed efficienti percorsi di conversione del C1 per la produzione orientata di carburanti e prodotti chimici. Tutto ciò richiede importanti innovazioni nella progettazione dei catalizzatori e nello sviluppo dei processi di reazione.

L'alta stabilità della molecola di CO_2 ($\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -396 \text{ kJ/mol}$) porta a basse conversioni di reazione e scarsa selettività dei prodotti nell'idrogenazione della CO_2 . Sebbene si tratti di una sfida, sono stati compiuti grandi progressi nell'idrogenazione della CO_2 in prodotti C1, come ad esempio il CH_4 [5].

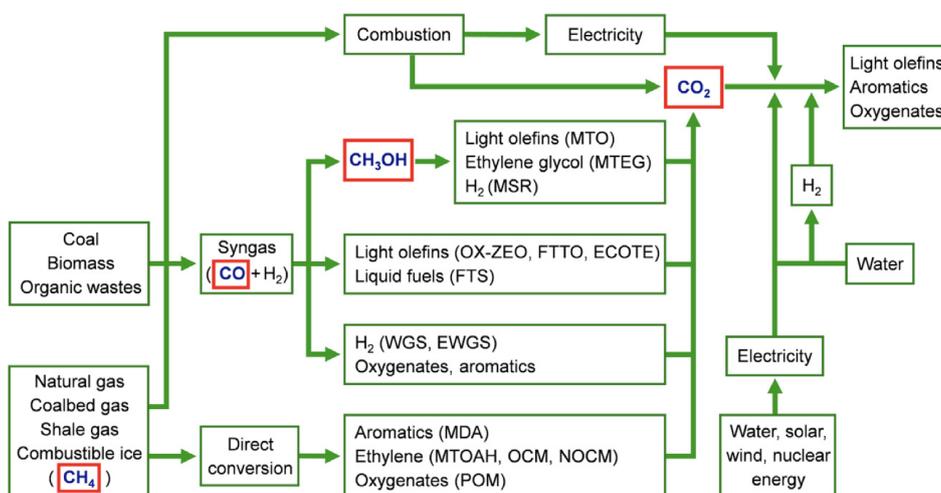


Figura 3.1: Produzione e conversione delle differenti molecole C1. Figura tratta da [5].

Capitolo 4

Tecnologia CCUS

I sistemi di cattura, stoccaggio e utilizzo della CO₂ (CCUS) tracciano una strada verso lo sviluppo di tecnologie energetiche a basse o nulle emissioni di CO₂. La separazione del CO₂ da altri gas leggeri è stata praticata per decenni. Gran parte del lavoro si è concentrato sulla separazione della CO₂ dal metano per la purificazione del gas naturale, poiché molte riserve di gas naturale contengono quantità significative di questo gas. Più di recente, il focus si è spostato sulla separazione della CO₂ dai gas di scarico associati ai processi di combustione. Esistono quattro tecniche principalmente per catturare la CO₂:

- **Distillazione criogenica:** processo di separazione dei componenti di una miscela gassosa tramite la differenza di punti di ebollizione dei singoli componenti a temperature estremamente basse. Questo metodo sfrutta il principio che, a temperature sufficientemente basse, alcuni gas scendono al di sotto del loro punto di ebollizione e condensano. Nel caso della separazione del CO₂ dagli altri gas, il processo di distillazione criogenica prevede la refrigerazione della miscela di gas a temperature molto basse, spesso inferiore a -78°C (punto di ebollizione della CO₂). A questa temperatura, il gas da separare condensa

mentre gli altri gas rimangono allo stato gassoso. Successivamente, la CO₂ liquida può essere separata dagli altri componenti della miscela. Tuttavia, la distillazione criogenica può essere un processo energeticamente intensivo e costoso, specialmente quando si tratta di separare la CO₂ da gas di scarico in grandi impianti industriali. Pertanto, sebbene sia efficace per alcune applicazioni, può non essere la soluzione ottimale per la cattura del CO₂ da flussi di gas di scarico su larga scala;

- **Purificazione tramite membrane:** per processi che coinvolgono flussi di CO₂ relativamente concentrati a pressioni elevate, come per la cattura precombustione, le membrane mostrano eccellenti risultati. Possono essere anche importanti in processi di produzione di energia innovativi progettati per facilitare la cattura della CO₂;
- **Assorbimento chimico:** solventi basici (etanolammine) o soluzioni di basi forti (NaOH, KOH) intrappolano le molecole di CO₂, a carattere acido. Questo processo è irreversibile, cambia la natura chimiche delle specie in gioco. Le etanolammine sono composti chimici appartenenti alla classe delle ammine. Per questo processo, le più utilizzate sono la MEA (*monoetanolammina*), la DEA (*dietanolammina*) e la TEA (*trietanolammina*). Queste molecole reagiscono con l'anidride carbonica formando molecole solubili in acqua. Questo sistema però comporta anche notevoli svantaggi dovuti al recupero della CO₂ catturata, al costo di rigenerazione delle etanolammine e alla gestione dei sottoprodotti indesiderati generati durante la reazione;
- **Adsorbimento fisico:** fenomeno superficiale che si basa sulle interazioni intermolecolari tra adsorbato e adsorbente. Il desorbimento è indotto da una

variazione di pressione o temperatura. Infatti è possibile rigenerare facilmente i solidi utilizzati mediante riscaldamento, sottovuoto oppure utilizzando un flusso di gas inerti per rimuovere le molecole adsorbite. Zeoliti, carboni attivi, ossidi di calcio e idrotalciti costituiscono le principali classi di adsorbenti [6].

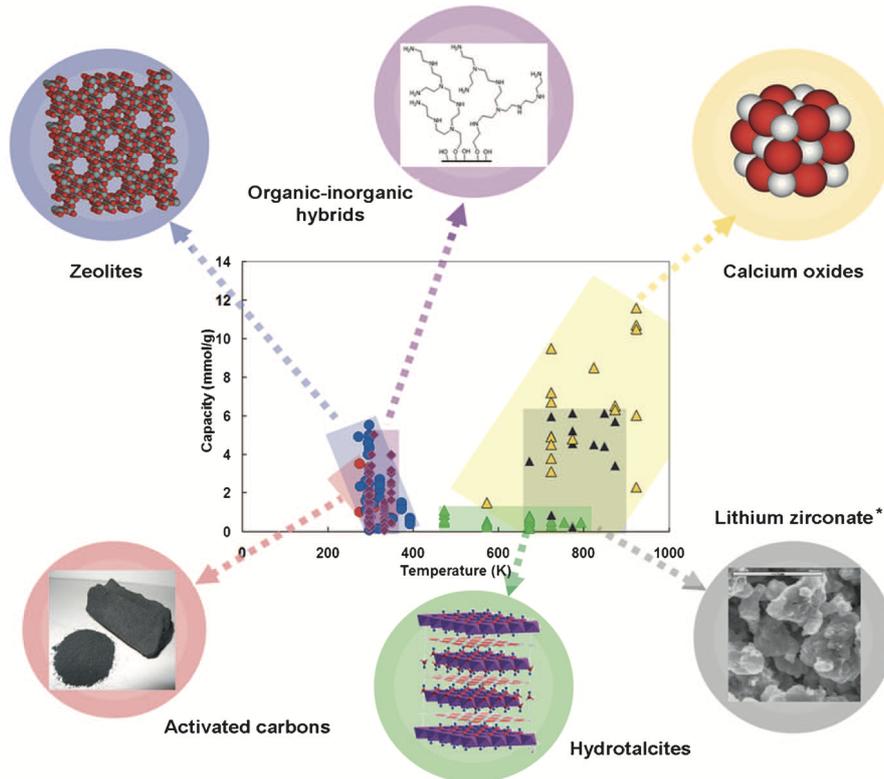


Figura 4.1: Capacità di cattura della CO₂ degli adsorbenti solidi al variare della temperatura. Figura tratta da [6].

Capitolo 5

Reazione di Sabatier

5.1 Aspetti generali

La reazione di Sabatier prende il nome dal chimico francese Paul Sabatier, vincitore del premio Nobel del 1912 per la chimica. La reazione prevede l'impiego di una mole di CO_2 e quattro moli di H_2 per ottenere come prodotti metano e acqua (5.1). Ci sono diversi percorsi per convertire la CO_2 in metano, tra cui la fotosintesi, la fotocatalisi, la riduzione elettrochimica, la conversione biologica e la metanazione catalitica.

La reazione è così caratterizzata:



La metanazione della CO_2 è una combinazione lineare della metanazione del CO e della reazione di reverse water-gas shift (equazione 5.2). Tuttavia, la conversione della CO_2 è inibita se la concentrazione di CO supera una certa soglia.



Ci sono diversi vantaggi associati alla produzione di metano tramite la reazione di Sabatier:

- **Utilizzo di gas di scarto:** punto cruciale, in quanto la reazione di Sabatier può utilizzare l'anidride carbonica come materia prima. Ciò significa che può contribuire alla riduzione delle emissioni di anidride carbonica nell'atmosfera, riducendo l'impatto ambientale;
- **Produzione di metano sintetico:** il metano prodotto può essere utilizzato come fonte di energia o come materiale di base per la produzione di altri composti chimici. Il metano è un combustibile utile e versatile, utilizzato in molte applicazioni tra cui produzione di energia, riscaldamento, trasporto e produzione di prodotti chimici;
- **Stoccaggio di energia:** il metano è facilmente stoccabile e trasportabile tramite le reti di gas naturale preesistenti. Ciò lo rende un'opzione interessante per lo stoccaggio, consentendo di immagazzinare l'energia prodotta da fonti rinnovabili quando è disponibile in eccesso e di utilizzarla quando c'è una domanda elevata ma una produzione ridotta;
- **Riduzione della dipendenza dai combustibili fossili:** utilizzando l'anidride carbonica come materia prima per la produzione di metano, si potrebbe ridurre la dipendenza dai combustibili fossili tradizionali per la produzione di metano. Questo potrebbe contribuire a una transizione verso fonti energetiche più sostenibili e ridurre l'impatto ambientale associato all'estrazione e alla combustione dei combustibili fossili.

5.2 Aspetti termodinamici

L'equilibrio della reazione di Sabatier è influenzato dalla pressione e dalla temperatura. E' una reazione spontanea a temperatura ambiente ($\Delta G^\circ_{298K} = -113.5 \text{ kJ/mol}$), quindi favorita dalla termodinamica. E' fortemente esotermica e caratterizzata da una riduzione del numero di moli; per questo motivo è termodinamicamente favorita ad alte pressioni. La produzione di metano e acqua è favorita a temperature relativamente basse (200-250°C). Le elevate temperature limitano la formazione di metano: oltre i 450°C si ha la formazione del sottoprodotto CO, a causa della reazione di r-WGS. Nel frattempo, la CO_2 e l' H_2 non reagito aumentano, insieme a una diminuzione del CH_4 prodotto, come mostrato nella Figura 5.1 [7].

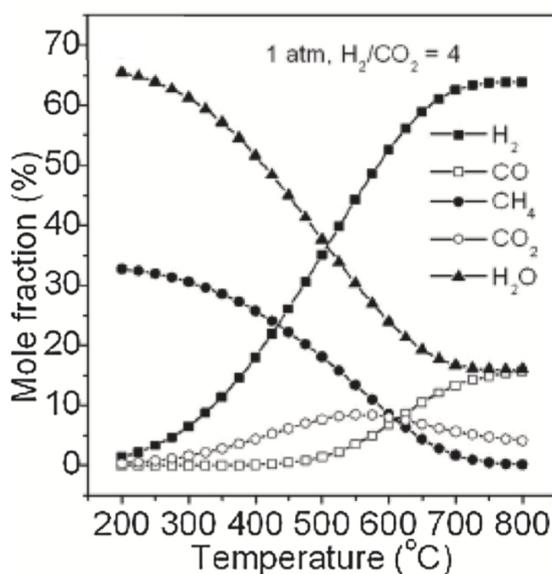


Figura 5.1: Frazioni molari in funzione della temperatura nelle reazioni di Sabatier e r-WGS. Figura tratta da [8].

L'aumento della pressione e un rapporto H_2/CO_2 più elevato portano ad una maggiore conversione della CO_2 e ad una maggiore selettività verso CH_4 . L'aggiunta

di acqua al feed gassoso ha un leggero effetto negativo sulla conversione di CO_2 e sulla selettività di CH_4 , ma non significativo. È interessante notare anche che a basse temperature (inferiori a 300°C) aumentare la pressione oltre 10 bar ha uno scarso effetto sulla conversione e sulla selettività, come si può vedere nella figura 5.2(a) e 5.2(b) [7].

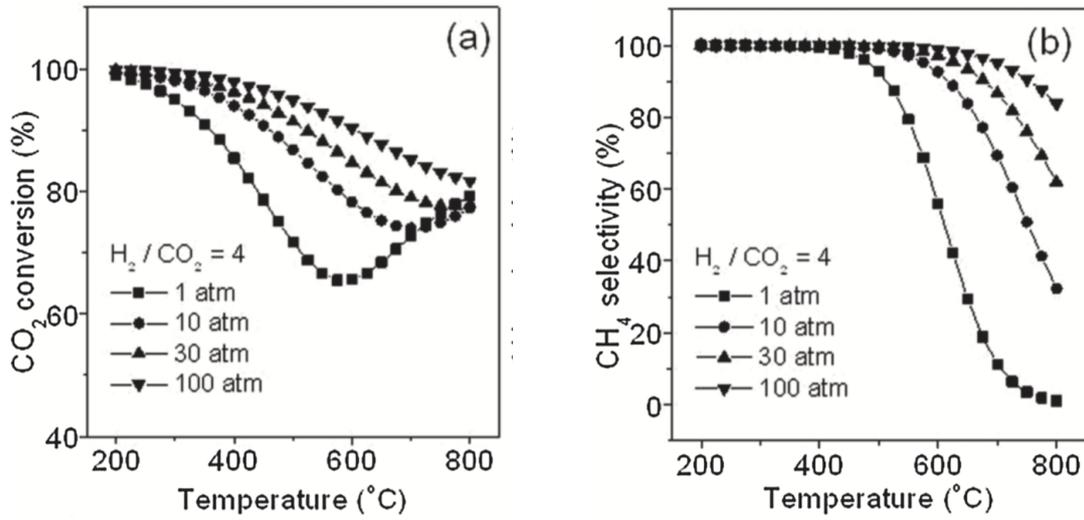


Figura 5.2: Conversione della CO_2 (a) e selettività verso CH_4 (b) in funzione della temperatura e della pressione nella reazione di Sabatier. Figura tratta da [8].

5.3 Aspetti cinetici

Quando il catalizzatore, su cui si è adsorbita la CO_2 precedentemente, entra in contatto con l'idrogeno in un esperimento di reazione a temperatura programmata, si forma acqua già a temperatura ambiente. La CO_2 si dissocia in CO e O sulla superficie a temperature elevate, mentre quest'ultimo reagisce con H_2 a temperatura ambiente. La cinetica di reazione per quanto riguarda la produzione di CH_4 è del primo ordine in funzione dell'occupazione dei siti attivi da parte del monossido di carbonio durante l'idrogenazione di CO_2 . Il lento adsorbimento della CO_2

rispetto al CO spiega l'effetto inibitorio del CO sull'idrogenazione della CO₂ [8]. Quindi, la CO₂ che si chemisorbe sui siti attivi della superficie del catalizzatore si dissocia in CO e O. Lo step successivo è l'idrogenazione della CO adsorbita. L'adsorbimento di CO₂ avviene preferibilmente sull'interfaccia metallo-supporto, mentre la dissociazione di CO₂ avviene sulla superficie del metallo attivo. La conversione di CO₂ può essere migliorata da un materiale di supporto che favorisce un'elevata cattura di CO₂ o da promotori sulla superficie del catalizzatore, che migliorano la conversione di CO (ad es. La, K, Na, V). I Rate Determining Steps nella metanazione sono la dissociazione del CO adsorbito e la reazione di idrogenazione del carbonio superficiale a seconda delle condizioni di reazione. Le reazioni di idrogenazione successive delle specie CH_i ($1 \leq i \leq 3$) sono più veloci della prima formazione di un legame C-H. Purtroppo, non è chiaro quale delle due fasi suggerite sia determinante in certe condizioni. La dissociazione del CO potrebbe essere lo step determinante della reazione a T < 300°C, mentre l'idrogenazione del C potrebbe diventare la fase determinante della reazione a temperature più elevate secondo Weatherbee e Bartholomew [9]. Questa assunzione contraddice i risultati di Klose et al. [10] che hanno escluso la dissociazione del gruppo CO come rate determining step tra 270 e 400 °C. Un meccanismo di idrogenazione che coinvolge reazioni superficiali di Eley-Rideal è ipotizzato specialmente in condizioni di impianti di metanazione commerciale (alte pressioni parziali di H₂ e CO).

5.4 Fase attiva

La reazione di metanazione richiede un opportuno catalizzatore per procedere a velocità di interesse industriale. I materiali utilizzati come fase attiva sono i metalli di transizione del gruppo VIII B della tavola periodica: Ferro (Fe), Cobalto (Co),

Nichel (Ni), Rutenio (Ru), Rodio (Rh), Osmio (Os), iridio (Ir) e Palladio (Pd). La scelta è determinata dalla configurazione elettronica di questi metalli: gli orbitali d del terzo livello energetico non essendo, possono "ospitare" fino ad un massimo di 10 elettroni.

Anche Rame (Cu), Argento (Ag) ed Oro (Au) sono ottimi, facenti parte del gruppo 11 della tavola periodica (nella nomenclatura precedente questo gruppo era denominato 1B). Questi metalli sfruttano esclusivamente gli orbitali s del quarto livello energetico che possono ospitare un solo elettrone. Rutenio e Nichel sono i metalli di riferimento per promuovere la reazione di metanazione.

Attività: Ru>Fe>Ni>Co>Rh>Pd>Pt>Ir

Selettività: Pd>Pt>Ir>Ni>Rh>Co>Fe>Ru

Il Rutenio è il metallo più attivo per la metanazione della CO₂. Ha un costo all'incirca 120 volte più alto del Nichel. Nonostante il costo per grammo, il Rutenio è il catalizzatore preferito soprattutto a basse temperature. Nel suo stato ridotto è altamente efficace per la dissociazione dell'idrogeno, il quale reagisce ulteriormente con la CO₂ adsorbita sulla superficie del catalizzatore. Tuttavia, la conversione della CO₂ e la resa di CH₄ sui catalizzatori a base di Rutenio dipendono largamente dalla quantità di carico metallico, dalle dimensioni e dalla dispersione delle particelle metalliche, dalla natura del materiale di supporto e dall'interazione tra le specie metalliche attive e il supporto.

Il Nichel è il metallo più selettivo per la reazione di metanazione catalitica. Inoltre, ha un costo ridotto ed è facilmente disponibile. Tuttavia, i catalizzatori a base di Nichel sono attivi a temperature più elevate rispetto ai catalizzatori a base di metalli nobili. A temperatura elevata (combinata alla natura esotermica della

reazione di metanazione), le particelle di Nichel sono anche soggette a fenomeni di agglomerazione e alla sinterizzazione, portando alla disattivazione del catalizzatore e alla perdita di attività catalitica [11].

Capitolo 6

Sistemi di cattura e conversione della CO₂: Materiali Bifunzionali e Layered Double Hydroxides

6.1 Aspetti generali

Partendo dalle sfide industriali e ambientali sopra introdotte, questo lavoro di tesi ha come scopo lo sviluppo di materiali che catturano e convertono la CO₂ a metano attraverso un processo termocatalitico. Lo sviluppo di un catalizzatore ottimale permetterebbe di limitare le emissioni di CO₂ e, allo stesso tempo, convertire una molecola di scarto in un vettore energetico che offre una valida alternativa alle fonti di energia rinnovabili. La maggior parte dei processi industriali emette effluenti gassosi caratterizzati da CO₂ insieme a una complessa miscela di altri componenti derivanti dalla combustione (come H₂O, N₂, O₂ non reagito, polveri, ossidi di zolfo e azoto). In tali condizioni, i catalizzatori per l'idrogenazione della CO₂ si disattiveranno rapidamente. La cattura della CO₂ e la produzione di metano possono avvenire pensando a tre tipi di configurazioni:

- **Unità separate per l'adsorbimento della CO₂ e per la sua metanazione:** in una prima fase avviene l'adsorbimento della CO₂. Dopodiché, variando le condizioni operative (ad esempio, innalzando la temperatura), avviene il desorbimento della CO₂ catturata. Infine, viene miscelata con H₂, pressurizzata e mandata in un'altra unità in cui avverrà la reazione di metanazione utilizzando Nichel o Rutenio¹. Il vantaggio di questa configurazione è l'ampia variabilità di condizioni operative;
- **Adsorbimento e metanazione in un'unica unità:** in una seconda configurazione, sia la cattura che la metanazione vengono eseguite nello stesso dispositivo fisico usando due solidi distinti: un adsorbente e un catalizzatore di metanazione. Questi due solidi possono essere mescolati per formare un unico letto fisso oppure separati per creare letti fissi distinti all'interno dello stesso reattore. Lo stream di gas passa attraverso l'intero sistema, entrando in contatto sia con l'adsorbente che con il catalizzatore. Il sistema opera in maniera ambivalente: in modalità di adsorbimento, rilascia effluenti privi di CO₂, mentre in modalità di metanazione rilascia un gas ricco di CH₄. Il passaggio tra le due modalità avviene modificando le condizioni operative o l'iniezione di un carrier. Il vantaggio di questa configurazione è il costo inferiore poiché richiede un solo reattore per entrambe le funzioni;
- **Materiali bifunzionali:** un'unica unità è in grado di adempiere ad una duplice funzione di adsorbimento della CO₂ (grazie alla presenza di siti basici) e riduzione (grazie a siti attivi metallici). Il solido viene impaccato all'interno

¹Processo di metanazione classica

di un reattore a letto fisso. Questi materiali operano in condizioni cicliche, variando le condizioni operative ad intervalli regolari in modo da switchare tra le due fasi.

Non c'è necessità di una rigenerazione termica del catalizzatore. L'intero processo viene condotto in condizioni isoterme: la natura esotermica della reazione di metanazione fornisce l'energia necessaria al desorbimento della CO_2 dai siti basici [12].

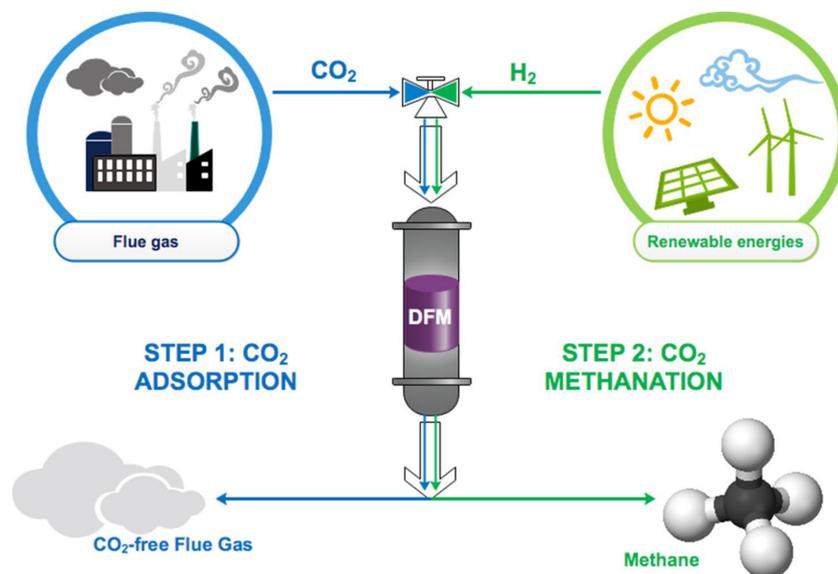


Figura 6.1: Processo di cattura della CO_2 e produzione di CH_4 in un unico reattore (simulazione di un processo industriale). Figura tratta da [12].

Nel dettaglio (figura 6.2), si può vedere come l'adsorbente è progressivamente saturato con la CO_2 (fase di adsorbimento). In queste condizioni, le nanoparticelle di metallo subiscono un'ossidazione parziale dovuta alla presenza di ossigeno.

Successivamente viene alimentato H_2 (fase di metanazione). Le nanoparticelle del metallo vengono ridotte, ritornando alla forma metallica e attivandosi per la

reazione di metanazione. Le molecole di CO₂ adsorbite sul catalizzatore abbandonano la superficie o si spostano verso le nanoparticelle metalliche e vengono idrogenate a metano. Questi passaggi vengono ripetuti ciclicamente.²

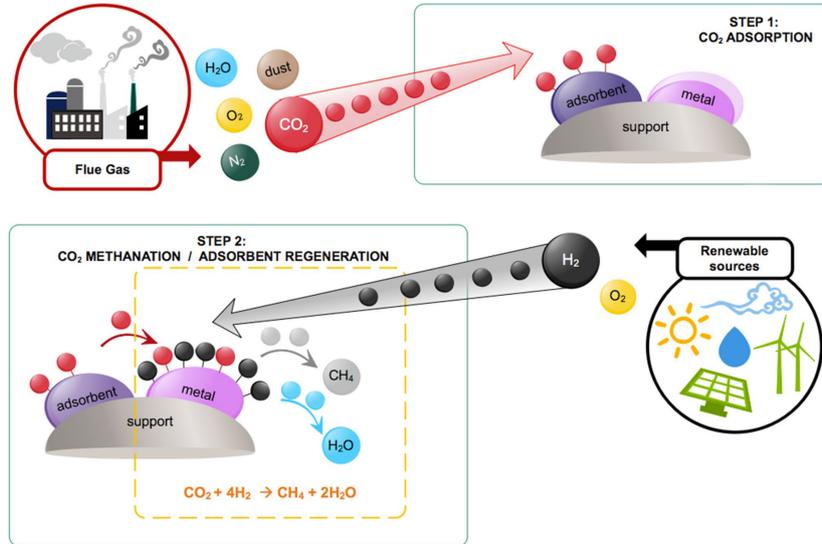
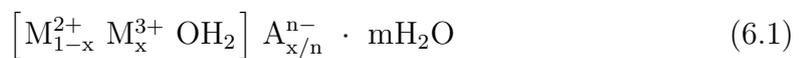


Figura 6.2: Schema del meccanismo di funzionamento dei DFM. Figura tratta da [12].

6.2 Layered Double Hydroxides (LDHs)

Gli idrossidi stratificati, noti anche come "idrotalciti", appartengono ad una classe di argille anioniche rappresentate dalla formula generale:

La reazione è così caratterizzata:



dove $M^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$, $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$ e

²Processo di "metanazione ciclica"

$A^{n-} = \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-$, con x tipicamente nell'intervallo tra 0.17 e 0.33. Questa struttura è composta da strati simili a brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), nei quali i cationi trivalenti sostituiscono parzialmente i cationi divalenti situati al centro delle strutture ottaedriche caratterizzate da gruppi ossidrili. A^{n-} rappresenta l'anione interstrato che compensa la carica positiva degli strati. In questo modo, la struttura risulta elettricamente neutra.

Come supporto catalitico, LDH offre:

- gruppi OH- coordinati in una struttura esagonale con cationi divalenti e trivalenti, che possono facilitare l'adsorbimento e l'attivazione della CO_2 ;
- struttura elettronica modulabile (o basicità) della superficie degli ossidi doppi stratificati (LDO) prodotti dalla calcinazione degli LDH;
- dispersione del metallo promossa da difetti della struttura [13].

La capacità di adsorbimento della CO_2 è uno dei principali fattori utilizzati per valutare le prestazioni di questi materiali. In generale, le capacità di cattura della CO_2 degli idrotalciti sono leggermente inferiori rispetto a quelle di altri adsorbenti (tipicamente $< 1.0 \text{ mmol g}^{-1}$), anche se sono state osservate alcune deviazioni da questo valore in relazione alla variazione dei costituenti della struttura. Esisterebbe una composizione ottimale in cui il rapporto tra cationi divalenti (Mg^{2+}) e trivalenti (Al^{3+}) è di 1:1, per cui si avrebbe una quantità massima di CO_2 adsorbita. La presenza di alluminio all'interno della struttura è favorevole per l'adsorbimento di CO_2 grazie ad un aumento della carica della struttura, ma anche sfavorevole poiché causerebbe una diminuzione della distanza tra i layer. Le capacità di adsorbimento variano da circa 0,2 a 0,5 mmol g^{-1} a 573 K e 1 bar se il tipo di

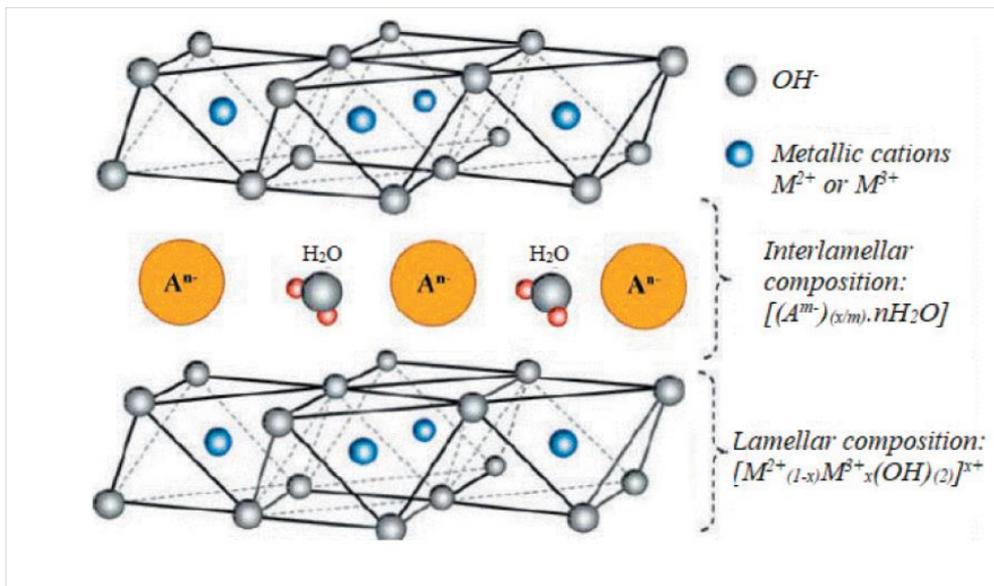


Figura 6.3: Struttura chimica delle idrotalciti. Figura tratta da [14].

anione è stato cambiato da OH⁻ a CO₃²⁻, principalmente a causa della maggiore distanza interstrato e della maggiore carica dello strato nelle idrotalciti.

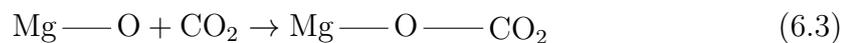
La presenza di molecole di H₂O, sia nel gas di alimentazione che all'interno del materiale, è influente in maniera favorevole sulle capacità di adsorbimento della CO₂. L'effetto del vapore acqueo osservato è correlato all'ulteriore attivazione dei siti di adsorbimento ad alte temperature (673 K), possibilmente mantenendo la concentrazione di idrossili e/o prevenendo l'avvelenamento del sito sulla superficie dell'idrotalcite.

La formazione di bicarbonati può migliorare l'adsorbimento di CO₂:



dove M indica piccole quantità di specie di sodio o potassio presenti nelle idrotalciti. A temperature elevate, le idrotalciti aumentano la loro capacità di

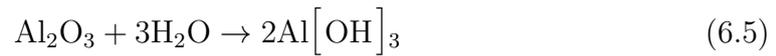
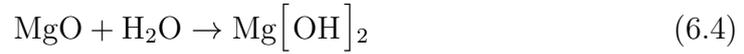
adsorbimento perché perdendo molecole di H₂O, si generano gruppi idrossidi. Man mano che la temperatura aumenta, il campione di idrotalcite è soggetto a quattro diverse fasi di evoluzione strutturale nella seguente sequenza: **disidratazione**, **decarbonatazione**, **deidrossilazione** e di nuovo **decarbonatazione**. Nella fase iniziale di disidratazione, riscaldando a 473 K, la maggior parte delle molecole di H₂O legate debolmente nello spazio interstrato sono rimosse. Nella fase successiva, tra 473 e 673 K, avviene una decarbonatazione mediante la perdita degli anioni carbonati di compensazione della carica originariamente presenti nello spazio interstrato. Successivamente, nell'intervallo di temperatura da 673 a 873 K, si verifica la perdita dei gruppi idrossili superficiali e infine, sopra una temperatura di 873 K, le idrotalciti vengono ulteriormente decomposte in una soluzione solida di MgO e Al₂O₃. In questo modo la struttura delle idrotalciti si trasforma in una struttura tridimensionale amorfa, in cui è avvenuta l'eliminazione delle molecole di H₂O e la decomposizione degli anioni CO₃²⁻ che erano presenti tra gli strati della struttura [15]. Nonostante una considerevole quantità di carbonato rimanga nella struttura, ciò contribuisce a una superficie relativamente ampia e all'esposizione di siti basici sufficienti sulla superficie. Tali siti basici favoriscono l'assorbimento reversibile di CO₂ secondo il seguente processo:



Questi risultati forniscono una solida evidenza del potenziale di adsorbimento della CO₂ da parte degli ossidi misti (LDO) nei sistemi di trattamento dei gas di scarico, particolarmente a temperature prossime ai 200 °C e superiori. L'adsorbimento di CO₂ da parte degli LDO è un tipo di interazione che non è debole come quella

delle zeoliti, ma non è nemmeno forte come quella degli ossidi di metalli alcalini.

L'adsorbimento di H₂O da parte degli LDO può essere attribuito alle reazioni che avvengono mediante la produzione di idrossidi:



In presenza di CO₂, ci si aspetta che si formino i rispettivi bicarbonati, e questo potrebbe essere la ragione del guadagno di peso aggiuntivo in presenza di acqua.

Parte II

PARTE SPERIMENTALE

Capitolo 7

Piano sperimentale

Il lavoro si caratterizza di più fasi:

- Sintesi di catalizzatori bifunzionali a base di Rutenio e LDO per la cattura di CO₂ e produzione di metano;
- Caratterizzazione chimico-fisica dei campioni sintetizzati;
- Test di adsorbimento della CO₂ in reattore;
- Test di attività catalitica in reattore;
- Caratterizzazione chimico-fisica dei campioni testati.

Capitolo 8

Sintesi dei materiali catalitici

8.1 Aspetti generali

L'obiettivo è quello di favorire una maggiore dispersione della fase attiva sul supporto in modo da aumentare quanto più possibile l'attività del catalizzatore e ridurre la sinterizzazione. Le tecniche di sintesi più utilizzate sono quelle appartenenti alla "Wet Chemistry" in cui si cerca di ancorare i complessi di fase attiva sui supporti attraverso una reazione chimica evitando la loro aggregazione durante i successivi processi di trattamento. I materiali precursori già contengono specie di fase attiva. Una forte interazione metallo-supporto è fondamentale per prevenire l'aggregazione degli atomi di metallo che compongono la fase attiva. In pratica, è possibile produrre facilmente catalizzatori supportati riducendo al minimo il carico metallico. L'approccio più comune della Wet Chemistry per la preparazione di catalizzatori supportati con elevata dispersione metallica richiede una combinazione di processi sequenziali:

- introduzione del precursore metallico sul supporto;
- essiccazione e calcinazione che hanno l'obiettivo di preparare il catalizzatore per l'uso rimuovendo l'umidità residua e altri composti volatili, nonché di

attivare i componenti del catalizzatore attraverso processi di riscaldamento controllato. La fase di essiccazione serve a eliminare l'acqua o altri solventi presenti nel catalizzatore, mentre la calcinazione comporta l'esposizione del catalizzatore ad alte temperature, che può provocare la decomposizione termica dei precursori del catalizzatore e l'ossidazione dei componenti organici;

- riduzione o attivazione.

Le tecniche di introduzione del precursore metallico sul supporto investigate e messe in pratica in questa prima parte di sperimentazione sono la tecnica di **deposizione della fase attiva per impregnazione** e la tecnica di **deposizione per precipitazione**.

L'impregnazione può essere di due tipi:

- **Dry/incipient wetness**: non spreca reagenti costosi, conoscendo a priori la porosità del supporto e la concentrazione di fase attiva nella soluzione contenente il precursore. In questo processo, il supporto solido viene esposto a una soluzione contenente il precursore metallico. La quantità di soluzione deve essere controllata accuratamente in modo che sia appena sufficiente per umettare uniformemente la superficie del supporto senza generare liquido in eccesso. Il supporto deve quindi essere essiccato per rimuovere qualsiasi solvente residuo, lasciando il precursore metallico depositato uniformemente sulla sua superficie. Questo metodo è chiamato "dry/incipient wetness" perché il supporto rimane principalmente asciutto durante il processo;
- **Wet/soaking**: semplice da realizzare, è un approccio utilizzato per caricare un supporto con un precursore metallico attraverso l'immersione del supporto

in una soluzione contenente il precursore. In questo processo, il supporto solido viene completamente immerso nella soluzione impregnante per un periodo di tempo specificato. Durante questo periodo, il precursore metallico viene adsorbito sulla superficie del supporto. Tutto ciò avviene grazie ad una fase di essiccazione per rimuovere il solvente residuo. Questo metodo richiede una maggiore attenzione al fine di ottenere una distribuzione uniforme del carico metallico (non si conosce la quantità precisa di fase attiva che si ancora al supporto). Quando sospesi in una soluzione acquosa, molti supporti ossidi si polarizzano e portano una carica superficiale, che è controllata dal pH della soluzione. In una soluzione acida, il sito superficiale di adsorbimento (MOH) è carico positivamente e coperto da anioni, mentre in una soluzione basica, il sito superficiale di adsorbimento (MOH) è carico negativamente e coperto da cationi. Secondo il modello di adsorbimento di Brunelle, i parametri chiave che controllano la dispersione del metallo includono il tipo e la concentrazione del precursore metallico, il pH della soluzione acquosa e il tipo di supporto e i suoi gruppi funzionali superficiali. I successivi processi di calcinazione appropriati possono essere utilizzati per disperdere ulteriormente le specie metalliche.

La tecnica di deposizione per precipitazione prevede la precipitazione di un idrossido o un carbonato metallico sui supporti tramite la reazione di una base (reagente precipitante) con complessi di sali metallici (precursore). Una critica è la formazione di piccoli cluster di metallo (idrossido) o nanoparticelle nella fase liquida prima che i complessi di ioni metallici possano essere adsorbiti sui supporti [16].

Successivamente, il materiale risultante viene solitamente essiccato e calcinato per rimuovere eventuali residui di solvente e trasformare la fase precipitata in una forma più stabile e attiva.

8.2 Catalizzatori

I campioni preparati sono riportati nella tabella 8.1:

Rutenio wt.% teorico	Potassio wt.% teorico	Supporto	Metodo di preparazione	Nome
1.95	/	LDO	precipitazione deposizione	Ru _d -LDO
1.95	/	LDO	impregnazione wet	Ru _i -LDO
1.95	2	LDO	impregnazione wet	Ru/K-LDO

Tabella 8.1: Campioni sintetizzati.

8.3 Precursori e reagenti

Per il supporto LDO, è stato utilizzato come precursore *Hydrotalcite, synthetic* in polvere, prodotto da Sigma Aldrich.

Per il campione Ru_(dep)-LDO, è stato utilizzato *cloruro di Rutenio* RuCl₃ · 3H₂O (99.9%, Pressure Chemical) e *Urea*.

Per il campione Ru_(imp)-LDO, è stata utilizzata una soluzione di *nitrosyl nitrato di Rutenio (III)* Ru(NO)(NO₃)_x(OH)_y, x+y = 3, con contenuto di metallo pari a 1.5%, prodotto da Sigma Aldrich.

Per il campione Ru/K-LDO, è stata utilizzata una soluzione di *nitrosyl nitrato di Rutenio (III)* Ru(NO)(NO₃)_x(OH)_y, x+y = 3, con contenuto di metallo pari a

1.5%, prodotto da Sigma Aldrich e *carbonato di Potassio* (K_2CO_3), prodotto da Sigma Aldrich.

Infine, è stata impiegata acqua Milli-Q ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) per la preparazione delle soluzioni.

8.4 Preparazione dei campioni

L'idrotalcite viene convertita in LDO mediante calcinazione a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa di $2^\circ\text{C}/\text{min}$ per un tempo di 4 ore.

Per poter sintetizzare il campione $\text{Ru}_{(\text{dep})}$ -LDO, ci si è attenuti alla letteratura [17] utilizzando il metodo di deposizione per precipitazione con urea (DPU). 1 g di LDO è stato aggiunto a 37 mL di soluzione acquosa di RuCl_3 ($5.22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) e urea (0.521 M). Poi la sospensione è stata riscaldata a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ con olio siliconico e mantenuta sotto agitazione per 2 ore al buio. Infine, è stata centrifugata, lavata con acqua e centrifugata ancora per quattro volte. Infine la sospensione è stata messa ad essiccare in forno a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Gli altri due campioni sono stati preparati con un comune metodo di deposizione per impregnazione. Per $\text{Ru}_{(\text{imp})}$ -LDO, 3.824 mL di nitrosyl nitrato di Rutenio sono stati usati per impregnare 1 g di LDO. Per Ru/K -LDO, sono stati utilizzati una soluzione acquosa di K_2CO_3 (0.025 M) e 3.824 mL di nitrosyl nitrato di Rutenio per impregnare 1 g di LDO.

Infine i due campioni vengono messi in stufa per un processo di essiccazione a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ per una notte.

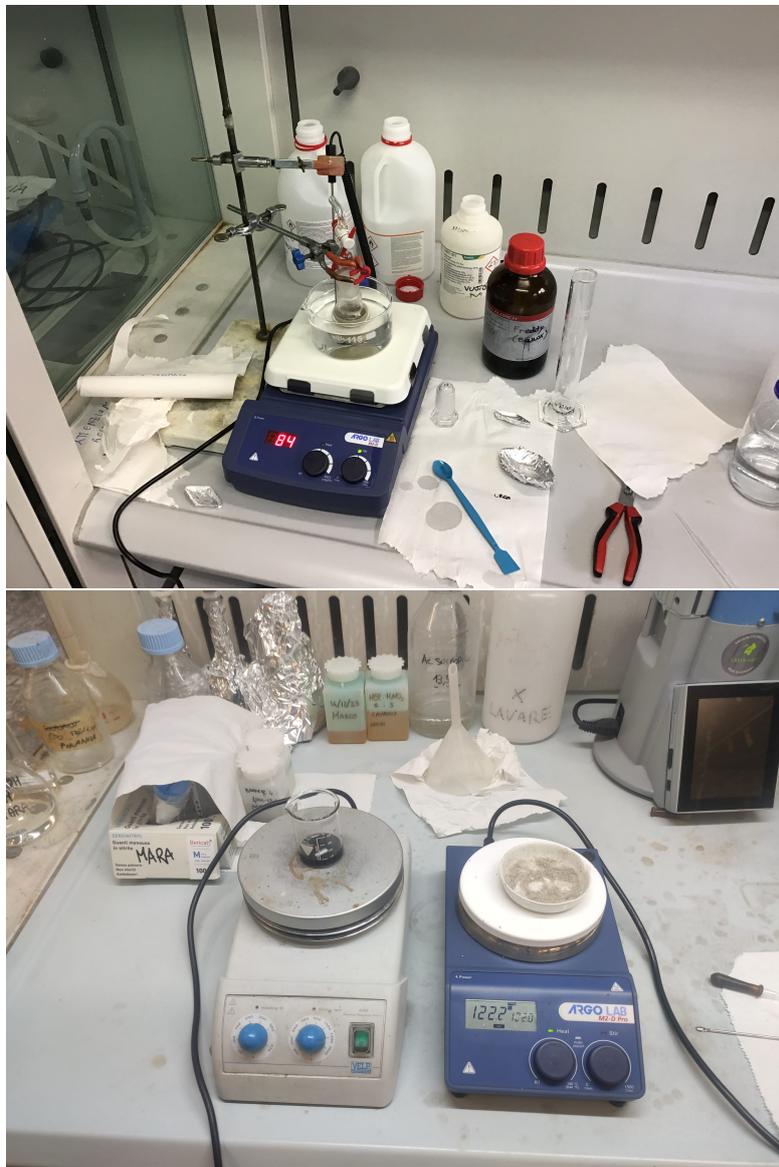


Figura 8.1: Setup per la sintesi di $\text{Ru}_{(\text{dep})}$ -LDO (a) e per la sintesi di $\text{Ru}_{(\text{imp})}$ -LDO e Ru/K -LDO (b).

Capitolo 9

Caratterizzazione chimico-fisica dei campioni sintetizzati

Sono state effettuate misure di XRD, fisisorbimento ad azoto, XPS, ICP-MS e test in temperatura programmata: CO₂-TPD e H₂-TPR sui campioni sintetizzati.

9.1 Diffrazione ai raggi X (XRD)

La tecnica della diffrazione a raggi X costituisce una tecnica analitica che trova impiego nella determinazione qualitativa e quantitativa delle fasi cristalline presenti in campioni solidi e polveri. Attraverso questa tecnica è possibile determinare forma, dimensioni e caratteristiche della cella elementare che caratterizza la struttura, nonché la microstruttura delle fasi cristalline presenti. Questo avviene poiché, quando un atomo viene colpito da una radiazione X, inizia a oscillare, comportandosi come una fonte di onde sferiche con intensità proporzionale al numero dei suoi elettroni. Le onde diffuse provocano interferenze, costruttive o distruttive, dando origine al fenomeno della diffrazione. Il principio di funzionamento di un diffrattometro a raggi X si basa sulla riflessione o diffrazione di Bragg, dove la diffrazione da parte di un cristallo è selettiva in base alle distanze interatomiche tra i piani cristallini.

Quando la differenza di percorso ottico tra il raggio incidente e quello riflesso è un multiplo intero della lunghezza d'onda, si verifica un'interferenza costruttiva, che si manifesta come un picco nel pattern di diffrazione, in accordo con la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9.1)$$

dove n indica il multiplo intero positivo, λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente (in questo caso, compresa fra 0 e 2 Å), d la distanza interplanare e θ l'angolo incidente.

Conosciuta la lunghezza d'onda, è possibile determinare la distanza tra i piani reticolari perpendicolari all'orientamento considerato, variando l'angolo θ . Questo processo porta alla generazione di un diffrattogramma, composto da una serie di picchi o riflessi di diverse intensità, i quali si presentano a diversi valori di 2θ (il detector e la sorgente di raggi X ruotano su di un goniometro intorno al campione posizionato al centro, con lo scopo di far variare l'angolo di incidenza della radiazione elettromagnetica e di intercettare il raggio X rifratto con un angolo doppio rispetto a quello incidente) e sono associati alle varie fasi presenti nel campione in esame. In un materiale contenente diverse fasi cristalline, il diffrattogramma è costituito dalla combinazione dei singoli pattern associati a ciascuna fase cristallina. Ogni picco fa riferimento ad un differente piano cristallino caratterizzato da una differente terna di indici di Miller.

Ogni diffrattogramma viene poi confrontato con un database contenente milioni di pattern (ICDD, *International Centre for Diffraction Data*).

L'equazione di Debye-Scherrer (9.2) da informazione sulla dimensione dei

cristalliti:

$$D = \frac{K\lambda}{b \cos \theta} \quad (9.2)$$

dove K è una costante che tiene conto della sfericità delle particelle ($0.9 < K < 1$) e b è l'ampiezza del picco a metà altezza.

In breve, più il picco è ampio e più la dimensione dei cristalliti è inferiore.

Le misure di diffrazione sono state effettuate tramite il diffrattometro *XPert PANalytical* (radiazione Cu $K\alpha$).

9.2 Fisisorbimento di azoto a -196 °C

Il fisisorbimento di azoto è una metodica di caratterizzazione fisica ampiamente impiegata e vantaggiosa dal punto di vista economico, che consente di determinare l'area superficiale specifica [m^2/g] e di valutare la distribuzione e le dimensioni dei pori nei campioni in esame. Questo metodo prevede l'introduzione di molecole di gas sonda all'interno del sistema di analisi, le quali diffondono rapidamente sulla superficie del materiale adsorbente e successivamente verso i pori accessibili, fino a saturarli. Tale procedura sfrutta l'interazione elettrostatica tra le molecole di gas e gli strati superficiali del solido, nonché tra gli strati stessi di gas adsorbiti. Per tali misurazioni, il gas comunemente impiegato è l'azoto (N_2), caratterizzato da una temperatura di ebollizione di -196 °C e da un'area di adsorbimento per singola molecola pari a $0,162 \text{ nm}^2$.

La procedura analitica si articola nei seguenti passaggi:

- introduzione di una quantità nota di gas a una temperatura fissata;

- mediante l'equazione di Brunauer-Emmett-Teller (BET), calcolo del volume adsorbito [cm^3/g], il quale dipende dal rapporto tra la pressione parziale del gas e la sua tensione di vapore ad una determinata temperatura;
- applicando l'equazione dei gas ideali, si determina il numero di moli:

$$pV_{\text{BET}} = n_{\text{BET}}RT;$$
- infine si calcola l'area superficiale specifica moltiplicando il numero di moli (n_{BET}) per il numero di Avogadro per l'area superficiale di una singola molecola.

Durante una misura quindi, vengono inviate sul campione quantità sempre maggiori di azoto, monitorandone la differenza di volume fra ingresso e uscita, costruendo di conseguenza delle isoterme di adsorbimento/desorbimento. In base alla forma delle isoterme e alla presenza di loop di isteresi, si può andare a definire la tipologia di porosità del campione analizzato, come mostrato in figura 9.1:

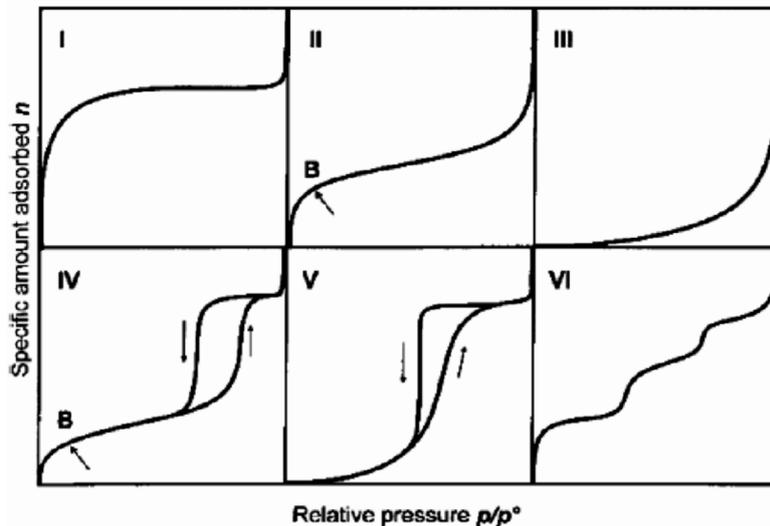


Figura 9.1: Rappresentazione delle tipologie di isoterme di adsorbimento di gas.

L'isoterma di tipo I rappresenta il fisisorbimento di N₂ attraverso i pori accessibili di un solido microporoso ($d_{\text{pori}} < 2\text{nm}$). Si può notare come il fisisorbimento sia monolayer a causa della ridotta dimensione dei pori che non permette la sovrapposizione di due o più molecole di N₂.

L'isoterma di tipo II rappresenta il fisisorbimento del gas attraverso i pori accessibili di un solido macroporoso ($d_{\text{pori}} > 50\text{nm}$): inizialmente si ha un fisisorbimento monolayer delle molecole di N₂; successivamente, con l'aumento della pressione parziale del gas e la saturazione del primo layer, si formano molteplici strati di gas adsorbito.

L'isoterma di tipo III rappresenta il caso di N₂ non adsorbito in quanto non c'è interazione elettrostatica tra il gas e le molecole del campione.

Infine l'isoterma di tipo IV rappresenta l'analisi di campioni mesoporosi ($2\text{nm} < d_{\text{pori}} < 50\text{nm}$), caratterizzata dal fenomeno di "isteresi": il percorso del ramo di adsorbimento è differente da quello del ramo di desorbimento. Ciò è dovuto al fenomeno di condensazione capillare: il raggio dei pori è così piccolo da permettere la condensazione del gas anche a pressioni parziali inferiori alla tensione di vapore a quella determinata temperatura. Per questo motivo, si avrà difficoltà a desorbire il liquido condensato. La forma e la larghezza del ciclo di isteresi fornisce informazioni sulla forma e la dimensione dei pori.

Il modello matematico preponderante per determinare il volume V_m di gas adsorbito necessario per formare il monolayer sulla superficie del catalizzatore è il modello BET, così denominato in onore dei tre ricercatori che lo hanno sviluppato nel 1938, vale a dire Brunauer, Emmett e Teller. Si fonda su una serie di ipotesi fondamentali:

- il primo strato di molecole di gas forma uno strato monomolecolare sulla superficie solida, dove ogni sito di adsorbimento è in grado di ospitare una sola molecola di gas;
- le molecole di gas che si adsorbono sulla superficie possono formare strati multipli (con un aumento del numero di strati all'aumentare della pressione del gas);
- l'adsorbimento e il desorbimento delle molecole di gas sulla superficie solida avvengono in modo reversibile, mantenendo così un equilibrio dinamico;
- si utilizza il modello di adsorbimento di Langmuir per descrivere l'adsorbimento delle molecole di gas sulle superfici solide.

L'equazione su cui si fonda il modello consiste in una somma integrale dei layer che si fisorbano, considerando che l'energia di adsorbimento del primo layer può differire dall'energia di adsorbimento dei layer successivi. Quando l'equazione viene linearizzata, si ottiene:

$$\frac{p}{V(p - p^0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (9.3)$$

dove V rappresenta la quantità di gas adsorbita, p la pressione parziale del gas, p^0 la tensione di vapore del gas alla temperatura alla quale è stata effettuata l'analisi e C è una costante relativa al calore di adsorbimento.

Le misure di adsorbimento/desorbimento di azoto a 77 K effettuate in questo lavoro di Tesi sono state effettuate utilizzando lo strumento *ASAP TRISTAR 3020*. Prima dell'analisi, tutti i campioni hanno subito un pretrattamento a 200 °C per 2 ore in flusso di azoto, per eliminare eventuali impurità gassose. Questo passaggio è

stato effettuato in una stazione di pretrattamento dedicata, *Micromeritics FlowPrep 060*.

9.3 Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)

La spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente, conosciuta come ICP-MS (dall'inglese *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*), rappresenta una tecnica avanzata di analisi elementare nel campo della chimica analitica. Questo metodo combina la potenza della spettrometria di massa con le prestazioni del plasma accoppiato induttivamente. Questa tecnica è altamente sensibile, in grado di rilevare tracce di sostanze inorganiche metalliche e non metalliche anche a concentrazioni di circa una parte per miliardo (ppb). L'ICP-MS sfrutta una torcia al plasma ICP per ionizzare il campione e uno spettrometro di massa per separare e rivelare gli ioni prodotti, consentendo anche l'analisi isotopica.

La preparazione del campione avviene tramite ablazione laser: un fascio laser viene utilizzato per vaporizzare il materiale dalla superficie della polvere per poi essere introdotto nel plasma per l'analisi. Questo metodo consente un'analisi diretta del materiale solido, senza la necessità di preparazione del campione [18].

Per la caratterizzazione dei catalizzatori, può essere molto importante per una serie di considerazioni:

- **Composizione chimica:** può determinare la composizione elementare dei catalizzatori con una sensibilità estremamente elevata. Questo è fondamentale per comprendere gli elementi presenti nei catalizzatori e la loro distribuzione;

- **Quantificazione degli elementi:** permette di quantificare la concentrazione degli elementi presenti nei catalizzatori;
- **Analisi isotopica:** consente anche l'analisi isotopica, che può essere utile per seguire la provenienza degli elementi nei catalizzatori o per studiare i meccanismi di reazione;
- **Identificazione di impurità** [19].

9.4 H₂-TPR

Il test di riduzione in temperatura programmata (TPR, *Temperature-Programmed Reduction*) è una tecnica di caratterizzazione catalitica che prevede l'incremento graduale e uniforme della temperatura di un catalizzatore parzialmente ossidato, seguito dalla misurazione del consumo di idrogeno. Questa metodologia è stata ampiamente impiegata per valutare la riduzione dei catalizzatori di ossidi metallici, con particolare successo nel caso della dispersione del rutenio. Analizzando la quantità totale di idrogeno consumato durante il processo, è possibile determinare il grado di riduzione e, conseguentemente, lo stato di ossidazione medio del catalizzatore in esame.

La TPR fornisce una serie di informazioni rilevanti, tra cui:

- la quantità di gas riducente consumato, indicativa della reattività del catalizzatore;
- il picco di riduzione, ovvero la temperatura alla quale avviene la massima riduzione dei composti ossidati presenti;

- a presenza e la natura degli ossidi metallici, rilevabili tramite variazioni nei profili di riduzione;
- la capacità adsorbente della superficie catalitica, influenzata dalla distribuzione degli ossidi e dalla loro interazione con l'idrogeno;
- variazioni nell'area superficiale e nella distribuzione delle specie attive sulla superficie, che possono fornire indicazioni sulla struttura e sulla performance del catalizzatore.

I test di riduzione con idrogeno (H₂-TPR) sui campioni sintetizzati sono stati condotti utilizzando un reattore a "U" in quarzo, in cui il catalizzatore è stato inserito, posizionato all'interno di un forno opportunamente coibentato. La temperatura è stata aumentata gradualmente con una rampa di 5 °C/min fino a raggiungere i 400 °C, mantenuta per 1.5 ore, monitorata e controllata mediante una termocoppia a contatto con il catalizzatore. Una miscela al 5% di idrogeno in azoto è stata alimentata al reattore con una portata che variava tra i 40 e 70 mL/min per favorire il mass transfer. Trascorso il tempo, il sistema è stato raffreddato sotto atmosfera di azoto. A valle dello strumento è stato posizionato un analizzatore gas, in modo da valutare le variazioni della composizione del flusso gassoso.

9.5 CO₂-TPD

La TPD (*Temperature-Programmed Desorption*) è una tecnica ampiamente utilizzata per investigare i legami tra le molecole adsorbite e la superficie del campione. All'aumentare della forza di questi legami, la temperatura a cui avviene il picco di desorbimento aumenta. Questo fenomeno è dovuto al fatto che legami più forti richiedono una maggiore energia per essere spezzati. Una piccola quantità di

campione viene introdotta in un reattore di quarzo, seguito dall'invio di un flusso contenente la molecola da adsorbire fino a raggiungere la saturazione. Successivamente, avviene la fase di desorbimento, durante la quale il reattore viene alimentato con un flusso inerte e riscaldato secondo un profilo di temperatura programmato. Un analizzatore è posizionato a valle dello strumento per valutare le variazioni nella composizione del flusso gassoso. Nel contesto di questa tesi, la TPD viene impiegata per determinare la distribuzione e la forza dei siti basici mediante il desorbimento di CO₂ (CO₂-TPD).

I test di CO₂-TPD in reattore sono stati eseguiti per caratterizzare, in modo quantitativo, i campioni nelle stesse condizioni operative mantenute durante le prove di attività catalitica. Una quantità di campione viene inserita all'interno del reattore a "U" in quarzo. Una prima fase di adsorbimento della CO₂ (5% CO₂ in N₂) è stata eseguita per mezz'ora ad una temperatura costante di 250 °C. Successivamente, è stata applicata una rampa di temperatura di 5°C/min, partendo da 250 °C fino a 400 °C in atmosfera di N₂, monitorando il desorbimento della CO₂. A valle dello strumento è stato posizionato un analizzatore, in modo da valutare le variazioni della composizione del flusso gassoso.

Capitolo 10

Test catalitici di attività

10.1 Aspetti generali

La presente ricerca si è principalmente concentrata sull'esecuzione di test catalitici. Il setup è sperimentale, illustrato in figura 10.1, composto da controllori di portata (marca *Bronkhorst*) per la regolazione del flusso dei gas in ingresso a un reattore di quarzo a forma di "U", all'interno del quale è stato caricato il catalizzatore. Il reattore è stato posizionato all'interno di un forno con un controllore di potenza; la temperatura del letto catalitico è stata monitorata attraverso una termocoppia posizionata all'interno del reattore in quarzo in prossimità del catalizzatore. In uscita dal reattore sono stati collegati due analizzatori per CO₂, CH₄, H₂, O₂ e CO in grado di registrare in continuo le concentrazioni dei gas. Un sistema di by-pass tra entrata e uscita del letto catalitico ha permesso la preparazione delle miscele gassose (alla corretta vol-%) prima di ogni step degli esperimenti.

Inizialmente, è stata eseguita una fase di pre-test durante la quale è stata misurata la quantità di gas trattenuta nel reattore, nota come "hold up". Questo termine indica la quantità di gas residua presente nel reattore dopo l'interruzione del flusso in ingresso. Questo residuo di gas che si accumula raggiungendo l'analizzatore,

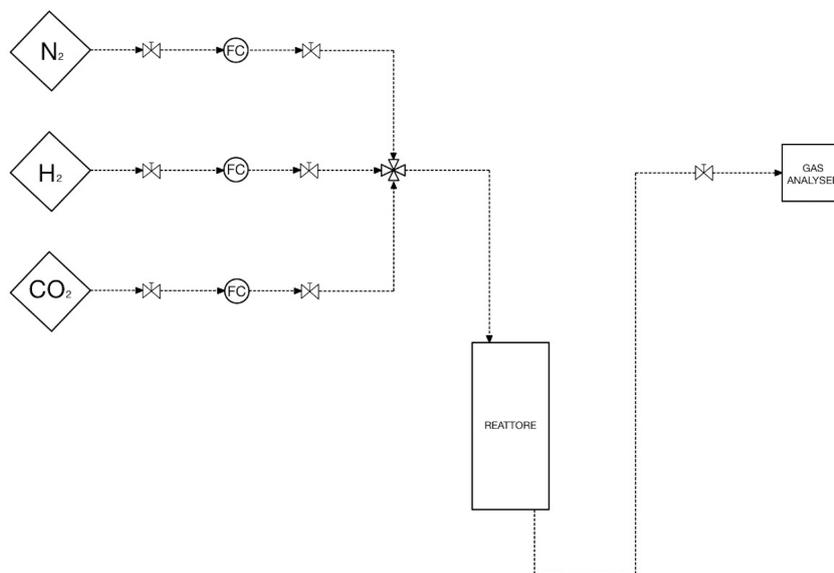


Figura 10.1: Schema setup sperimentale per lo svolgimento dei test catalitici di attività.

è stato preso in considerazione nelle fasi successive dell'adsorbimento.

Prima di caricare i campioni al reattore, questi sono stati ridotti in pellet con una dimensione di $212 \mu\text{m}$. L'altezza del letto catalitico si aggirava tra i 6 e i 7 cm per facilitare il trasferimento di massa. Tale dimensione è comunemente adottata in studi e applicazioni catalitiche, poiché consente una buona area superficiale specifica e una distribuzione uniforme all'interno del letto catalitico. L'altezza del letto catalitico è stata selezionata con attenzione per ottimizzare il trasferimento di massa durante le reazioni catalitiche. Una maggiore altezza del letto catalitico può favorire una maggiore interazione tra il catalizzatore e i reagenti, migliorando così l'efficienza delle reazioni. Tuttavia, è importante mantenere un equilibrio tra l'altezza del letto e la velocità di flusso dei reagenti per evitare fenomeni di diffusione limitata.

Per ogni campione, il test di attività catalitica consisteva in diversi cicli catalitici, con una media di circa cinque cicli per campione.

10.2 Test catalitici in dry

Un ciclo catalitico in modalità "dry" è strutturato in diverse fasi, ognuna delle quali svolge un ruolo specifico nel processo. Le fasi del ciclo sono le seguenti:

- **pretrattamento** a 400 °C con una miscela di idrogeno al 5% per 1.5 ore;
- **raffreddamento** in atmosfera di azoto per mezz'ora;
- **adsorbimento** di 5% CO₂ in N₂ a temperatura costante (ma variabile in base al tipo di catalizzatore) per mezz'ora;
- **adsorbimento** di 5% H₂ in N₂ a temperatura costante (ma variabile in base al tipo di catalizzatore) per mezz'ora¹;
- **purga** in atmosfera di N₂.

Le condizioni operative del ciclo includono una portata volumetrica dei gas pari a 90 mL/min, una rampa di riscaldamento di 5 °C/min e il mantenimento della pressione atmosferica.

I dati raccolti vengono rielaborati per poter calcolare la quantità di CO₂ e H₂ adsorbiti per ogni ciclo.

¹I tempi delle fasi di adsorbimento sono stati calcolati dal momento in cui la concentrazione dei gas tornava al valore iniziale dopo il picco di adsorbimento.

Le equazioni utilizzate sono:

$$V = \int_{t_{in} + \Delta t}^{t_{fin}} Q_{ads}(t) dt \quad (10.1)$$

$$m = \frac{V \times PM}{22.414} \quad (10.2)$$

dove V è il volume adsorbito di gas in Normal milliLitri, Δt l'intervallo temporale scelto per l'acquisizione dei dati da parte dell'analizzatore (5 secondi), Q_{ads} è la differenza tra la portata volumetrica di gas tra ingresso e uscita espressa in Normal milliLitri/s, m è la massa di gas adsorbita in milligrammi, PM il suo peso molecolare e 22.414 è un valore sperimentale ottenuto considerando il volume occupato da una mole di gas ideale a temperatura di 0°C (o 273,15 K) e pressione atmosferica.

La stessa operazione è stata compiuta per calcolare la quantità di CH_4 prodotta durante la fase di idrogenazione:

$$V = \int_{\Delta t}^{t_{fin}} Q_{CH_4}^{out}(t) dt \quad (10.3)$$

dove V è il volume di CH_4 prodotto in NmL e Q^{out} la portata volumetrica in NmL/s.

La resa a metano percentuale è stata calcolata con l'equazione:

$$\eta_{CH_4}(\%) = 1 - \frac{n_{CO_2}^{ads} - n_{CH_4}^{prod}}{n_{CO_2}^{ads}} \times 100\% \quad (10.4)$$

dove n è il numero di moli in millimoli.

10.3 Test catalitici in wet

I test catalitici condotti in modalità "wet" sui campioni sintetizzati sono soggetti alle medesime condizioni operative e alle stesse fasi osservate nei test condotti in modalità "dry", con l'aggiunta di vapore acqueo al 10% v/v. all'interno della miscela gassosa. Il setup sperimentale è migliorato mediante l'integrazione di un sistema CEM (Controlled Evaporation and Mixing) della *Bronkhorst*, utilizzato per la generazione del vapore. Tale sistema è composto da un controllore di flusso liquido termico, un controllore di portata e un dispositivo di miscelazione ed evaporazione controllato dalla temperatura. La pressione del vapore è mantenuta costante a 2 bar. All'uscita dal reattore, è posizionata una trappola con presenza di ghiaccio al fine di condensare il vapore e rimuovere l'acqua condensata dalla miscela dei gas, prima che essa raggiunga l'analizzatore.

Parte III

RISULTATI E CONCLUSIONI

Capitolo 11

Risultati

11.1 Caratterizzazioni chimico-fisiche

11.1.1 XRD

Per identificare le fasi cristalline presenti nei catalizzatori prima e dopo la riduzione, sono state effettuate misurazioni di diffrazione a raggi X. Figura 11.1(a) mostra i diffrattogrammi per i campioni calcinati e per l'idrotalcite non calcinata (LDH). LDH mostra picchi di diffrazione a $2\theta = 11^\circ, 23^\circ, 35^\circ, 39^\circ, 47^\circ, 60^\circ, 62^\circ, 66^\circ$ e 75° , corrispondenti al composto $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ (reference code: 00-035-1275). In tutti i catalizzatori calcinati sono presenti i picchi di diffrazione caratteristici della fase periclase MgO (reference code: 96-900-6799) a $2\theta = 42^\circ$ e 63° e dell'ossido di Rutenio(IV) (reference code: 00-040-1290) a $2\theta = 28^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 54^\circ$ e 58° . Per i catalizzatori Ru_i-LDO e Ru/K-LDO si possono osservare picchi di diffrazione con maggiore intensità, a testimonianza che il metodo di deposizione per impregnazione conferisce una struttura ben cristallizzata.

I picchi di diffrazione relativi all'alluminio come Al_2O_3 non sono stati rilevati, probabilmente a causa di una elevata dispersione di questa fase con bassa cristallinità insieme alla formazione della fase spinello o a causa della formazione di una fase

amorfa [20, 21].

Figura 11.1(b) mostra i diffrattogrammi dei catalizzatori ridotti. In particolare si può osservare come i picchi di diffrazione corrispondenti al RuO_2 siano scomparsi e siano presenti quelli relativi al Rutenio metallico (reference code: 01-089-4903) per valori di $2\theta = 38^\circ, 42^\circ, 44^\circ, 58^\circ, 69^\circ$ e 78° .

Un picco ben definito di MgO periclase è presente a 63° anche per i campioni ridotti.

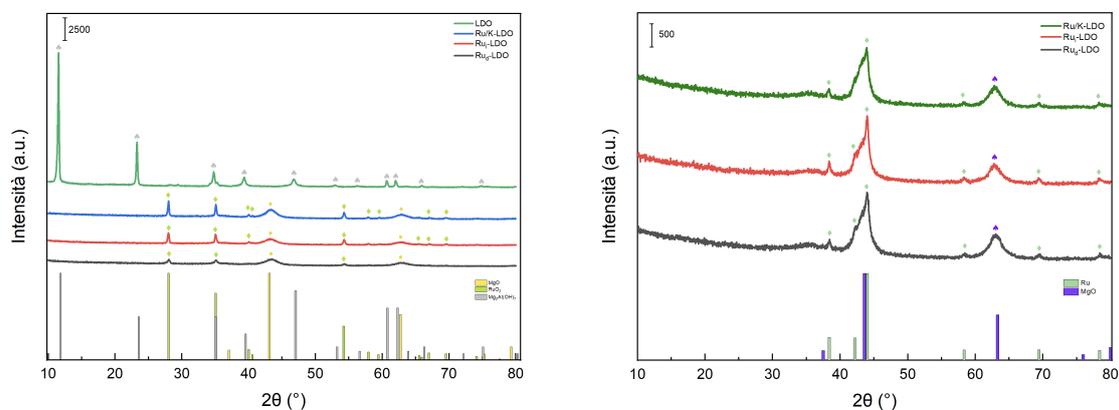


Figura 11.1: Diffrattogrammi ai raggi X per i catalizzatori calcinati (a) e ridotti (b).

Tabella 11.1 e tabella 11.2 mostrano la taglia dei cristalliti per i vari catalizzatori, calcolati utilizzando l'equazione di Scherrer:

	RuO₂	MgO	Mg₂Al(OH)₇
Ru _d -LDO	23.2	4.6	/
Ru _i -LDO	74.2	4.4	/
Ru/K-LDO	43.5	4.5	/
LDH	/	/	39.7

Tabella 11.1: Taglia cristalliti catalizzatori non ridotti (in nanometri).

	Ru	MgO
Ru _d -LDO	17.8	4.2
Ru _i -LDO	21.1	4.8
Ru/K-LDO	180.7	5.1

Tabella 11.2: Taglia cristalliti catalizzatori ridotti (in nanometri).

11.1.2 Fisisorbimento di azoto a -196 °C

I risultati dell'area superficiale specifica BET, della dimensione media dei pori e del volume medio dei pori sono riportati nella tabella 11.3. È osservabile come l'impregnazione con K₂CO₃ conduca a una riduzione dell'area superficiale specifica e del volume dei pori. Queste riduzioni sono attribuibili al riempimento dei pori post-impregnazione, determinando un appiattimento della superficie.

Le isoterme dei tre catalizzatori ottenute tramite analisi di adsorbimento e desorbimento di N₂ a -196 °C possono essere classificate come di tipo IVa (secondo la classificazione IUPAC) con isteresi di tipo H3 (figura 11.2). Mentre le isoterme di tipo IVa sono tipiche dei materiali mesoporosi, i loop di isteresi di tipo H3

	SSA BET [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	D_p [\AA]
LDO	224.91	0.15	45.38
Ru _d -LDO	215.89	0.17	73.26
Ru _i -LDO	217.23	0.19	58.79
Ru/K-LDO	175.59	0.17	62.92

Tabella 11.3: Area superficiale specifica BET e caratteristiche dei pori dei catalizzatori.

corrispondono a aggregati non rigidi di particelle a forma di piastrina (come nel caso di alcune argille) che danno origine a pori a forma di "fessura" ([22]).

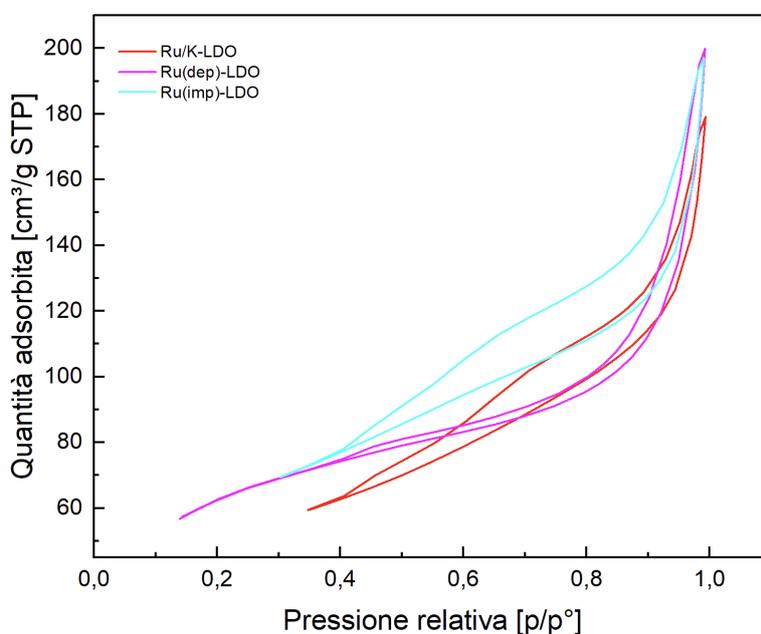


Figura 11.2: Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N_2 a -196 °C per i tre catalizzatori.

Dalla distribuzione porosimetrica (figura 11.3) emerge che le dimensioni dei pori sono principalmente distribuite nell'intervallo mesoporoso. L'aggiunta di metalli nel catalizzatore, come nel caso di Ru/K-LDO, evidenzia come la distribuzione delle dimensioni dei pori diventi più stretta (presenza di un picco più ristretto) nello

stesso intervallo dimensionale. Questo può suggerire che il catalizzatore Ru/K-LDO ha una distribuzione più uniforme delle dimensioni dei pori rispetto al catalizzatore Ru_i-LDO con una struttura porosa più regolare. Una distribuzione uniforme delle dimensioni dei pori può favorire una distribuzione uniforme dei reagenti e dei prodotti all'interno del catalizzatore. Ciò potrebbe migliorare l'efficienza del processo catalitico e la selettività del prodotto desiderato.

In sintesi, sia il volume dei pori che la dimensione media dei pori sono diminuiti con il doping dei catalizzatori.

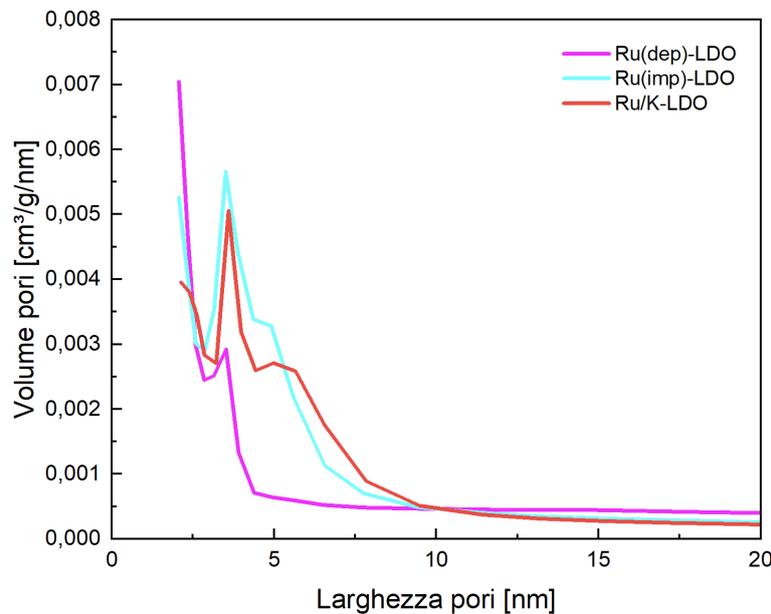


Figura 11.3: Distribuzione porosimetrica dei tre catalizzatori con il metodo BJH.

11.1.3 H₂-TPR

La figura 11.4 presenta i profili H₂-TPR dei vari catalizzatori. I picchi osservati al di sotto dei 200 °C sono attribuibili alla riduzione dell'ossido di rutenio (IV), con il

rutenio che passa dallo stato di ossidazione Ru^{4+} a Ru^0 [23, 24, 25, 26]:



Studi precedenti hanno dimostrato che il supporto non risente della riduzione in questo intervallo di temperatura [27].

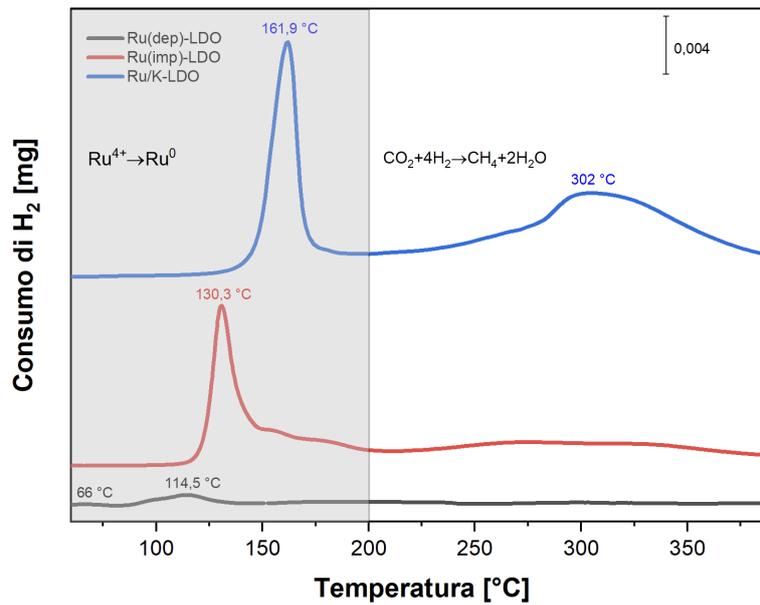


Figura 11.4: H₂-TPR dei tre catalizzatori.

È evidente che il picco di riduzione per il catalizzatore impregnato con K_2CO_3 si sposta e diventa più intenso, probabilmente a causa della presenza di Potassio, che agisce come promotore elettronico. La quantità di consumo di H_2 determinata dai profili TPR è riassunta nella tabella 11.4 .

La quantità di H_2 consumata dai tre catalizzatori è quasi comparabile ai valori teorici calcolati assumendo la riduzione di RuO_2 a Ru . Il consumo di idrogeno leggermente maggiore è associabile alla produzione di metano. Il raggiungimento

	H₂ valore teorico [mmol]	H₂ consumato [mmol]	CH₄ prodotto [mmol]	$\frac{\text{Consumo reale}}{\text{Consumo teorico}}$ (%)
Ru _d -LDO	0.04	0.042	0.0088	105.4
Ru _i -LDO	0.126	0.163	0.013	128.7
Ru/K-LDO	0.127	0.181	0.01	142.3

Tabella 11.4: Risultati H₂-TPR.

di questo risultato è stato possibile effettuando le prove TPR direttamente in impianto.

11.1.4 CO₂-TPD

La basicità dei catalizzatori è stata valutata tramite CO₂-TPD (figura 11.4). Un ampio picco di desorbimento è stato registrato nell'intorno di 300 °C per tutti i catalizzatori testati sia in dry che in wet. In questo range di temperatura, la letteratura mostra che la CO₂ desorbe da specie di carbonati bidentati (che richiedono coppie metallo ossigeno Mg²⁺-O₂⁻), considerati siti basici con forza media [28].

Qiushi Pan et al. [29] hanno riportato che i siti basici con forza media sono favorevoli all'adsorbimento e all'attivazione della CO₂, partecipando attivamente alla metanazione della CO₂.

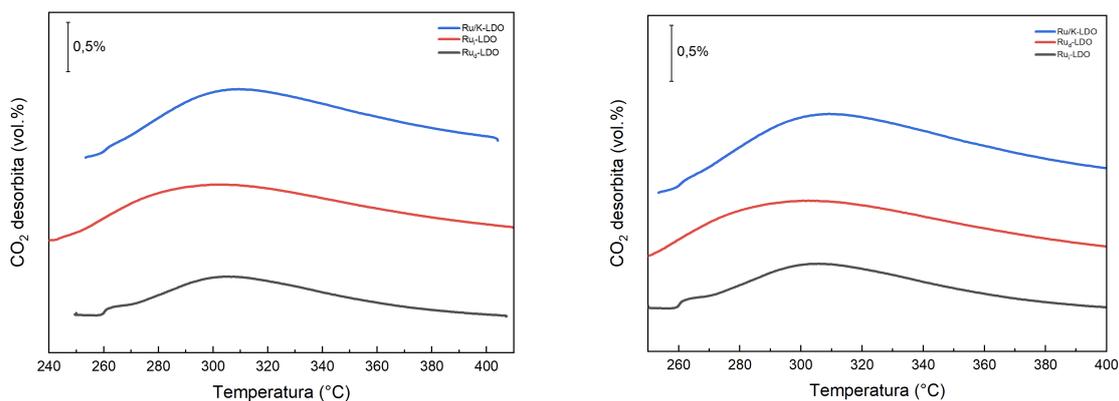


Figura 11.5: CO₂-TPD eseguita sui catalizzatori in condizioni dry (a) e wet (b).

I valori di basicità sono riportati in tabella 11.5 e tabella 11.6, caratterizzati dalla quantità totale di CO₂ adsorbita e dalla quantità totale di CO₂ desorbita, normalizzate al peso del catalizzatore.

Dalle tabelle emerge un aumento generale della quantità di CO₂ adsorbita per i catalizzatori in condizioni umide rispetto alle prove effettuate in assenza di acqua. Ciò è coerente con l'aspettativa, poiché in presenza di acqua gli LDO formano bicarbonati in seguito all'interazione con la CO₂, come precedentemente discusso nel Capitolo 6 di questa tesi. In particolare, per i catalizzatori Ru/K-LDO, sia i valori ottenuti in condizioni dry che wet risultano notevolmente più elevati, il che suggerisce un'interazione degli ioni K⁺ con la superficie dell'adsorbente. Ciò comporta la generazione di ulteriori siti basici, che sono correlati ad atomi poco coordinati (ad esempio, O₂⁻, O⁻) [30]. Quindi, da un lato si osserva la formazione di specie chimiche superficiali Al(Mg)-O-K, con la formazione di difetti nelle posizioni reticolari del cristallo, come bordi o vertici. Dall'altro lato, si osserva la formazione di carbonati doppi K-Mg, i quali mostrano una maggiore stabilità termica [31].

I valori di desorbimento, invece, evidenziano la formazione di legami più forti tra le molecole di CO₂ adsorbite e la superficie dei catalizzatori in condizioni di

umidità. Come riportato in letteratura, la sostituzione parziale di Mg^{2+} con Al^{3+} combinata con l'impregnazione di K_2CO_3 potrebbe creare siti di adsorbimento di CO_2 più forti con una maggiore stabilità termodinamica dopo l'adsorbimento [31].

	CO_2 ads [mmol/g]	CO_2 des [mmol/g]	CO_2 des (%)
Ru _d -LDO	0.23	0.17	70.6
Ru _i -LDO	0.37	0.13	34.1
Ru/K-LDO	0.60	0.14	23.4

Tabella 11.5: Proprietà basiche dei catalizzatori in condizioni dry.

	CO_2 ads [mmol/g]	CO_2 des [mmol/g]	CO_2 des (%)
Ru _d -LDO	0.35	0.03	8.9
Ru _i -LDO	0.43	0.04	10.2
Ru/K-LDO	0.67	0.11	19.2

Tabella 11.6: Proprietà basiche dei catalizzatori in condizioni wet.

11.1.5 ICP-MS

Nella tabella 11.7 sono riportati i valori dell'analisi ICP-MS, i quali confermano il reale carico in peso dei metalli sul supporto catalitico.

Si può osservare che per il catalizzatore Ru_d-LDO la quantità di rutenio caricata sul supporto si discosta dal valore teorico inizialmente considerato. Al contrario, per i catalizzatori Ru_i-LDO e Ru/K-LDO, le quantità di rutenio e potassio sono risultate in linea con i valori teorici attesi. Questi risultati suggeriscono che la tecnica di deposizione per precipitazione utilizzata per il catalizzatore Ru_d-LDO è sicuramente più complessa da eseguire rispetto alla tradizionale deposizione per impregnazione e comporta un numero di step maggiore rispetto alla tecnica tradizionale di impregnazione. Questo aumento della complessità può potenzialmente

	Ru wt.%	K wt.%
Ru _d -LDO	0.6	/
Ru _i -LDO	2	/
Ru/K-LDO	1.9	2

Tabella 11.7: Risultati analisi ICP-MS.

aumentare il rischio di errori o inefficienze nella procedura stessa, influenzando la quantità e la distribuzione di rutenio sul supporto.

11.2 Test catalitici

I risultati dei test di metanazione sono riassunti in figura 11.6 e 11.7. Un test catalitico è caratterizzato principalmente dalle fasi di cattura di CO₂ (in assenza e presenza di umidità) e dalla successiva conversione della CO₂ in metano in presenza di H₂. Per ogni catalizzatore sono stati effettuati almeno quattro cicli di adsorbimento/metanazione per comprendere appieno il comportamento e l'efficacia del catalizzatore nell'adsorbire CO₂ nel lungo termine, la sua stabilità termica e per valutare l'equilibrio nella quantità di CO₂ adsorbita e convertita sul catalizzatore nel tempo. L'equilibrio di adsorbimento si raggiunge gradualmente durante i cicli catalitici, poiché il catalizzatore interagisce ripetutamente con il gas di alimentazione. Inizialmente, il catalizzatore può adsorbire quantità significative o modeste di CO₂, ma con il tempo la quantità adsorbita tende a stabilizzarsi, raggiungendo un plateau che riflette un equilibrio tra adsorbimento e desorbimento. Tale equilibrio indica che il catalizzatore ha raggiunto la sua capacità massima di adsorbimento, e ulteriori cicli possono portare solo a variazioni minime nella quantità adsorbita. La presenza di CO₂ sulla superficie del catalizzatore può indurre modifiche chimiche, come la formazione di complessi carbonato o la sostituzione di ioni nel reticolo degli

LDO, che contribuiscono a un maggiore adsorbimento di CO_2 . Le temperature di lavoro per ciascun ciclo condotto sono state determinate in base ai risultati ottenuti dall'analisi TPD. Ciò consente di identificare le temperature ottimali per eseguire i cicli di adsorbimento e desorbimento al fine di massimizzare la resa del processo di metanazione. Sono state selezionate temperature che favoriscono un rapido desorbimento della CO_2 senza compromettere la stabilità del catalizzatore durante i cicli operativi (320 °C per $\text{Ru}_d\text{-LDO}$ e $\text{Ru}_i\text{-LDO}$, 350 °C per Ru/K-LDO). Una temperatura operativa più elevata porta a un aumento della cinetica di desorbimento per la CO_2 , aumentando così la capacità di lavoro ciclica per la CO_2 [32].

Sia dai test condotti in condizioni dry che dai test in condizioni wet è emerso che Ru/K-LDO manifesta le miglior performance catalitiche in termini di adsorbimento di CO_2 (0.508 mmol/g in dry e 0.434 mmol/g in wet) e produzione di CH_4 (0.315 mmol/g in dry e 0.173 mmol/g in wet). L'impregnazione con K_2CO_3 si correla positivamente con l'aumento della capacità di adsorbimento degli LDO. Tale fenomeno è attribuibile principalmente all'incremento del numero di siti basici superficiali, conseguente alla formazione di bicarbonati K-Mg e alla generazione di difetti superficiali causata dall'interazione degli ioni K^+ con la superficie catalitica. Inoltre, si osserva un aumento della quantità di H_2 consumata (0.856 mmol/g in dry e 0.685 mmol/g in wet), attribuibile alla quantità di carica trasferita da K a Ru, il che contribuisce ad un miglioramento dell'adsorbimento di H_2 e, conseguentemente, all'aumento dell'attività di idrogenazione per quanto concerne il catalizzatore Ru/K-LDO .

La dissociazione eterolitica dell' H_2 è caratterizzata dalla formazione di protoni H^+ e idruri H^- adsorbiti su una coppia di siti O^- , O^{2-} e Mg^{2+} altamente insaturi dal

punto di vista coordinativo. L'adsorbimento eterolitico di H_2 avviene principalmente sul perimetro delle nanoparticelle di Ru e sulle corrispondenti specie di ossigeno superficiali adiacenti di MgO [33].

La quantità di CO prodotta dai tre catalizzatori è trascurabile, a testimonianza della selettività dei catalizzatori sviluppati per la reazione di Sabatier, a discapito della reazione parallela di Reverse Water Gas Shift.

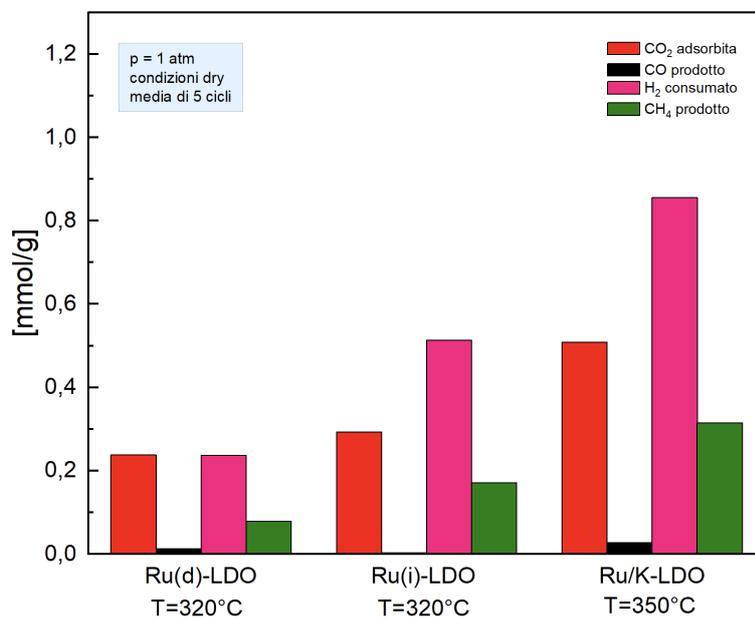


Figura 11.6: Test catalitici di metanazione per i tre catalizzatori in condizioni dry.

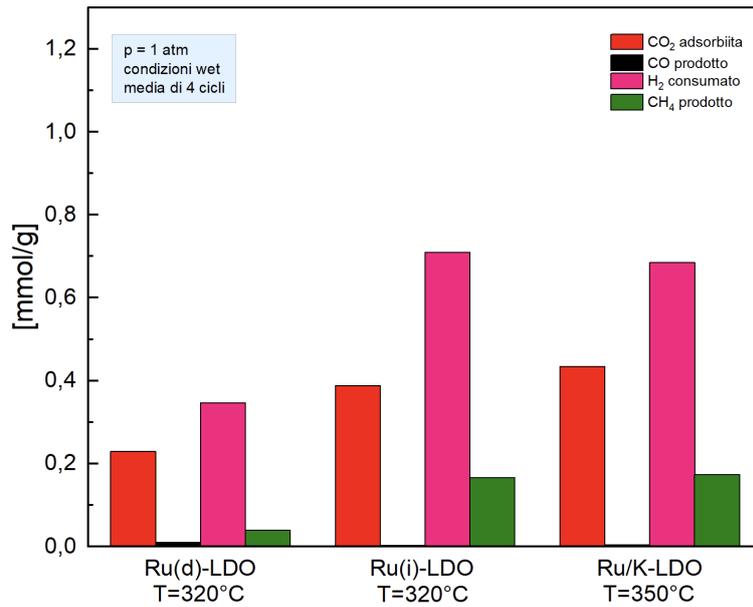


Figura 11.7: Test catalitici di metanazione per i tre catalizzatori in condizioni wet.

Tabella 11.8 presenta i valori di CO₂ adsorbita normalizzati alla massa dei catalizzatori. Tabella 11.9 presenta i valori di CH₄ prodotto normalizzati alla massa dei catalizzatori.

	CO ₂ ads [mmol/g _{cat}] dry	CO ₂ ads [mmol/g _{cat}] wet
Ru _d -LDO	0.238	0.229
Ru _i -LDO	0.293	0.388
Ru/K-LDO	0.508	0.434

Tabella 11.8: Valori di CO₂ adsorbita in mmol su g di catalizzatore in condizioni dry e in condizioni wet.

	CH₄ prod [mmol/g _{cat}] dry	CH₄ prod [mmol/g _{cat}] wet
Ru _d -LDO	0.078	0.040
Ru _i -LDO	0.171	0.166
Ru/K-LDO	0.315	0.174

Tabella 11.9: Valori di metano prodotto in mmol su g di catalizzatore in condizioni dry e in condizioni wet.

Tabella 11.10 e Figura 11.8 presentano i risultati dei test catalitici in termini di resa percentuale di metano. Si osserva che il catalizzatore Ru_d-LDO mostra le rese più basse di metano, probabilmente a causa della bassa percentuale in peso di rutenio depositata sul supporto, come evidenziato dall'analisi ICP-MS. Invece, il catalizzatore Ru/K-LDO mostra i migliori risultati in termini di resa percentuale di metano, sia in condizioni dry (62.1%) che in condizioni wet (40.2%).

Le performance catalitiche del catalizzatore Ru_i-LDO sono comparabili a quelle del catalizzatore Ru/K-LDO in termini di resa percentuale a metano. Potrebbe sembrare che l'impregnazione con K₂CO₃ non influenzi in modo significativo le prestazioni di Ru/K-LDO. Tuttavia, è importante considerare che, con la stessa tecnica di preparazione, il carico di rutenio per unità di peso sul catalizzatore Ru/K-LDO è inferiore rispetto a quello presente sul catalizzatore Ru_i-LDO.

	η CH₄ (%) condizioni dry	η CH₄ (%) condizioni wet
Ru _d -LDO	33.4	17.5
Ru _i -LDO	58.7	37
Ru/K-LDO	62.1	40.2

Tabella 11.10: Resa (%) a metano in condizioni dry e in condizioni wet.

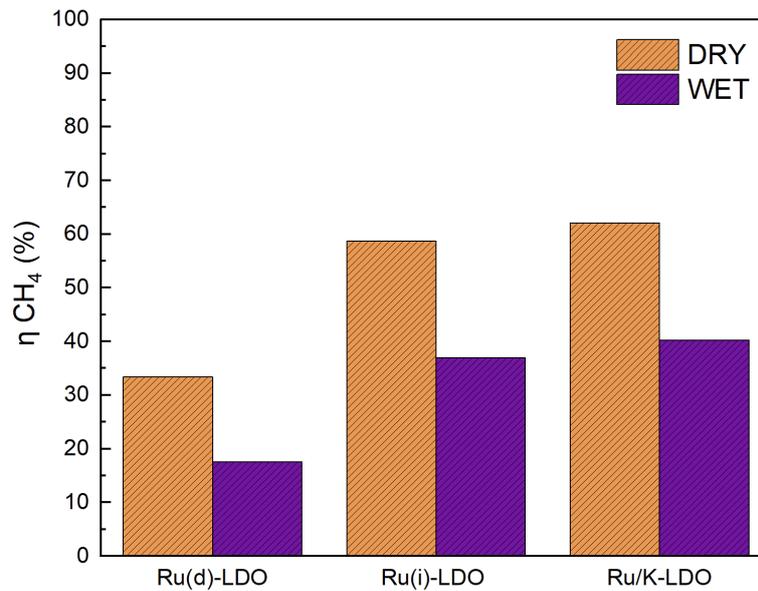


Figura 11.8: Resa (%) a metano in condizioni dry e in condizioni wet.

11.3 Conclusioni e prospettive future

In questo lavoro di tesi è stato affrontato lo studio su diversi catalizzatori bifunzionali a base di Rutenio e LDO per l'idrogenazione termica della CO_2 a metano. Lo scopo di questo studio è stato quello di valutare, fra i diversi sistemi catalitici preparati, quello con le performance migliori durante il processo di metanazione. È stata condotta una campagna sperimentale al fine di valutare e confrontare le performance dei catalizzatori sintetizzati. Tali valutazioni si sono concentrate sulla caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori sintetizzati e utilizzati nella reazione di metanazione. Sono stati realizzati tre diversi tipi di catalizzatori: rutenio (0.6 wt.%) depositato per precipitazione su LDO, rutenio (2 wt.%) impregnato su LDO e rutenio (1,9 wt.%) impregnato su LDO con aggiunta di potassio (2 wt.%). Successivamente sono stati condotti test catalitici ciclici per ciascun catalizzatore al fine di rilevare e monitorare le concentrazioni dei gas in uscita da un reattore

in quarzo, nel quale il catalizzatore è impaccato. Il reattore è stato coibentato e riscaldato utilizzando un forno in grado di raggiungere elevate temperature. All'ingresso del reattore è stata introdotta una miscela di gas pensata per simulare il fumo di una combustione industriale (5 vol.% CO₂ in N₂) e idrogeno verde (5 vol.% H₂ in N₂) a pressione atmosferica e temperatura costante (T=320/350 °C), prima in dry e successivamente in presenza di umidità. Le tecniche di caratterizzazione impiegate sono state CO₂-TPD, H₂-TPR, fisisorbimento di azoto a -196 °C, XRD e ICP-MS. Dai test di metanazione, è emerso come Ru_d-LDO sia il catalizzatore peggiore in termini di adsorbimento di CO₂ e produzione di CH₄, per cui non è stato necessario operare a temperature più alte per investigare le sue performance. Ru/K-LDO mostra le migliori performance catalitiche in termini di adsorbimento di CO₂ (0,56 mmol/g) e produzione di CH₄ (0,33 mmol/g) grazie alla presenza di potassio che interagendo con il supporto e la fase attiva, incrementa il numero di siti basici superficiali e agisce da promotore elettronico.

Il rapporto H₂/CH₄ è sottostechiometrico per l'idrogenazione della CO₂ e questo può essere vantaggioso per migliorare la resa a metano, ridurre il consumo di H₂ e controllare la selettività della reazione di metanazione.

Una prospettiva promettente per l'ottimizzazione dei catalizzatori a base di rutenio e LDO potrebbe concentrarsi sullo studio della quantità ottimale di potassio da depositare sul supporto al fine di migliorare le proprietà di adsorbimento e idrogenazione della CO₂. Anche la quantità di fase attiva sul supporto per Ru_d-LDO è risultata inferiore rispetto alle aspettative, utilizzando una tecnica di deposizione differente dalla tradizionale impregnazione. Per superare questo problema, potrebbe essere necessario condurre ulteriori studi per raffinare le tecniche di preparazione dei catalizzatori e ottimizzare le modalità di deposizione della fase attiva, al fine di

massimizzare le rese a metano.

Inoltre, uno studio dettagliato sulle cinetiche di adsorbimento e metanazione potrebbe fornire una migliore comprensione del comportamento dei catalizzatori e delle loro prestazioni nell'ambito della reazione di metanazione.

In conclusione, l'avanzamento nella ricerca sui catalizzatori a base di rutenio e LDO potrebbe essere guidato dalla ricerca sulla quantità di potassio e fase attiva ottimale da depositare sul supporto e sul come farlo, studiando le cinetiche di adsorbimento e metanazione. Questi sforzi potrebbero portare a sviluppi significativi nel campo della cattura e della conversione della CO₂, contribuendo alla lotta contro il cambiamento climatico e alla transizione verso un'economia basata su fonti di energia più sostenibili.

Bibliografia

- [1] UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change). *Accordo di Parigi*. 2016 (cit. a p. 4).
- [2] UE. "Accordo di Parigi sui cambiamenti climatici". URL: <https://www.council.europa.eu/council/eu/it/policies/climate-change/paris-agreement/> (cit. a p. 4).
- [3] *Decreto-Legge 30 aprile 2022, n. 36*. 2022 (cit. a p. 4).
- [4] M. Thema, F. Bauer e M. Sterner. «Power-to-Gas: Electrolysis and Methanation Status Review». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 112 (2019), pp. 775–787. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.030> (cit. alle pp. 6, 7).
- [5] Y. Liu, D. Deng e X. Bao. «Catalysis for Selected C1 Chemistry». In: *Chem* 6.10 (2020), pp. 2497–2514. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.026> (cit. a p. 10).
- [6] S. Choi, J. H. Drese e C. W. Jones. «Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources». In: *ChemSusChem* 2.9 (2009), pp. 796–854. URL: <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036> (cit. a p. 13).

-
- [7] Stefan Rönsch, Julia Schneider, Saskia Matthischke, Michael Schlüter, Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Pranav Prabhakaran e Siegfried Bajohr. «Review on Methanation – From Fundamentals to Current Projects». In: *Fuel* 166 (2016), pp. 276–296. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111> (cit. alle pp. 17, 18).
- [8] Won-Jun Lee, Cheng Li, Hermawan Prajitno, Jaehyuk Yoo, Jignesh Patel, Yunmo Yang e Seokwon Lim. «Recent Trend in Thermal Catalytic Low Temperature CO₂ Methanation: A Critical Review». In: *Catalysis Today* 368 (2021), pp. 2–19. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017> (cit. alle pp. 17–19).
- [9] G. Weatherbee. «Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals IV. Specific Activities and Selectivities of Silica-Supported Co, Fe, and Ru». In: *Journal of Catalysis* 87.2 (1984), pp. 352–362. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90196-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90196-9) (cit. a p. 19).
- [10] S. Rönsch, J. Köchermann, J. Schneider e S. Matthischke. «Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation for Dynamic Process Modeling». In: *Chem Eng & Technol* 39.2 (2016), pp. 208–218. DOI: 10.1002/ceat.201500327. URL: <https://doi.org/10.1002/ceat.201500327> (cit. a p. 19).
- [11] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei e S. Kawi. «A Review of Recent Catalyst Advances in CO₂ Methanation Processes». In: *Catalysis Today* 356 (2020), pp. 471–489. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023> (cit. a p. 21).

- [12] P. Melo Bravo e D. P. Debecker. «Combining CO₂ Capture and Catalytic Conversion to Methane». In: *Waste Dispos. Sustain. Energy* 1.1 (2019), pp. 53–65. URL: <https://doi.org/10.1007/s42768-019-00004-0> (cit. alle pp. 25, 26).
- [13] S. Xu et al. «Mechanistic Study of Non-Thermal Plasma Assisted CO₂ Hydrogenation over Ru Supported on MgAl Layered Double Hydroxide». In: *Applied Catalysis B: Environmental* 268 (2020), p. 118752. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118752> (cit. a p. 27).
- [14] M Mališová, M Hornáček, J Mikulec, P Hudec e V Jorík. «FTIR Study of Hydrotalcite». In: *Acta Chimica Slovaca* 11.2 (2018), pp. 147–156. URL: <https://doi.org/10.2478/acs-2018-0021> (cit. a p. 28).
- [15] S. Choi, J. H. Drese e C. W. Jones. «Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources». In: *ChemSusChem* 2.9 (2009), pp. 796–854. URL: <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036> (cit. a p. 29).
- [16] J. Liu. «Catalysis by Supported Single Metal Atoms». In: *ACS Catalysis* 7.1 (2017), pp. 34–59. URL: <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01534> (cit. a p. 37).
- [17] Luis A Calzada, Catherine Louis, C Wan Han, Volkan Ortalan e Rodolfo Zanella. «Au-Ru/TiO₂ Prepared by Deposition-Precipitation with Urea: Relevant Synthesis Parameters to Obtain Bimetallic Particles». In: *Applied Catalysis B: Environmental* 264 (2020), p. 118503. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118503> (cit. a p. 39).

-
- [18] K.E. Jarvis, A.L. Gray e R.S. Houk. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie, 1992. ISBN: 0-216-92912-1 (cit. a p. 47).
- [19] A.R. Date e A.L. Gray. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie, 1989. ISBN: 0-216-92488-X (cit. a p. 48).
- [20] I. Barroso-Martín, N. Benmebirouk-Pareja, M. Montaña, J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina e E. Rodríguez-Castellón. «Ruthenium Incorporation into Hydrotalcites-Derived Mixed Oxides for Phenol Hydrogenation: Role of Mg/Al Molar Ratio». In: *Catalysis Today* 423 (2023), p. 114274. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114274> (cit. a p. 60).
- [21] L. K. G. Bhatta, S. Subramanyam, M. D. Chengala, U. M. Bhatta e K. Venkatesh. «Enhancement in CO₂ Adsorption on Hydrotalcite-Based Material by Novel Carbon Support Combined with K₂CO₃ Impregnation». In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 54.43 (2015), pp. 10876–10884. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02020. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02020> (cit. a p. 60).
- [22] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol e K. S. W. Sing. «Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)». In: *Pure and Applied Chemistry* 87.9–10 (2015), pp. 1051–1069. URL: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117> (cit. a p. 62).
- [23] C. Gennequin, C. Poupin, E. Abi-Aad, R. Mahfouz, S. Aouad e J. Estephane. «CO₂ Methanation over Ru and/or Ni Based Catalysts Supported on KIT-6, Al₂O₃ and CeO₂». In: *2020 11th International Renewable Energy Congress*

- (IREC). IEEE. Hammamet, Tunisia, 2020, pp. 1–5. URL: <https://doi.org/10.1109/IREC48820.2020.9310374> (cit. a p. 64).
- [24] R. Lanza, S. G. Järås e P. Canu. «Partial Oxidation of Methane over Supported Ruthenium Catalysts». In: *Applied Catalysis A: General* 325.1 (2007), pp. 57–67. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.005> (cit. a p. 64).
- [25] L. Zhou, Y. Guo, Q. Zhang, M. Yagi, H. Li, J. Chen, M. Sakurai e H. Kameyama. «Self-Activation and Self-Regenerative Activity of Trace Ru-Doped Plate-Type Anodic Alumina Supported Nickel Catalysts in Steam Reforming of Methane». In: *Catalysis Communications* 10.3 (2008), pp. 325–329. URL: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.09.029> (cit. a p. 64).
- [26] S. Tada, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S. T. Oyama, K. Urasaki e S. Satokawa. «Study of Ru Ni/TiO₂ Catalysts for Selective CO Methanation». In: *Applied Catalysis B: Environmental* 140–141 (2013), pp. 258–264. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.024> (cit. a p. 64).
- [27] T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi e K. Eguchi. «Support Effect on Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds over Ru Catalysts». In: *Applied Catalysis B: Environmental* 81.1–2 (2008), pp. 56–63. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.006> (cit. a p. 64).
- [28] A. Misol, I. Giarnieri, F. Ospitali, A. Ballarini, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, F. M. Labajos, G. Fornasari e P. Benito. «CO₂ Hydrogenation over Ru Hydrotalcite-Derived Catalysts». In: *Catalysis Today* 425

- (2024), p. 114362. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114362> (cit. a p. 65).
- [29] T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi e K. Eguchi. «Support Effect on Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds over Ru Catalysts». In: *Applied Catalysis B: Environmental* 81.1–2 (2008), pp. 56–63. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.006> (cit. a p. 65).
- [30] L. K. G. Bhatta, S. Subramanyam, M. D. Chengala, U. M. Bhatta e K. Venkatesh. «Enhancement in CO₂ Adsorption on Hydrotalcite-Based Material by Novel Carbon Support Combined with K₂CO₃ Impregnation». In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54.43 (2015), pp. 10876–10884. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02020> (cit. a p. 66).
- [31] X. Zhu, C. Chen, Q. Wang, Y. Shi, D. O'Hare e N. Cai. «Roles for K₂CO₃ Doping on Elevated Temperature CO₂ Adsorption of Potassium Promoted Layered Double Oxides». In: *Chemical Engineering Journal* 366 (2019), pp. 181–191. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.192> (cit. alle pp. 66, 67).
- [32] K. Coenen, F. Gallucci, P. Cobden, E. Van Dijk, E. J. M. Hensen e M. V. S. Annaland. «Chemisorption of H₂O and CO₂ on Hydrotalcites for Sorption-Enhanced Water-Gas-Shift Processes». In: *Energy Procedia* 114 (2017), pp. 2228–2242. URL: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1360> (cit. a p. 69).
- [33] T. W. Kim, H. Jeong, Y. Jo, D. Kim, J. H. Park, S. K. Kim e Y.-W. Suh. «Advanced Heterolytic H₂ Adsorption of K-Added Ru/MgO Catalysts for Accelerating Hydrogen Storage into Aromatic Benzyltoluenes». In: *Journal*

BIBLIOGRAFIA

of Energy Chemistry 71 (2022), pp. 333–343. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2022.03.047> (cit. a p. 70).