

# 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

## **Studio di catalizzatori a basso carico di rutenio per la metanazione atmosferica della CO<sub>2</sub>**



**Relatore**

Prof. Samir Bensaïd

**Co-relatori**

Prof. Marco Piumetti

Prof. Raffaele Pirone

**Candidata**

Michela Simione

(s305602)

Dicembre 2024



## Indice

1.	Introduzione .....	1
2.	Metanazione.....	7
2.1	Termodinamica.....	7
2.2	Meccanismo di reazione.....	9
2.3	Catalizzatori .....	10
2.3.1	Caratteristiche di un sistema catalitico.....	11
2.3.2	Fenomeni di disattivazione .....	13
2.3.3	Metodi di sintesi.....	14
2.3.4	Fase attiva.....	14
2.3.5	Supporto .....	15
3.	Metodi sperimentali.....	19
3.1	Sintesi dei catalizzatori .....	19
3.2	Tecniche di caratterizzazione dei materiali .....	20
3.2.1	X-Ray Diffraction (XRD).....	21
3.2.2	Fisisorbimento di azoto a 77 K .....	22
3.2.3	Riduzione a temperatura programmata (H <sub>2</sub> – TPR).....	23
3.2.4	Desorbimento a temperatura programmata (CO <sub>2</sub> – TPD).....	24
3.2.5	Chemisorbimento di CO .....	24
3.2.6	Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) .....	25
3.3	Prove di metanazione.....	26
3.4	Risultati.....	27
3.4.1	Caratterizzazioni .....	27
3.4.2	Prove di metanazione .....	42
4.	Conclusioni .....	61
5.	Bibliografia .....	64

## Indice delle Figure

<b>Figura 1.1:</b> Andamento della concentrazione dei GHG. Figura adattata da [2] .....	1
<b>Figura 1.2:</b> Aumento della temperatura terrestre, nel corso dei decenni. Figura adattata da [2] .....	1
<b>Figura 1.3:</b> Andamento temporale delle emissioni globali di CO <sub>2</sub> . Figura adattata da [5] .....	2
<b>Figura 1.4:</b> Tecniche di riutilizzo della CO <sub>2</sub> per la sintesi di prodotti ad alto valore aggiunti. Figura adattata da [8] .....	3
<b>Figura 2.1:</b> composizione molare di equilibrio di una reazione di metanazione condotta a 1 bar e H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4, ottenuto tramite minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. Figura adattata da [13] .....	8
<b>Figura 2.2:</b> Possibili meccanismi per la reazione di metanazione. Figura adattata da [25] .....	9
<b>Figura 2.3:</b> Rappresentazione schematica dei meccanismi di reazione a) e b). Figura adattata da [19] .....	10
<b>Figura 3.1:</b> Procedura di sintesi dei catalizzatori .....	20
<b>Figura 3.2:</b> Configurazione del letto fisso catalitico .....	26
<b>Figura 3.3:</b> Diffrattoگرامma del campione 1 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
<b>Figura 3.4:</b> Diffrattoگرامma del campione 0,25 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
<b>Figura 3.5:</b> Diffrattoگرامma del campione 0,25 wt% Ru/MgO .....	28
<b>Figura 3.6:</b> Diffrattoگرامma del campione 0,25 wt% Ru/CeO <sub>2</sub> .....	28
<b>Figura 3.7:</b> Diffrattoگرامma del campione 0,25 wt% Ru/TiO <sub>2</sub> .....	28
<b>Figura 3.8:</b> Diffrattoگرامma del campione 0,25 wt% Ru/ZrO <sub>2</sub> .....	28
<b>Figura 3.9:</b> Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 1 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
<b>Figura 3.10:</b> Distribuzione dei pori per il campione 1 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
<b>Figura 3.11:</b> Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 0,25 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
<b>Figura 3.12:</b> Distribuzione dei pori per il campione 0,25 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
<b>Figura 3.13:</b> Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 0,25 wt% Ru/MgO .....	31
<b>Figura 3.14:</b> Distribuzione dei pori per il campione 0,25 wt% Ru/MgO .....	31
<b>Figura 3.15:</b> Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 0,25 wt% Ru/CeO <sub>2</sub> .....	31
<b>Figura 3.16:</b> Distribuzione dei pori per il campione 0,25 wt% Ru/CeO <sub>2</sub> .....	31
<b>Figura 3.17:</b> Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 0,25 wt% Ru/TiO <sub>2</sub> .....	32
<b>Figura 3.18:</b> Distribuzione dei pori per il campione 0,25 wt% Ru/TiO <sub>2</sub> .....	32
<b>Figura 3.19:</b> Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 0,25 wt% Ru/ZrO <sub>2</sub> .....	33
<b>Figura 3.20:</b> Distribuzione dei pori per il campione 0,25 wt% Ru/ZrO <sub>2</sub> .....	33
<b>Figura 3.21:</b> Pattern di riduzione per il campione 0,25 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34
<b>Figura 3.22:</b> Pattern di riduzione per il campione 0,25 wt% Ru/MgO .....	34
<b>Figura 3.23:</b> Pattern di riduzione per il campione 0,25 wt% Ru/CeO <sub>2</sub> .....	35
<b>Figura 3.24:</b> Pattern di riduzione per il campione 0,25 wt% Ru/TiO <sub>2</sub> .....	35
<b>Figura 3.25:</b> Pattern di riduzione per il campione 0,25 wt% Ru/ZrO <sub>2</sub> .....	35

<b>Figura 3.26:</b> Profilo di CO <sub>2</sub> -TPD per il campione 0,25 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	37
<b>Figura 3.27:</b> Profilo di CO <sub>2</sub> -TPD per il campione 0,25 wt% Ru/MgO.....	37
<b>Figura 3.28:</b> Profilo di CO <sub>2</sub> -TPD per il campione 0,25 wt% Ru/CeO <sub>2</sub> .....	37
<b>Figura 3.29:</b> Profilo di CO <sub>2</sub> -TPD per il campione 0,25 wt% Ru/TiO <sub>2</sub> .....	37
<b>Figura 3.30:</b> Profilo di CO <sub>2</sub> -TPD per il campione 0,25 wt% Ru/ZrO <sub>2</sub> .....	38
<b>Figura 3.31:</b> Microscopia FESEM del campione 1 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
<b>Figura 3.32:</b> Microscopia FESEM del campione 1 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
<b>Figura 3.33:</b> Microscopia FESEM del campione 0,25 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
<b>Figura 3.34:</b> Microscopia FESEM del campione 0,25 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
<b>Figura 3.35:</b> Microscopia FESEM del campione 0,25 wt% Ru/MgO.....	39
<b>Figura 3.36:</b> Microscopia FESEM del campione 0,25 wt% Ru/MgO.....	39
<b>Figura 3.37:</b> Microscopia FESEM del campione 0,25 wt% Ru/CeO <sub>2</sub> .....	40
<b>Figura 3.38:</b> Microscopia FESEM del campione 0,25 wt% Ru/CeO <sub>2</sub> .....	40
<b>Figura 3.39:</b> Microscopia FESEM del campione 0,25 wt% Ru/TiO <sub>2</sub> .....	40
<b>Figura 3.40:</b> Microscopia FESEM del campione 0,25 wt% Ru/TiO <sub>2</sub> .....	40
<b>Figura 3.41:</b> Microscopia FESEM del campione 0,25 wt% Ru/ZrO <sub>2</sub> .....	40
<b>Figura 3.42:</b> Microscopia FESEM del campione 0,25 wt% Ru/ZrO <sub>2</sub> .....	40
<b>Figura 3.43:</b> Microscopia FESEM, elettroni retro-diffusi per il campione 1 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	41
<b>Figura 3.44:</b> Microscopia FESEM, elettroni retro-diffusi per il campione 0,25 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	41
<b>Figura 3.45:</b> Microscopia FESEM, elettroni retro-diffusi per il campione 0,25 wt% Ru/MgO.....	41
<b>Figura 3.46:</b> Andamento della conversione in funzione del tempo, prove 1-10.....	43
<b>Figura 3.47:</b> Andamento della selettività a CH <sub>4</sub> in funzione del tempo, prove 1-10.....	43
<b>Figura 3.48:</b> Andamento della selettività a CO in funzione del tempo, prove 1-10.....	44
<b>Figura 3.49:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, per le prove 1-7.	45
<b>Figura 3.50:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, con miscela stechiometrica (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4).....	45
<b>Figura 3.51:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, con miscela sub-stechiometrica (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =2).....	46
<b>Figura 3.52:</b> Diagramma CHO.....	47
<b>Figura 3.53:</b> Diagramma CHO.....	47
<b>Figura 3.54:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, durante il TOS, prova #1.....	49
<b>Figura 3.55:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, test di attività, prova #1.....	49
<b>Figura 3.56:</b> Andamento della selettività a CH <sub>4</sub> , in funzione della temperatura, test di attività, prova #1.....	49

<b>Figura 3.57:</b> Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, test di attività, prova #1	49
<b>Figura 3.58:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, durante il TOS, prova #2	50
<b>Figura 3.59:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, test di attività, prova #2	50
<b>Figura 3.60:</b> Andamento della selettività a CH <sub>4</sub> , in funzione della temperatura, test di attività, prova #2	50
<b>Figura 3.61:</b> Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, test di attività, prova #2	50
<b>Figura 3.62:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, durante il TOS, prova #3	51
<b>Figura 3.63:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, test di attività, prova #3	51
<b>Figura 3.64:</b> Andamento della selettività a CH <sub>4</sub> , in funzione della temperatura, test di attività, prova #3	52
<b>Figura 3.65:</b> Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, test di attività, prova #3	52
<b>Figura 3.66:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, durante il TOS, prova #4	53
<b>Figura 3.67:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, test di attività, prova #4	53
<b>Figura 3.68:</b> Andamento della selettività a CH <sub>4</sub> , in funzione della temperatura, test di attività, prova #4	53
<b>Figura 3.69:</b> Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, test di attività, prova #4	53
<b>Figura 3.70:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, durante il TOS, prova #5	54
<b>Figura 3.71:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, test di attività, prova #5	54
<b>Figura 3.72:</b> Andamento della selettività a CH <sub>4</sub> , in funzione della temperatura, test di attività, prova #5	54
<b>Figura 3.73:</b> Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, test di attività, prova #5	54
<b>Figura 3.74:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Al	56
<b>Figura 3.75:</b> Andamento della selettività a CH <sub>4</sub> , in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Al	56

<b>Figura 3.76:</b> Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Al ..	56
<b>Figura 3.77:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Al .....	57
<b>Figura 3.78:</b> Andamento della selettività a CH <sub>4</sub> , in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Al.	57
<b>Figura 3.79:</b> Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Al ..	57
<b>Figura 3.80:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Ti .....	58
<b>Figura 3.81:</b> Andamento della selettività a CH <sub>4</sub> , in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Ti..	58
<b>Figura 3.82:</b> Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Ti...	58
<b>Figura 3.83:</b> Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> , in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Ti .....	59
<b>Figura 3.84:</b> Andamento della selettività a CH <sub>4</sub> , in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Ti..	59
<b>Figura 3.85:</b> Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Ti...	59

## Indice delle Tabelle

<b>Tabella 2.1:</b> Principali reazioni coinvolte nella metanazione della CO <sub>2</sub> , con le relative costanti di equilibrio a 1 bar e 298 K. Tabella adattata da [13].....	8
<b>Tabella 3.1:</b> Taglia media dei cristalliti delle specie costituenti ciascun campione.....	29
<b>Tabella 3.2:</b> Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 1 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
<b>Tabella 3.3:</b> Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 0,25 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
<b>Tabella 3.4:</b> Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 0,25 wt% Ru/MgO .....	31
<b>Tabella 3.5:</b> Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 0,25 wt% Ru/CeO <sub>2</sub> .....	32
<b>Tabella 3.6:</b> Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 0,25 wt% Ru/TiO <sub>2</sub> .....	32
<b>Tabella 3.7:</b> Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 0,25 wt% Ru/ZrO <sub>2</sub> .....	33
<b>Tabella 3.8:</b> Valori del rapporto tra le moli di idrogeno consumato calcolate e le moli di idrogeno consumato teorico .....	36
<b>Tabella 3.9:</b> μmol CO <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> dai picchi di desorbimento, per ciascun campione.....	38
<b>Tabella 3.10:</b> Grado di dispersione della fase metallica, per ciascun campione.....	38
<b>Tabella 3.11:</b> Risultati dell'analisi EDX per ciascun campione .....	42
<b>Tabella 3.12:</b> Composizioni della miscela reagente esplorate.....	42
<b>Tabella 3.13:</b> Condizioni operative per i test catalitici 1-18.....	43
<b>Tabella 3.14:</b> Condizioni operative per i test catalitici 1-7.....	44
<b>Tabella 3.15:</b> Condizioni operative del Time On Stream .....	48
<b>Tabella 3.16:</b> Condizioni operativa del test di attività.....	48
<b>Tabella 3.17:</b> Condizioni operative prova con il campione 025Ru-Al.....	55
<b>Tabella 3.18:</b> Condizioni operative prova con il campione 025Ru-Ti.....	55

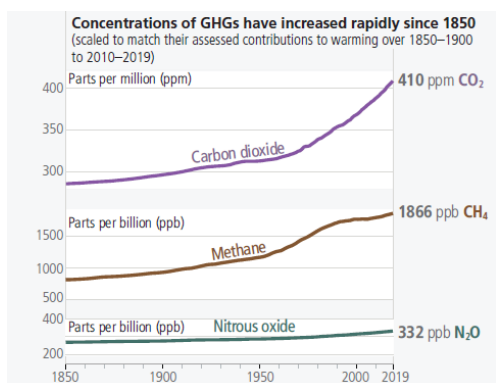


## 1. Introduzione

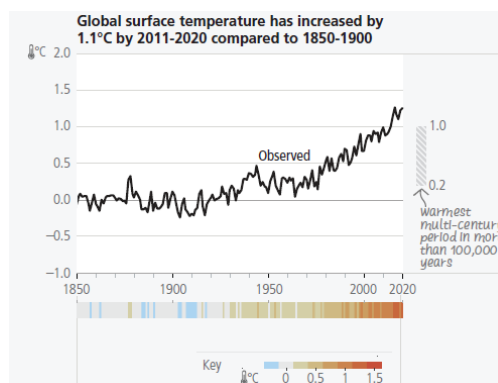
Il cambiamento climatico è un fenomeno divenuto, oramai, una certezza riguardante non solo il nostro futuro, ma anche il presente. Anno dopo anno, gli effetti delle attività umane sull'ecosistema Terra assumono una magnitudo sempre più significativa: aumento della frequenza di incendi, eventi climatici estremi, così come lo scioglimento di grosse masse di ghiacciai sono solo alcune delle conseguenze più tangibili di tale fenomeno.

La crescita della popolazione, l'urbanizzazione e la modernizzazione hanno guidato l'avanzamento scientifico e socioeconomico, facendo, di conseguenza, aumentare il fabbisogno energetico. Ad oggi, la quota maggiore della richiesta energetica è soddisfatta tramite lo sfruttamento di risorse non rinnovabili: il carbone, nonostante sia il combustibile fossile maggiormente intensivo, rappresenta ancora più di un terzo della generazione di energia elettrica; il petrolio, che continuerà ad avere un ruolo cruciale nella produzione di plastiche e *chemicals*; il gas naturale, che costituisce un quarto delle fonti di energia elettrica [1].

La forte dipendenza dalle fonti fossili ha causato una massiccia emissione di gas serra (*Green House Gases*, GHG), il cui effetto occupa un ruolo primario nel riscaldamento globale. Gas come CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O hanno un effetto schermante, permettendo il passaggio della radiazione solare e rallentando l'emissione della radiazione infrarossa emessa dalla Terra, così da causare un progressivo aumento della temperatura terrestre.



**Figura 1.1:** Andamento della concentrazione dei GHG. Figura adattata da [2]

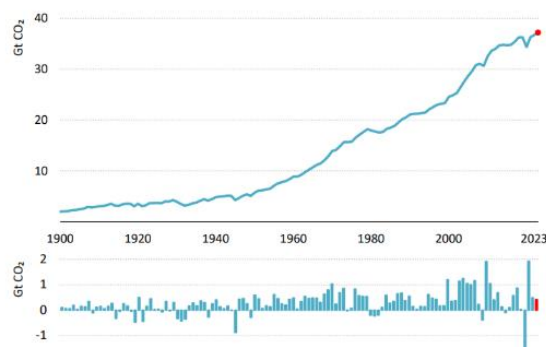


**Figura 1.2:** Aumento della temperatura terrestre, nel corso dei decenni. Figura adattata da [2]

Tra i gas serra, il contributo primario è dato dall'anidride carbonica, la cui concentrazione in atmosfera, ad oggi, supera le 420 ppm. Al fine di comprendere il ruolo della CO<sub>2</sub> nel cambiamento climatico, si ragiona partendo dal ciclo del carbonio, processo naturale tramite cui vi è un continuo scambio di carbonio tra la Terra e l'atmosfera. Il carbonio è naturalmente immagazzinato in rocce, sedimenti, oceani ed organismi viventi e viene rilasciato in condizioni quali morte di piante e animali, eruzioni vulcaniche e combustione di materiale organico. Questo delicato equilibrio, che garantisce la giusta concentrazione di carbonio in tutti i serbatoi naturali, viene notevolmente alterato dalle attività umane, che causano una sovrapproduzione di CO<sub>2</sub> ed un cambiamento nell'utilizzo dei suoli, disboscando ed eliminando grosse quantità di piante, fondamentali per fissare il carbonio presente in atmosfera [3].

A partire dal 1990, l'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) utilizza il *Global Warming Potential* (GWP) per confrontare l'impatto dei GHG sul fenomeno del riscaldamento globale. Questo parametro, dipendente sia dall'efficienza della molecola come gas serra, sia dalla sua permanenza in atmosfera (*atmospheric lifetime*), quantifica l'energia assorbita da 1 tonnellata di gas serra emesso in un definito intervallo di tempo rispetto all'emissione di 1 tonnellata di CO<sub>2</sub>. L'anidride carbonica, per definizione, ha un GWP pari ad 1, indipendentemente dalla base temporale considerata. Il metano (GWP pari a 27-30 su 100 anni) [4], insieme ad altri gas come CFC e HFC, è in grado di assorbire una maggiore quantità di calore rispetto alla CO<sub>2</sub>, ma è presente in atmosfera in concentrazioni minori.

Ad oggi, la principale fonte di gas serra riguarda la produzione ed il consumo di energia: nel 2023 le emissioni globali di CO<sub>2</sub>, collegate al settore energetico, sono cresciute dell'1,1%, pari a 410 Mt, di cui il 65% è legato al consumo di carbone. Questo aumento ha portato al raggiungimento di un nuovo record di emissioni pari a 37,4 Gt [5].



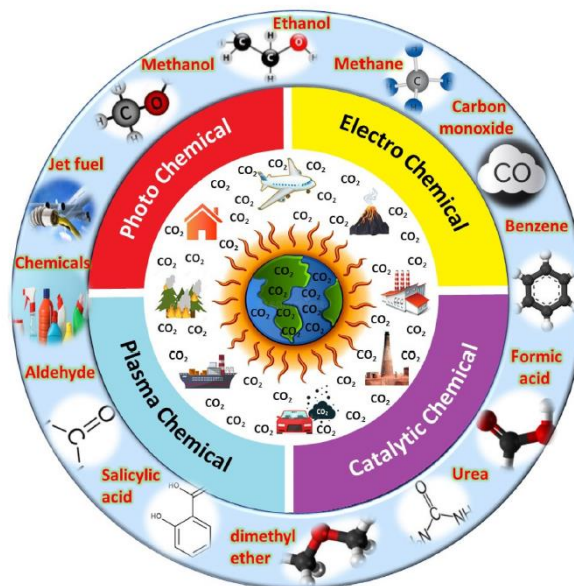
**Figura 1.3:** Andamento temporale delle emissioni globali di CO<sub>2</sub>. Figura adattata da [5]

In Figura 1.3 sono riportati l'andamento e il corrispondente tasso di variazione delle emissioni globali di anidride carbonica legate al consumo energetico.

Il *World Resources Institute* (WRI) ha fornito una previsione riguardante l'andamento delle emissioni globali di CO<sub>2</sub>, secondo cui, in assenza di concreti provvedimenti nella lotta al cambiamento climatico, il rilascio di anidride carbonica potrebbe arrivare a quota 94 Gt CO<sub>2</sub> eq/yr nel 2100. [6]

Le attuali condizioni climatiche dimostrano quanto sia urgente un'azione correttiva tale da rallentare, per quanto possibile, il loro peggioramento. Tra i principali provvedimenti, nel 2015, nell'ambito della Cop21, è stato stipulato l'accordo di Parigi, firmato da 194 paesi e dall'Unione Europea. L'accordo ha come obiettivo primario limitare l'innalzamento della temperatura globale al di sotto dei 2°C, riducendo le emissioni di CO<sub>2</sub> del 40% entro il 2030, rispetto ai livelli del 1990. Nel giugno 2021, il Parlamento Europeo ha approvato la legge UE sul clima, il cui fine è il raggiungimento della neutralità climatica entro il 2050, come obiettivo a lungo termine dell'accordo di Parigi [7].

Recentemente, sono state sviluppate diverse tecniche per la conversione diretta della CO<sub>2</sub> in prodotti ad alto valore aggiunto.



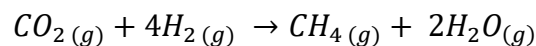
**Figura 1.4:** Tecniche di riutilizzo della CO<sub>2</sub> per la sintesi di prodotti ad alto valore aggiunto. Figura adattata da [8]

La produzione di metanolo rappresenta una delle soluzioni maggiormente favorite, in ragione della versatilità di tale composto: il metanolo può essere utilizzato come *fuel* o per

la produzione di *petrochemicals*, tramite il processo MTH (*Methanol To Hydrocarbons*). Ad oggi, una tecnologia industrialmente consolidata consiste nell'uso di catalizzatori Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9], vista la elevata reattività ed economicità. Han et al. [10] hanno considerato l'applicazione di catalizzatori a base Cu/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> ed indagato l'interazione metallo-supporto, fondamentale per le prestazioni catalitiche.

L'etanolo, il cui utilizzo varia da solvente industriale ad additivo per la benzina, può essere prodotto, dopo una prima conversione della CO<sub>2</sub> a metanolo, utilizzando un catalizzatore a base Cu o Co, tramite una seconda conversione da CH<sub>3</sub>OH a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, in presenza di uno specifico catalizzatore a base Rh o Pd [11]. Caldeira et al. [12] hanno studiato l'idrogenazione dell'anidride carbonica, tramite l'uso di vapore come fonte alternativa di idrogeno, su un catalizzatore a base Cu, indagando l'influenza dell'acqua e dello stato ossidativo del rame sulla produzione di etanolo.

La conversione in *substitute natural gas* (SNG) [13] occupa una posizione di rilievo, tra le tecniche di riciclo della CO<sub>2</sub>: il gas naturale ha un elevato potere calorifico (55.7 kJ/g), può essere facilmente stoccato e distribuito nelle reti già esistenti, senza alcun costo aggiuntivo. Questi aspetti hanno reso la metanazione dell'anidride carbonica un processo di grande interesse e oggetto di numerosi studi, incentrati su differenti aspetti dei sistemi catalitici, quali fase attiva, tipo di supporto e presenza di promotori. La reazione di metanazione, riportata in Eq.1, soffre di alcuni inconvenienti, come la formazione di *coke*, l'esotermicità e le numerose reazioni secondarie, che rendono necessario un attento focus sui catalizzatori da utilizzare. La ricerca si concentra soprattutto sull'effetto combinato di fattori quali vacanze di ossigeno, interazione supporto-metallo, acidità/basicità, riducibilità, porosità ed area superficiale.



Eq.1

L'anidride carbonica è una molecola lineare, altamente inerte, stabile e diamagnetica, caratteristiche che rendono il suo processo di conversione molto complesso. La condivisione degli elettroni tra l'ossigeno ed il carbonio, risultante nel doppio legame, permette ad entrambe le specie di raggiungere l'ottetto: il processo di riduzione del carbonio da C<sup>4+</sup> (CO<sub>2</sub>) a C<sup>4-</sup> (CH<sub>4</sub>) è caratterizzato da un'elevata barriera energetica (293 kJ/mol, a temperatura ambiente). In presenza di idrogeno, grazie al più alto valore di energia libera di Gibbs, la conversione di CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> presenta un valore di ΔH pari a -165 kJ/mol. Da queste

considerazioni risulta quanto più evidente la necessità di ricercare un performante e adeguato sistema catalitico, così come l'ottimizzazione delle condizioni di processo.

Nell'ambito della sintesi di metano, sono stati recentemente introdotti i materiali bifunzionali (*Dual Function Material*, DFM) [14] già utilizzati per la produzione di syngas e metanolo. La presenza di un metallo alcalino o alcalino/terroso, per l'adsorbimento della CO<sub>2</sub>, e di un metallo nobile, per promuovere la metanazione, permette di realizzare, in un'unica struttura, lo stoccaggio e la diretta conversione a metano. Marin et al. [15] hanno studiato l'utilizzo di materiali contenenti ossidi di Ni, sintetizzati riducendo in idrogeno idrotalciti contenenti nichel, a temperature moderate, senza preventiva calcinazione, risultando in un aumento di CO<sub>2</sub> adsorbita e di produttività di CH<sub>4</sub>, rispetto a materiali già trattati in letteratura.

La riduzione fotocatalitica dell'anidride carbonica si presenta come possibile *green route* per la sua eliminazione, permettendo, contestualmente, di ottenere prodotti ad alto valore aggiunto. Le MOF (*Metal Organic Framework*) sono state recentemente introdotte nell'ambito della foto-elettrocatalisi, in ragione della loro flessibile struttura e porosità regolabile, caratteristiche ideali per un efficace adsorbimento di CO<sub>2</sub>. Il processo fotocatalitico si basa sulla momentanea polarizzazione del materiale semiconduttivo, a seguito dell'incidenza di un fascio di fotoni sul catalizzatore: le cariche eccitate si muovono verso la superficie del materiale, dove avvengono processi ossido-riduttivi. Si sono testate MOF sia mono che bi-metalliche: in particolare, le prestazioni della (Co-Fe)-MOF e della (Ni-Fe)-MOF risultano essere migliori rispetto al caso Fe-MOF, con produzioni di CO, rispettivamente, 8 e 3 volte maggiori rispetto al caso mono-metallico. Nonostante i promettenti risultati, l'applicazione di queste strutture necessita ulteriori approfondimenti, soprattutto riguardanti alcune limitazioni quali la separazione delle cariche e l'assorbimento della luce [16].

Altro campo di applicazione riguarda l'utilizzo diretto dell'anidride carbonica, il cui mercato risulta essere molto vario. Nell'industria alimentare, la CO<sub>2</sub> viene usata per la creazione di atmosfere protettive, così da preservare le proprietà organolettiche dei cibi, limitando l'uso di conservanti artificiali, così come per la carbonatazione delle bevande [17]. Nella refrigerazione, l'anidride carbonica rappresenta una valida alternativa naturale ai classici refrigeranti sintetici, date le ottime proprietà termodinamiche, quali elevato contenuto energetico, minima sensibilità alle cadute di pressione e bassa viscosità [18].

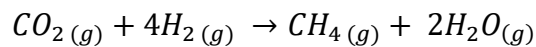
Nel presente lavoro di Tesi, si è posto un focus sulla metanazione della CO<sub>2</sub> a pressione atmosferica catalizzata da materiali bifunzionali, in cui la fase metallica è costituita da rutenio. Nello specifico si sono indagate le prestazioni di catalizzatori caricati al 0,25 wt% di Ru, realizzati con differenti supporti, per verificare l'applicabilità di sistemi a basso contenuto di metallo. Nell'ambito dell'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, il rutenio [19] è tra i metalli maggiormente utilizzati, in ragione delle ottime *performance* catalitiche: nel suo stato ridotto, mostra una notevole efficacia di dissociazione di H<sub>2</sub>, così da facilitarne l'interazione con la CO<sub>2</sub> adsorbita sulla superficie del catalizzatore, già a basse temperature. Inoltre, il rutenio offre un'elevata attività, potenziando la selettività verso il CH<sub>4</sub>, e stabilità a lungo termine [20]. Nonostante le ottime proprietà, l'applicabilità su scala industriale di catalizzatori a base rutenio è limitata, per via dell'elevato costo del metallo, attualmente quotato a 18,74 €/g [21], e della scarsa reperibilità. Di conseguenza, questi sistemi necessitano di ulteriori studi ed approfondimenti, al fine di individuare un *optimum* tra attività catalitica e costi. In ragione di ciò, nel presente lavoro di Tesi, sono stati sintetizzati sei differenti catalizzatori, tutti a basso contenuto di rutenio, utilizzando differenti supporti: 1wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,25wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,25wt% Ru/MgO, 0,25wt% Ru/CeO<sub>2</sub>, 0,25wt% Ru/TiO<sub>2</sub>, 0,25wt% Ru/ZrO<sub>2</sub>. Ognuno dei sopracitati campioni è stato testato in un reattore a letto fisso, in una corrente di idrogeno e anidride carbonica, con rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4, diluita in azoto. Lo scopo del lavoro è stato duplice, da una parte verificare le prestazioni di catalizzatori con un minor contenuto di fase attiva rispetto ai campioni commerciali, dall'altra vagliare differenti supporti, sia inerti, che attivi, così da individuare la miglior combinazione metallo/supporto.

## 2. Metanazione

La metanazione di CO<sub>2</sub> e CO, studiata per la prima volta nel 1902, dai chimici Paul Sabatier e Jean-Baptiste Senderens, è stata ed è tutt'ora ampiamente utilizzata in varie applicazioni. L'idrogenazione di CO<sub>2</sub>/CO inizia ad essere considerata per la produzione di *Substitute Natural Gas* (SNG) negli anni '70, per far fronte alla crisi petrolifera in atto [13]. Ad oggi, in un'ottica di sostenibilità, la metanazione rappresenta la principale via di cattura e riutilizzo della CO<sub>2</sub>. Al fine di comprendere al meglio il reale potenziale dei sistemi basati sull'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, è necessario porre attenzione sullo scheletro del processo, a partire dalla termodinamica, fino a toccare le soluzioni catalitiche, necessarie per l'applicabilità del suddetto processo.

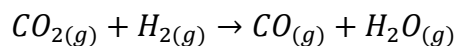
### 2.1 Termodinamica

La metanazione dell'anidride carbonica [13], riportata in Eq.2, è una reazione termodinamicamente favorita in condizioni di bassa temperatura ( $\Delta H_{298K} = -165$  kJ/mol) e pressione atmosferica. In questo stato, il prodotto primario della reazione è il metano, accompagnato, come sottoprodotto, dall'acqua.



Eq.2

All'aumentare della temperatura, la selettività si sposta drasticamente verso il monossido di carbonio, come risultato della reazione secondaria di *Reverse Water Gas Shift* (RWGS), riportata in Eq.3.

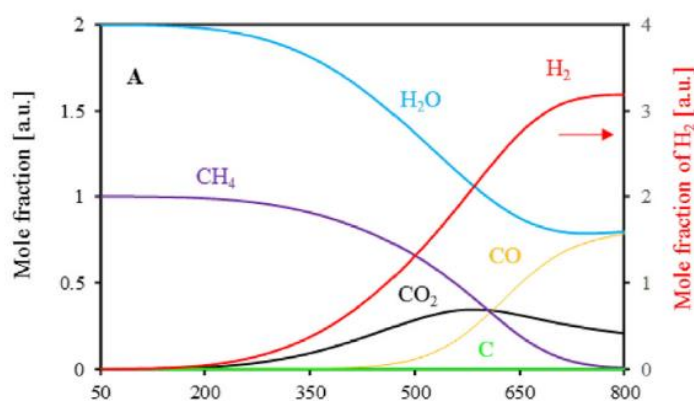


Eq.3

Durante una prova di metanazione, sulla base della temperatura di lavoro, possono avvenire numerose reazioni secondarie, come la metanazione di CO [22] e la reazione di Boudouard. Questo aspetto rende necessaria un'ottimizzazione delle condizioni di lavoro, soprattutto temperatura, pressione e rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, al fine di far convergere la selettività della reazione verso la produzione di metano.

#	Reazione	Equazione	ln(K)	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta H$
1	Metanazione di CO <sub>2</sub>	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	24,868	-141,932	-214,497	-164,747
2	RWGS	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-5,011	28,602	42,045	41,138
3	Reazione di Boudouard	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	21,026	-120.004	-175,812	-172,423
4	Metanazione di CO	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	19,857	-113.330	-172,452	206

**Tabella 2.1:** Principali reazioni coinvolte nella metanazione della CO<sub>2</sub>, con le relative costanti di equilibrio a 1 bar e 298 K. Tabella adattata da [13]



**Figura 2.1:** composizione molare di equilibrio di una reazione di metanazione condotta a 1 bar e  $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ , ottenuto tramite minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. Figura adattata da [13]

Osservando Fig.2.1, risulta evidente come, fino a 350°C, la CO<sub>2</sub> si converta totalmente a metano, mentre a temperature superiori a 450°C, la concentrazione di monossido di carbonio inizi ad aumentare in maniera tangibile, mentre quella di metano decresca, come effetto della reazione di RWGS.

Il rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  influenza sensibilmente sia la conversione di anidride carbonica, che la selettività a metano [13], così da risultare parametro fondamentale per l'ottimizzazione del processo di metanazione. Fan et al. [23] hanno valutato l'effetto combinato di temperatura e rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  sulla distribuzione dei prodotti all'equilibrio: con un rapporto pari a 4, nel range di 150°C-400°C, i prodotti principali sono CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O, con progressiva diminuzione della concentrazione di metano, all'aumentare della temperatura. Come ci si aspetta, al di sopra dei 450°C, la reazione di *Reverse Water Gas Shift* diventa più favorita termodinamicamente. Alzando il rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  a 5, il calo di produzione di CH<sub>4</sub>, così come lo spostamento della selettività verso il CO, risultano essere meno marcati,

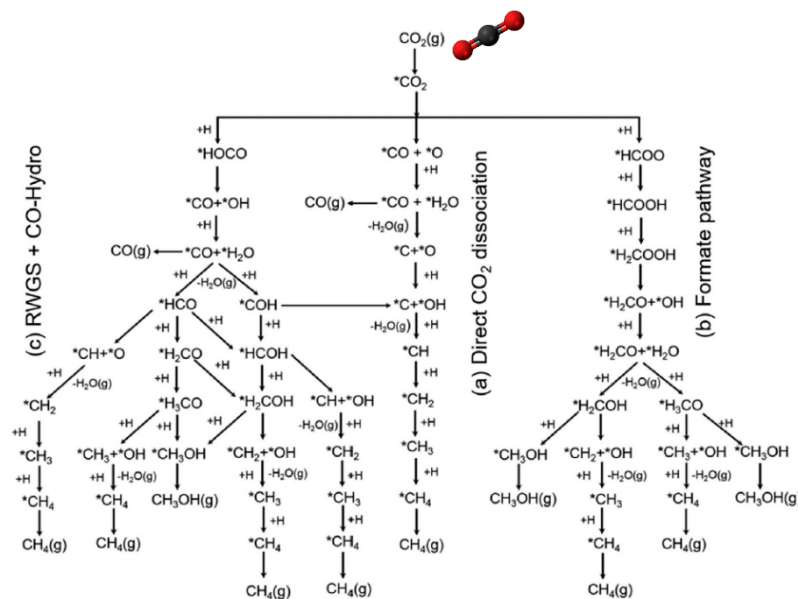
probabilmente grazie alla presenza di un maggiore quantitativo di H<sub>2</sub>, in grado di idrogenare completamente la CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>.

La metanazione è una reazione in fase gas, con diminuzione del numero di moli: un aumento di pressione è in grado di promuovere termodinamicamente il processo, determinando un aumento della conversione di CO<sub>2</sub> [24].

## 2.2 Meccanismo di reazione

Nonostante la metanazione sia una reazione piuttosto semplice, il meccanismo alla sua base non è stato ancora definito in maniera chiara e puntuale. I punti di discussione riguardano maggiormente la tipologia di intermedi che si formano sulla superficie del catalizzatore ed il ruolo che queste specie ricoprono nella sintesi di metano [13]. Sono stati individuati tre possibili schemi di reazione (Fig.2.2), ognuno dei quali inizia con l'idrogenazione dell'anidride carbonica:

- Diretta dissociazione della CO<sub>2</sub>;
- Via del formiato;
- Metanazione di CO derivante da RWGS.



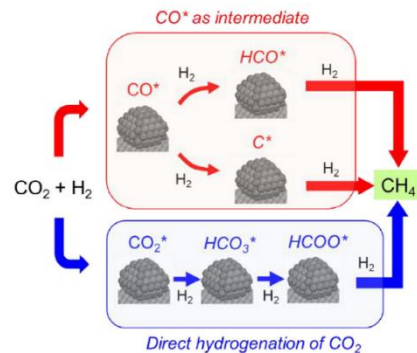
**Figura 2.2:** Possibili meccanismi per la reazione di metanazione.

Figura adattata da [25]

Nel primo caso, la CO<sub>2</sub>\* subisce una dissociazione diretta in CO\* e O\* e, conseguentemente, il monossido di carbonio formatosi va incontro a metanazione [26]. Il processo è esotermico (-73.09 kJ/mol); il CO\* si dissocia in C\* e O\*, convertiti in CH<sub>4</sub> tramite idrogenazione. Tra

le possibili specie, il monossido di carbonio rappresenta il principale intermedio di reazione, mentre, in misura minore, si possono trovare carbonili, idrossili e HCOO.

Nel secondo caso, la sintesi di metano avviene per rottura del legame C-O in specie quali H<sub>2</sub>COH oppure H<sub>3</sub>CO, formatesi a partire dall'idrogenazione della CO<sub>2</sub>\*.



**Figura 2.3:** Rappresentazione schematica dei meccanismi di reazione a) e b). Figura adattata da [19]

Nel terzo caso, si ha formazione di CO dalla reazione di *Reverse Water gas Shift* (RWGS), successivamente idrogenato a CH<sub>4</sub>.

Il meccanismo con cui si sviluppa la reazione è notevolmente influenzato dalle specie costituenti il catalizzatore, sia metallo, che supporto. Un supporto attivo come CeO<sub>2</sub> [27] è in grado di generare numerosi intermedi, come carbonati, bicarbonati e CO\*, già a basse temperature. Inoltre, l'elevata concentrazione di vacanze di ossigeno permette di legare le specie adsorbite in misura maggiore rispetto ad altri siti di ossigeno e contribuisce notevolmente alla loro dissociazione. Chen et al. [28] hanno indagato riguardo all'effetto dell'aggiunta di un promotore Zr sulle prestazioni di un catalizzatore Ni/SiO<sub>2</sub>. In assenza di zirconio, le particelle di nichel catalizzano la conversione di CO<sub>2</sub>, secondo la reazione di RWGS, ma non sono in grado di proseguire l'idrogenazione di CO a CH<sub>4</sub>. Al contrario, la presenza di Zr promuove sensibilmente l'idrogenazione di anidride carbonica a metano.

## 2.3 Catalizzatori

Il catalizzatore costituisce un elemento basilare di un qualsiasi processo chimico, essendo in grado di apportare numerosi vantaggi sia in termini di efficienza che economicità. Il principale scopo di un catalizzatore è quello di offrire un percorso di reazione alternativo, caratterizzato da una minore energia di attivazione, senza che esso sia consumato nel processo. Secondo la teoria degli urti, un evento reattivo può avvenire solo se le molecole

collidono con un valore di energia superiore all'energia cinetica minima necessaria, ossia l'energia di attivazione. Dunque, la presenza di un catalizzatore permette ad una maggiore quantità di reagenti di superare la barriera energetica, inferiore rispetto al caso non catalizzato, a parità di temperatura, senza avere alcun effetto sulla posizione dell'equilibrio: il catalizzatore accelera sia la reazione diretta che quella inversa, mantenendo immutata la costante di equilibrio. La catalisi può essere di due tipi, omogenea, nel caso in cui il catalizzatore sia nella stessa fase dei reagenti, oppure eterogenea, comunemente realizzata con solidi ad elevata area superficiale. In quest'ultimo caso, il solido catalitico adsorbe la molecola reagente sulla sua superficie, così da indebolirne i legami e facilitarne la scissione, accelerando la reazione [29].

### 2.3.1 Caratteristiche di un sistema catalitico

Nell'ambito della metanazione dell'anidride carbonica, lo studio dei sistemi catalitici è in continuo approfondimento: la ricerca scientifica offre numerose soluzioni, sia consolidate, sia emergenti, che spaziano tra elettro/foto-catalisi e termo-catalisi. Un buon catalizzatore per la conversione della CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> deve possedere specifiche caratteristiche, quali attività, selettività, stabilità, area superficiale, dispersione del metallo, riducibilità, basicità, interazione metallo-supporto, vacanze di ossigeno, di seguito illustrate.

Le prestazioni di un catalizzatore possono essere stimate tramite lo studio dell'**attività catalitica**, definita dai parametri conversione e selettività. Al fine di confrontare le prestazioni di differenti catalizzatori si ricorre al calcolo della *Gas Hourly Space Velocity* (GHSV), definita come il rapporto tra la portata di gas alimentato ed il volume del letto catalitico.

La **selettività** permette di misurare la capacità del catalizzatore di favorire la conversione dei reagenti nel prodotto desiderato. Come precedentemente mostrato, durante l'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, in base alla temperatura di lavoro, possono occorrere una o più reazioni secondarie, i cui prodotti abbassano la selettività verso il metano, diminuendo la resa della reazione di metanazione, essendo quest'ultima data dal prodotto tra la conversione di CO<sub>2</sub> e la selettività a CH<sub>4</sub>.

La **stabilità** è una misura fondamentale delle *performance* del catalizzatore durante successivi cicli di reazione, utile per comprendere l'applicabilità del materiale a livello industriale.

Il supporto deve possedere un'elevata **area specifica superficiale**, così da favorire una buona dispersione della fase metallica e permettere la creazione di numerosi siti attivi, in cui le molecole adsorbite si ancorano e reagiscono.

Un'omogenea **dispersione del metallo** sul supporto solido garantisce una maggiore superficie della fase attiva esposta. Questa caratteristica è fortemente dipendente dal metodo utilizzato per la sintesi del catalizzatore.

La **riducibilità** esprime la capacità del supporto e del metallo di ridursi, così da favorire il chemisorbimento dei reagenti.

La **basicità** è determinata dalla presenza di siti basici sul supporto, che favoriscono, tramite un'interazione acido/base, l'adsorbimento di CO<sub>2</sub>, molecola debolmente acida [30]. La basicità può essere classificata in debole, media e forte, sulla base della temperatura di desorbimento: debole se il desorbimento avviene a temperature <150°C, media se occorre tra 150°C e 400°C, forte se si verifica oltre i 450°C [31].

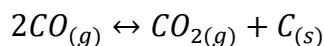
L'**interazione metallo-supporto** permette di migliorare l'attività e la stabilità del sistema catalitico. Una più forte interazione favorisce l'adsorbimento della CO<sub>2</sub> e la sua conversione negli intermedi di reazione [31].

La presenza di **vacanze di ossigeno** è uno dei parametri fondamentali nella scelta del tipo di supporto per il sistema catalitico. Le specie che presentano un'elevata densità di difetti di ossigeno, come CeO<sub>2</sub>, facilitano la repentina conversione della CO<sub>2</sub> e scomparsa degli intermedi [32]. La formazione di vacanze di ossigeno avviene in materiali che presentano specie O<sup>2-</sup>, le quali, in base alle condizioni esterne, possono essere rimosse dalla loro posizione originaria, generando due elettroni ( $O^{2-} \rightarrow O_v + 2e^-$ ), che possono essere trasferiti e a specie metalliche adiacenti, abbassandone la valenza, e ad altre specie contenenti ossigeno [33].

Nella scelta di un buon sistema catalitico, oltre alle caratteristiche sopracitate, è imprescindibile guardare verso la sostenibilità, sia in termini ambientali, sia economici. Nel primo caso, bisogna orientare la scelta dei materiali verso sostanze che non siano nocive, e per l'ambiente e per l'uomo. Nel caso in cui ciò non sia possibile, è doveroso cercare di ottimizzare le condizioni di processo per un minor consumo dei materiali. Nel secondo caso, in un'ottica di riproducibilità a livello industriale, bisognerebbe scegliere un materiale che sia quanto più economico possibile.

### 2.3.2 Fenomeni di disattivazione

La disattivazione di un catalizzatore è un fenomeno molto frequente in catalisi eterogenea e può presentarsi, nel corso della vita operativa del materiale, in diverse forme. I meccanismi di disattivazione sono molto vari e, in alcuni casi, in base alla scala del processo, possono essere monitorati e gestiti [34]. Nel caso di sistemi catalitici per la metanazione dell'anidride carbonica, i fenomeni di disattivazione in cui tali materiali possono incorrere sono di natura sia fisica, come sporcamento (*fouling*), attrito e degradazione termica (*sintering*), sia chimica, come avvelenamento e reazioni vapore-solido [13]. Tra i processi di disattivazione fisica, il *fouling* ed il *sintering* sono i meccanismi che occorrono più frequentemente. Il *fouling* consiste nel blocco dei siti attivi e dei pori del supporto, rendendoli inaccessibili ai reagenti, causato dalla formazione e deposizione di *coke* (Eq.4).



Eq.4

Al fine di contenere il fenomeno di disattivazione per sporcamento, è auspicabile lavorare ad una composizione della miscela reagente che sia quanto più lontana dalla zona di formazione di *coke*, indicazione che può essere reperita attraverso il diagramma ternario CHO.

Il *sintering* è un fenomeno di disattivazione dovuto principalmente alla elevata esotermicità della reazione, che comporta inevitabilmente la formazione di *hot-spot* [35]. Generalmente gli effetti della degradazione termica sono di due tipi, diminuzione dell'area superficiale causata dalla crescita di cristalliti sui siti attivi e collasso delle porosità del supporto [36].

Nell'ambito della disattivazione chimica, l'avvelenamento rappresenta la problematica principale, sia in termini di frequenza che di magnitudo. L'avvelenamento della fase metallica del catalizzatore è dovuto alla tendenza di impurità, reagenti o prodotti ad adsorbirsi sui siti attivi, impedendo ad altre molecole di accedervi. Nei veleni più comuni rientrano composti solforati [37], ammoniacca, acetilene e sostanze contenenti elementi come P, Pb, Hg, As, Zn [36]. Una possibilità per contrastare la disattivazione da avvelenamento consiste nell'aggiunta di un promotore nella composizione del catalizzatore. Xu et al. [38] hanno testato un catalizzatore 1Fe-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per la metanazione della CO<sub>2</sub>, in un ambiente contenente SO<sub>2</sub>, verificando una maggiore resistenza all'avvelenamento da zolfo, grazie alla presenza di ferro.

La disattivazione del catalizzatore è tra le problematiche che maggiormente influenzano l'applicabilità del sistema su scala industriale e ciò rende indispensabile il suo studio e la comprensione dei possibili meccanismi di deterioramento, al fine di formulare il design più adeguato.

### 2.3.3 Metodi di sintesi

Come illustrato nel Paragrafo 2.3.1, le caratteristiche chimico-fisiche del catalizzatore sono fondamentali per il raggiungimento di soddisfacenti *performance* del sistema. Tali caratteristiche sono strettamente collegate al metodo utilizzato per la sintesi del materiale, cosicché sia possibile modularne le qualità. Sol-gel ed impregnazione sono tra i metodi maggiormente impiegati, in ragione della loro versatilità. Il metodo sol-gel è tipicamente adoperato per la sintesi di catalizzatori solidi porosi e garantisce un buon controllo della *texture* e della morfologia superficiale del materiale. L'impregnazione è tra i metodi di sintesi più diffusi, in ragione della semplicità della procedura. La tecnica consiste nel mettere in contatto il supporto solido con il precursore metallico in fase acquosa e, conseguentemente, far evaporare il solvente. Per garantire la deposizione e l'omogenea dispersione del metallo, la procedura può essere condotta tramite l'uso di un evaporatore rotante, agitatore magnetico o sonificatore [36]. Rontogianni et al. [39] hanno investigato l'effetto del metodo di preparazione del catalizzatore sulla resa di idrogenazione di CO<sub>2</sub>. Nello specifico, sono stati sintetizzati e testati due campioni di nichel su silice mesoporosa, in cui la deposizione del metallo è stata effettuata con un metodo *one-pot* e per impregnazione ad umido. Nel primo caso, il catalizzatore ha mostrato poca attività nei confronti della metanazione, mentre è risultato efficace nella reazione di RWGS, permettendo di produrre *syngas* a basse temperature. Nel secondo caso, il comportamento del campione si è dimostrato opposto al caso precedente.

### 2.3.4 Fase attiva

Nella composizione di un catalizzatore per la metanazione della CO<sub>2</sub>, la presenza di un metallo attivo è essenziale. La presenza del legame C=O (forza di legame 806 kJ/mol) rende l'anidride carbonica una molecola altamente stabile ed inerte, caratteristiche che rendono necessaria la presenza di una specie che attivi la CO<sub>2</sub> e promuova la dissociazione della molecola di H<sub>2</sub> [40]. Tra le diverse possibilità, i metalli di transizione dei gruppi 8-10 della tavola periodica sono particolarmente adatti, in ragione della loro capacità nell'attivazione della molecola di CO<sub>2</sub>. La reattività del singolo metallo all'interno del catalizzatore dipende

da diversi fattori, quali interazione metallo-supporto e temperatura di riduzione, ma, secondo una stima generale, le suddette specie possono essere ordinate come segue: Ru > Ir > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag [13]. Tra i metalli non-nobili, il nichel ha suscitato particolare interesse, grazie alle ottime prestazioni mostrate, in termini di attività e selettività. Inoltre, la buona reperibilità del suddetto metallo ed i costi ad essa associati rendono il nichel adeguato all'applicazione su scala industriale [41]. Kumar et al. [42] hanno investigato le prestazioni di diversi catalizzatori a base  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizzando differenti fasi attive, sia mono che bimetalliche. Il campione Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha mostrato attività molto simili a catalizzatori contenenti metalli nobili, quali rodio e rutenio, con un valore di selettività a CH<sub>4</sub> dell'88%. Al di là dei vantaggi appena illustrati, il nichel soffre di alcune problematiche, legate soprattutto alla disattivazione per deposizione di *coke* e al *sintering* delle particelle metalliche. Da recenti studi è emerso come l'utilizzo di promotori, quali rutenio, platino e altre specie metalliche, possa rappresentare un'efficace soluzione al fine di compensare le limitazioni sopracitate. In particolare, l'impiego di rutenio agevola la attivazione del catalizzatore, grazie alla capacità del metallo nobile di promuovere la dissociazione di H<sub>2</sub>, così da facilitarne l'interazione con la CO<sub>2</sub> adsorbita [41].

Tra i metalli nobili, la scelta coinvolge principalmente rutenio, rodio e platino, in ragione delle *performance* offerte, specialmente a bassa temperatura. Il rutenio è spesso considerato la scelta migliore, in termini di prestazioni, mostrando elevata attività già a basse temperature, e di costo, essendo il metallo più economico tra le specie nobili. È in grado di indirizzare la selettività verso la produzione di CH<sub>4</sub>, così come di garantire un'ottima stabilità per la reazione di metanazione, promuovendo un'efficace dissociazione della molecola di H<sub>2</sub> e del legame C=O [43]. Inoltre, grazie alla significativa attività per grammo di catalizzatore, il rutenio può essere incorporato in rivestimenti sottili o utilizzato in reattori a micro-canali, così da garantire anche un'efficiente dissipazione del calore e, di conseguenza, una maggiore stabilità termica [44].

### 2.3.5 Supporto

L'attività di un catalizzatore, determinata in gran misura dalla fase metallica, può essere potenziata tramite la scelta di un opportuno supporto, grazie alle proprietà fisico-chimiche offerte, quali elevata area superficiale, buona dispersione del metallo, mobilità degli elettroni e siti attivi aggiuntivi [13]. Nel campo dell'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, la scelta del materiale su cui depositare il metallo è molto varia e comprende supporti inerti (SiO<sub>2</sub>) o debolmente acidi (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), riducibili (CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), basici (MgO), così come strutture

quali zeoliti, *Metal Organic Framework* (MOF) e nanostrutture porose. L'allumina, nello specifico la fase  $\gamma$ , è tra i supporti convenzionalmente impiegati: il materiale presenta una struttura porosa ben sviluppata e proprietà superficiali acido/basiche. Musab Ahmed et al. [45] hanno indagato le prestazioni di catalizzatori a base nichel utilizzando differenti supporti, sintetizzati tramite un processo solvotermale. Dai risultati delle caratterizzazioni dei materiali, è stato possibile classificare i diversi campioni, in termini di area superficiale specifica, dimensione delle particelle e diametro medio dei pori, come segue:  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3$ . Inoltre, dall'analisi XPS (*X-Ray Photo-Electron Spectroscopy*) sui catalizzatori ridotti, si evince che il campione  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  contiene nichel metallico ( $\text{Ni}^0$ ) in misura maggiore rispetto agli altri materiali testati, probabilmente grazie alla più forte interazione metallo-supporto ed elevata area superficiale. In termini di costo-efficacia, un catalizzatore  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  rappresenta la migliore scelta, rispetto a catalizzatori contenenti metalli come rutenio o rodio. Nella pratica, l'applicazione di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  è limitata, specialmente ad alta temperatura, da fenomeni quali deposizione di *coke* e *sintering* [46], il che rende necessaria un'attenta analisi della composizione del catalizzatore, del metodo di sintesi, così come del design di processo.

Gli ossidi riducibili come  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  sono degli ottimi candidati nella scelta del supporto per catalizzatori di metanazione, grazie alla peculiarità di possedere un elevato numero di vacanze di ossigeno. I difetti di ossigeno hanno un forte impatto sulle prestazioni del catalizzatore, essendo in grado di attivare la molecola di  $\text{CO}_2$  e di favorirne l'adsorbimento sulla superficie del materiale. L'anidride carbonica dona gli elettroni dell'atomo di ossigeno alla vacanza presente sulla superficie del supporto, così da abbassare l'energia di attivazione della  $\text{CO}_2$  [47]. L'ossido di cerio ( $\text{CeO}_2$ ) è un materiale particolarmente attenzionato poiché, grazie all'elevato numero di vacanze di ossigeno, è in grado di potenziare la resa di metanazione. Il materiale presenta delle ottime proprietà redox, mediate dalla coppia  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , ed elevata capacità di stoccaggio di ossigeno, caratteristiche direttamente collegate al facile rilascio e adsorbimento di ossigeno [8]. Wang C. et al [48] hanno sintetizzato catalizzatori a base  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ , variando il carico di rutenio (0,25 wt%, 0,5 wt%, 1 wt%, 1,5 wt%), e valutato le prestazioni dei suddetti materiali per la metanazione a bassa temperatura. Il campione 1 wt%  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  ha mostrato la maggiore concentrazione di difetti di ossigeno ed ottime prestazioni catalitiche, dovute ad una più elevata interazione metallo-supporto. Un'alternativa altrettanto valida è rappresentata dall'ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ), essendo in grado di fornire ottime performance anche in

condizioni di pressione atmosferica e bassa temperatura. Unwiset P. et al. [49] hanno dimostrato che l'uso di  $\text{TiO}_2$  come supporto in un catalizzatore a base nichel permette di incrementare notevolmente la conversione di  $\text{CO}_2$  a basse temperature. Anche nel suddetto caso, la presenza di vacanze di ossigeno, ottenute dall'inserimento di ioni  $\text{Ni}^{2+}$  nella struttura del supporto, risulta essere la chiave per potenziare le prestazioni del catalizzatore. Inoltre, in recenti studi [50] si è indagato riguardo all'effetto della struttura cristallina dell'ossido sulle performance di catalizzatori a base rutenio. Nello specifico, è stato dimostrato che la concentrazione delle due fasi, rutilo e anatasio, possa avere un impatto sulla dispersione e la stabilità del metallo attivo. Un'altra possibilità nella scelta del supporto, tra le specie riducibili, risiede nell'ossido di zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), in ragione della capacità del materiale di generare difetti di ossigeno e di scambio ionico, così da intensificare l'interazione metallo-supporto [51]. Tada S. et al [52] hanno studiato le prestazioni di un campione di nanoparticelle di rutenio su zirconia monoclina, verificando la forte interazione tra le due fasi, caratteristica che ha permesso il raggiungimento di elevate conversioni già a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Rispetto ad altre specie con comportamento simile, nell'ossido di zirconio le interazioni tra il metallo e le vacanze di ossigeno, sono meno intense, a causa della più elevata barriera energetica per la rimozione dell'ossigeno superficiale. Questa caratteristica rende la zirconia meno riducibile rispetto ad altri supporti, risultando in una minore attività catalitica. La suddetta limitazione può essere superata incorporando nella struttura cristallina del materiale ioni a valenza più bassa rispetto a  $\text{Zr}^{4+}$ , così da promuovere la formazione di ulteriori vacanze di ossigeno. Ad esempio, l'aggiunta di  $\text{MgO}$  permette la creazione di difetti solidi sottoforma di ioni  $\text{Mg}^{2+}$ , che sono in grado di sostituire gli ioni  $\text{Zr}^{4+}$ , grazie alle simili dimensioni delle due specie [53].

L'ossido di magnesio ( $\text{MgO}$ ) è tra i materiali a carattere basico maggiormente selezionati come supporto per catalizzatori di metanazione: è una base di tipo Lewis e ciò rende il materiale particolarmente efficace nella cattura della  $\text{CO}_2$ . Inoltre, è stato dimostrato che l'uso di  $\text{MgO}$  riduca drasticamente la disattivazione del catalizzatore causata da *sintering* e deposizione di *coke* [54]. Oltre al suo impiego come supporto, l'ossido di magnesio può essere inserito nella composizione del catalizzatore come promotore, essendo in grado di favorire un'ottima dispersione delle particelle metalliche [55]. Goodarzi F. et al. [30] hanno indagato le prestazioni di due campioni, uno a base rutenio, uno a base nichel, utilizzando, come supporto, ossido di magnesio ad elevata area superficiale. Le caratteristiche

morfolgiche del materiale hanno permesso un'elevata dispersione della fase attiva, risultando in un potenziamento di attività, selettività a metano e stabilità.

### 3. Metodi sperimentali

Come anticipato nel Paragrafo 1, il presente lavoro di Tesi ha riguardato lo studio di sei catalizzatori per la metanazione della CO<sub>2</sub>, in cui la fase attiva è costituita da rutenio, mentre per il supporto si sono esplorati differenti materiali. I campioni testati sono:

1. 1 wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
2. 0,25 wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
3. 0,25 wt% Ru/MgO;
4. 0,25 wt% Ru/CeO<sub>2</sub>;
5. 0,25 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>;
6. 0,25 wt% Ru/ZrO<sub>2</sub>.

Al fine di rendere più scorrevole la trattazione, i campioni verranno rinominati secondo le seguenti sigle:

- 1 wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1Ru-Al;
- 0,25 wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 025Ru-Al;
- 0,25 wt% Ru/MgO: 025Ru-Mg;
- 0,25 wt% Ru/CeO<sub>2</sub>: 025Ru-Ce;
- 0,25 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>: 025Ru-Ti;
- 0,25 wt% Ru/ZrO<sub>2</sub>: 025Ru-Zr.

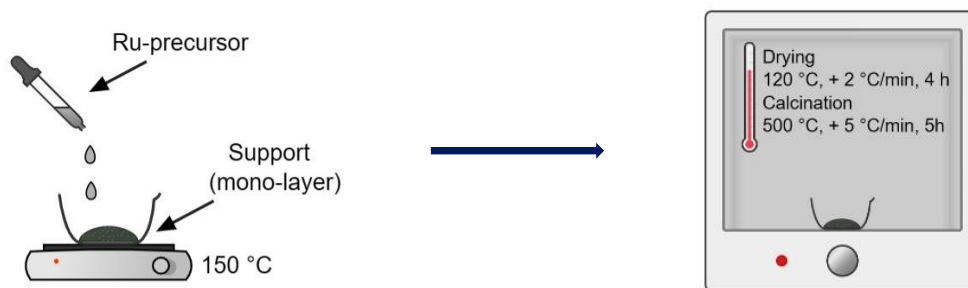
Nei seguenti paragrafi sono presentate, dapprima, le fasi di sintesi e di caratterizzazione dei campioni e, successivamente, le prove di metanazione.

#### 3.1 Sintesi dei catalizzatori

Di seguito sono illustrati i materiali impiegati per la sintesi dei catalizzatori sopracitati ed il metodo applicato. Per tutti i campioni, come precursore del rutenio, si è utilizzata una soluzione di rutenio (III) nitrosil nitrato (Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>, x+y=3 – 1,5%Ru – Sigma Aldrich) diluita in acido nitrico. Come supporto, si è impiegato, per i campioni 1Ru-Al e 025Ru-Al, ossido di alluminio (*gamma-phase, 99,97% metals basis* – Alfa Aesar), per il campione 025Ru-Mg, ossido di magnesio (REMAG AC), per il campione 025Ru-Ce, ossido di cerio (*Cerium (IV) oxide, nanopowder, <25 nm particle size (BET)* – Sigma Aldrich), per il campione 025Ru-Ti, ossido di titanio (*Titanium (IV) oxide, nanopowder, 21 nm primary particle size (TEM), ≥ 99,5% trace metals basis* – Sigma Aldrich), per il campione 025Ru-Zr, ossido di zirconio (*Zirconium (IV) oxide, powder, 5 μm, 99% trace metals basis* – Sigma

Aldrich). Tutti i campioni sono stati sintetizzati per impregnazione incipiente: 1 g di polvere di supporto è stato posto, a formare un *monolayer*, su un crogiolo riscaldato a 150 °C, su cui è stato fatto gocciolare il precursore del rutenio, diluito in acqua ultra-pura e mantenuto in miscelazione. Per il campione 1Ru-Al, avendo un carico di rutenio pari a 1 wt%, si sono impiegati 1,961 mL di precursore diluiti in 10 mL di acqua deionizzata. Per tutti gli altri campioni (0,25 wt% Ru), si sono utilizzati 0,490 mL di precursore diluiti in 2,5 mL di acqua ultra-pura. Al termine della procedura sopradescritta, i crogioli sono stati posti in un forno di calcinazione e hanno subito due trattamenti termici:

- 1) 120 °C, 2 °C/min, 4 ore in isoterma: rimozione dell'idratazione residua;
- 2) 500 °C, 5 °C/min, 5 ore in isoterma: calcinazione.



**Figura 3.1:** Procedura di sintesi dei catalizzatori

Il campione 025Ru-Ti, dopo la sintesi, ha presentato un aspetto molto disomogeneo, probabilmente causato da un quantitativo di soluzione liquida insufficiente rispetto alla polvere. In ragione di ciò, il campione è stato sintetizzato una seconda volta, diluendo il precursore (0,490 mL) in 10 mL di acqua ultra-pura, così da garantire una più uniforme dispersione della fase attiva nel supporto.

I catalizzatori, una volta terminata la calcinazione, hanno subito pellettizzazione, tramite l'utilizzo di setacci, al fine di ottenere pellet di dimensione compresa tra 212 µm e 500 µm.

### 3.2 Tecniche di caratterizzazione dei materiali

Una parte importante della fase sperimentale ha riguardato la conduzione di analisi di caratterizzazione dei catalizzatori sintetizzati, volte alla comprensione delle proprietà strutturali e chimico-fisiche del materiale. È fondamentale ottenere le informazioni sopracitate poiché queste influenzano le prestazioni, l'efficienza e la stabilità del catalizzatore.

### 3.2.1 X-Ray Diffraction (XRD)

La diffrazione a raggi X è tra le tecniche maggiormente utilizzate per la caratterizzazione di materiali polverosi. Il principale scopo dell'analisi è di reperire informazioni in merito a proprietà fisiche del materiale, quali la struttura cristallina, la dimensione e la microstruttura del cristallo, e di stimare la quantità relativa delle diverse fasi presenti nel campione. La diffrazione [56] è un fenomeno che avviene quando un'onda incide su una serie di ostacoli disposti ad intervalli regolari, separati da distanze paragonabili alla lunghezza d'onda del raggio incidente. Nel caso in esame, si utilizzano i raggi X, caratterizzati da lunghezze d'onda dell'ordine degli spazi interatomici all'interno dei solidi. Il fenomeno è regolato dalla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Eq.5

dove  $n$  è un numero intero positivo che stabilisce l'ordine di diffrazione,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $d$  è la distanza tra due piani cristallini adiacenti,  $\theta$  è l'angolo formato dal fascio uscente col piano. L'entità della distanza  $d$  è funzione degli indici di Miller ( $h, k, l$ ) e dei parametri del reticolo. Lo strumento di analisi è costituito da tre parti fondamentali, una sorgente di raggi X (*tubo di Coolidge*), un goniometro porta campione e un rivelatore, in grado di registrare le intensità dei fasci diffratti. Il campione viene macinato quanto più finemente, così da garantire un orientamento aleatorio dei granuli cristallini. Una piccola quantità di materiale, sotto forma di disco appiattito, viene allocata in un supporto, tale da poter ruotare. Il rivelatore, montato su un carrello mobile, è accoppiato meccanicamente con il campione, cosicché ad una rotazione di  $\theta$  gradi del materiale ne corrisponda una di  $2\theta$  del rivelatore. Questo assetto garantisce che gli angoli di incidenza e di riflessione siano mantenuti uguali tra loro. Le misurazioni sono state effettuate utilizzando un diffrattometro XPert PANalytical (radiazioni Cu  $K\alpha$ ); le intensità di diffrazione sono state registrate per valori di  $2\theta$  compresi tra  $20^\circ$  e  $80^\circ$ . I dati raccolti sono stati analizzati tramite l'utilizzo del software HighScore Plus®. La dimensione media dei cristalliti è stata calcolata dall'equazione di Scherrer:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Eq.6

dove  $D$  è la dimensione dei cristalliti espressa in nm,  $K$  è il fattore di forma ( $\cong 1$ ),  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $\beta$  è la larghezza del picco a mezza altezza,  $\theta$  è l'angolo di Bragg.

### 3.2.2 Fisisorbimento di azoto a 77 K

Il fisisorbimento in azoto [57] è una tecnica che permette di valutare caratteristiche di un materiale poroso quali area superficiale specifica, volume e diametro dei pori. L'analisi si basa sul modello BET (Brunauer-Emmett-Teller), sviluppato estendendo all'adsorbimento multistrato la teoria di Langmuir. Il modello si basa sull'applicazione della suddetta teoria ad ogni strato di azoto adsorbito, differenziando il primo dai successivi attraverso il valore di entalpia di adsorbimento. L'analisi BET consiste nell'effettuare cicli di isoterme di adsorbimento/desorbimento, al variare della pressione parziale di azoto. La scelta dell'utilizzo di azoto risiede nella scarsa interazione tra le molecole del gas e nella limitata interazione con la maggior parte dei materiali solidi, così da permettere il fisisorbimento multistrato dell'azoto.

Il valore dell'area superficiale specifica viene calcolato tramite la seguente equazione:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C(p - p_0)}{[1 - (p/p_0)][1 + (C - 1)(p/p_0)]}$$

Eq.7

dove  $V$  è il volume del gas adsorbito,  $V_m$  è il volume del monolayer,  $p$  è la pressione parziale del gas adsorbito,  $p_0$  è la pressione di saturazione del gas,  $C$  è la costante BET relativa all'entalpia di adsorbimento.

Il volume ed il diametro dei pori sono stati calcolati applicando l'algoritmo BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

La procedura prevede due fasi, il pretrattamento e l'analisi vera e propria. Il pretrattamento, realizzato tramite il macchinario Micromeritics FlowPrep 060®, ha come scopo la rimozione dell'umidità e di qualsiasi gas adsorbito sul campione. Come primo step, si pesa il campione, dai 50 ai 100 mg di materiale in forma polverosa, e lo si raccoglie in una specifica buretta, chiusa da un tappo di gomma: in questa prima fase vengono registrate le prime due pesate. Il campione così raccolto viene sottoposto al pretrattamento in azoto nell'apposito forno a 200°C per 2 ore, terminato il quale si procede al raffreddamento. Al

termine del pretrattamento, si rimuove la cannula di azoto, si effettua la terza pesata e si procede all'analisi, realizzata tramite il macchinario Micromeritics TriStar II®. La buretta contenente la polvere pretrattata viene montata sull'apparecchio e, una volta collocato il vaso Dewar di azoto liquido, si chiude lo strumento e si avvia la prova.

### **3.2.3 Riduzione a temperatura programmata (H<sub>2</sub> – TPR)**

La riduzione a temperatura programmata [58] è largamente utilizzata in catalisi per la descrizione delle proprietà ossido-riduttive di un materiale in funzione della temperatura.

La prova è realizzata tramite lo strumento AMI-300 Lite®, dotato di un forno in cui viene montato un reattore a letto fisso. Il campione in forma polverosa (all'incirca 20 mg) viene caricato nel reattore, costituito da un tubo ad U di piccole dimensioni. L'analisi consta di cinque fasi totali, di cui quattro sono relative al pretrattamento e una alla riduzione a temperatura programmata:

- Pretrattamento
  1. Flusso di 20 ccm/min di elio per 10 minuti;
  2. Flusso di 20 ccm/min di ossigeno fino a 300°C (10 °C/min) per 60 minuti, così da garantire la completa ossidazione del catalizzatore;
  3. Flusso di 20 ccm/min di elio in isoterma a 300°C per 20 minuti;
  4. Flusso di 20 ccm/min di elio per 10 minuti;
  
- TPR: flusso di 20 ccm/min di una miscela costituita al 5 vol% da idrogeno in argon fino a 500°C (10°C/min) per 20 minuti.

Al termine dell'analisi viene effettuata la calibrazione dello strumento, tramite l'utilizzo di pulse.

Lo strumento è dotato di un detector di conducibilità termica (TCD) e, nel corso della prova, registra la variazione di conducibilità termica tra il valore della cella di riferimento e della cella di analisi. Attraverso la termocoppia montata nel letto catalitico è possibile monitorare la temperatura del letto. Al termine della procedura, si procede con l'analisi dei picchi di riduzione, tramite cui è possibile reperire informazioni quali la presenza di fasi riducibili nel materiale, la quantità di H<sub>2</sub> consumato/rilasciato e la temperatura alla quale avvengono questi fenomeni.

### 3.2.4 Desorbimento a temperatura programmata (CO<sub>2</sub> – TPD)

Il desorbimento a temperatura programmata [59] è una tecnica usata per la valutazione delle interazioni tra un gas e una superficie solida. Tramite questa analisi è possibile reperire informazioni riguardanti la presenza di siti attivi sulla superficie del catalizzatore e meccanismi quali adsorbimento, reazione superficiale e desorbimento.

La prova è del tutto analoga al caso di analisi in temperatura programmata precedentemente descritta, prevede l'utilizzo dello stesso macchinario (AMI-300 Lite®) e dello stesso reattore a letto fisso (tubo ad U di piccole dimensioni), caricato con circa 100 mg di catalizzatore in forma polverosa. Lo scopo dell'analisi è quello di verificare le temperature di adsorbimento e desorbimento della molecola di CO<sub>2</sub> rispetto al solido catalitico, così da avere percezione della forza di interazione gas-solido. La procedura è costituita da quattro fasi, di cui due si riferiscono al pretrattamento e due all'analisi in temperatura programmata:

- Pretrattamento
  1. Flusso di 30 ccm/min di elio per 15 minuti;
  2. Flusso di 30 ccm/min di una miscela al 5 vol% di idrogeno in argon per 10 minuti;
  
- CO<sub>2</sub> – TPD
  1. Flusso di 20 ccm/min di CO<sub>2</sub> per 120 minuti a 50°C;
  2. Flusso di 20 ccm/min di elio per 10 minuti e riscaldamento fino a 750°C (10 °C/min), in isoterma per 20 minuti.

Al termine dell'analisi viene effettuata la calibrazione dello strumento tramite l'utilizzo di pulse.

### 3.2.5 Chemisorbimento di CO

Il chemisorbimento di monossido di carbonio è una tecnica a temperatura programmata che permette di valutare l'area superficiale della fase attiva metallica. È una metodologia largamente utilizzata in catalisi per stimare il numero di siti attivi di un campione, così da reperire informazioni riguardo all'attività del catalizzatore [60].

La prova è analoga ai casi di tecniche a temperatura programmata precedentemente illustrate: lo strumento utilizzato è AMI-300 Lite®, su cui è stato montato il reattore a letto

fisso, caricato con circa 100 mg di polvere catalitica. L'analisi si articola in tre fasi, due relative al pretrattamento ed una al chemisorbimento di CO:

- Pretrattamento
  1. Flusso di 30 cc/min di argon per 10 minuti;
  2. Flusso di 30 cc/min di una miscela al 5 vol% di idrogeno in argon per due minuti e successivo riscaldamento fino a 300 °C (10 °C/min), in isoterma per un'ora;
- Chemisorbimento di CO
  1. Flusso di 25 cc/min di una miscela al 10 vol% di monossido di carbonio in elio, ad una temperatura di adsorbimento di 30 °C.

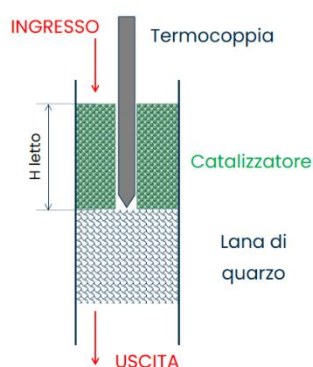
Al termine dell'analisi, lo strumento procede con la calibrazione tramite l'uso di pulse.

### **3.2.6 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)**

La microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo è una tecnica utilizzata per indagare la morfologia e la composizione chimica di un materiale. L'analisi consiste nel generare un fascio di elettroni primari che investono il campione e, dall'interazione tra gli elettroni ed il materiale, è possibile reperire informazioni riguardo alla morfologia e alla composizione del campione. In base alla tensione di accelerazione imposta, è possibile esplorare tre livelli di profondità: a tensioni basse, si analizzano i segnali degli elettroni secondari, generati in superficie, che danno informazioni unicamente riguardo alla morfologia del campione. Aumentando la tensione, si valuta l'effetto degli elettroni retro-diffusi (*back scattered electrons*), generati più in profondità, che evidenziano le specie presenti: quanto più elevato è il peso atomico dell'elemento ricercato, tanto più numerosi sono gli elettroni retro-diffusi. In entrambi i casi, si ottengono delle immagini che contengono le informazioni appena illustrate. Se si aumenta ulteriormente la tensione di accelerazione, si analizzano i segnali dei raggi X. È possibile reperire informazioni riguardo alla composizione chimica del campione dall'analisi EDX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*): dagli spettri generati, sulla base dei corrispondenti picchi, si possono visualizzare le specie presenti e le relative quantità, espresse come percentuali in peso. L'analisi è stata condotta tramite l'uso del microscopio elettronico a scansione SUPRA 40 di Zeiss, dotato di sorgente ad emissione di campo (*Field Emission Gun - FEG*) e di sensore per la detenzione di emissione di raggi X (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

### 3.3 Prove di metanazione

Le prove di metanazione sono state condotte tramite l'ausilio di un forno tubolare, all'interno del quale è stato montato il reattore, costituito da un tubo di quarzo ad U, di diametro 0,4 cm e lunghezza all'incirca di 30 cm. All'interno del siffatto reattore è stato realizzato il letto catalitico, costituito dai pellet precedentemente sintetizzati, con l'ausilio di lana di quarzo, come sostegno al suddetto letto. Al fine di monitorare la variazione della temperatura, si è posta una termocoppia, di diametro pari a 0,2 cm, all'interno del letto catalitico, come mostrato in Fig.3.2. Per ciascuna prova, il reattore è stato caricato con circa 50 mg di catalizzatore e si è mantenuta un'altezza del letto catalitico compresa tra 0,85-0,9 cm.



**Figura 3.2:** Configurazione del letto fisso catalitico

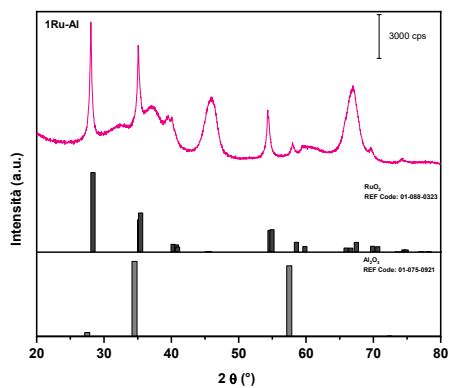
Una prima campagna di prove ha riguardato unicamente il campione 1Ru-Al, per il quale sono state condotte prove catalitiche preliminari in cui si è fatta variare la portata totale, la composizione e la temperatura, così da valutarne l'effetto sulle prestazioni e sulla stabilità del catalizzatore. Di conseguenza, il campione 1Ru-Al ha subito una seconda campagna di prove in cui si è indagata l'influenza del pretrattamento, in termini di temperatura e tempo di tenuta, per poi subire un TOS a 260 °C, per 180 min, in cui si è valutato l'effetto del rapporto  $H_2/CO_2$ , che è stato fatto variare tra 2 e 4. La terza campagna di prove ha riguardato i restanti campioni, per i quali le condizioni di conduzione dei test sono state definite a valle delle considerazioni maturate dalle precedenti campagne, delucidate nel Paragrafo 3.4.2. Infine, è stata realizzata una quarta campagna che ha coinvolto unicamente i campioni 025Ru-Al e 025Ru-Ti, per le ragioni che saranno presentate e giustificate nel Paragrafo 3.4.2.

### 3.4 Risultati

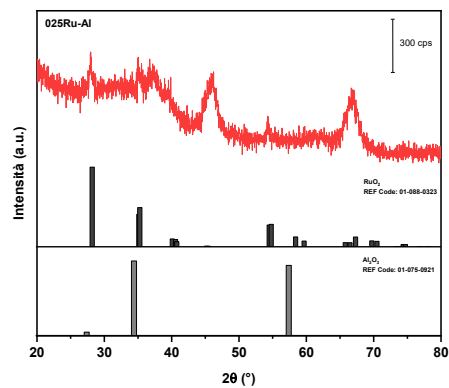
Nei seguenti paragrafi sono presentati i risultati relativi alle caratterizzazioni e alle prove di metanazione, secondo questo ordine.

#### 3.4.1 Caratterizzazioni

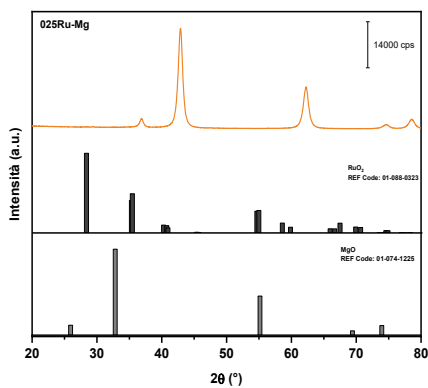
L'analisi XRD ha permesso di individuare le fasi cristalline presenti all'interno dei campioni, così come di avere contezza della dimensione media dei cristalliti di ciascuna specie. I diffrattogrammi di ciascun campione, una volta analizzati, sono stati confrontati con i *pattern* di riferimento contenuti nel *database ICDD PDF-2 Release 2004*. La dimensione media dei cristalliti, sia del metallo che del supporto, è stata calcolata implementando l'equazione di Scherrer (Eq.6). Di seguito sono riportati i diffrattogrammi analizzati, con i relativi *pattern* di riferimento, e le informazioni sopracitate.



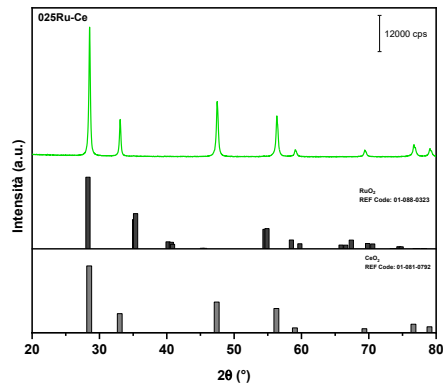
**Figura 3.3:** Diffrattogramma del campione 1Ru-Al



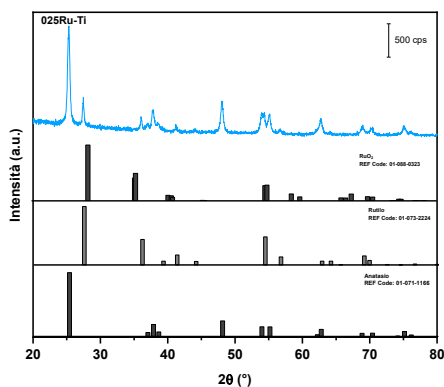
**Figura 3.4:** Diffrattogramma del campione 025Ru-Al



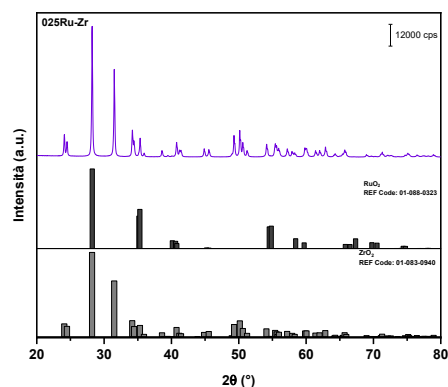
**Figura 3.5:** Diffattogramma del campione 025Ru-Mg



**Figura 3.6:** Diffattogramma del campione 025Ru-Ce



**Figura 3.7:** Diffattogramma del campione 025Ru-Ti



**Figura 3.8:** Diffattogramma del campione 025Ru-Zr

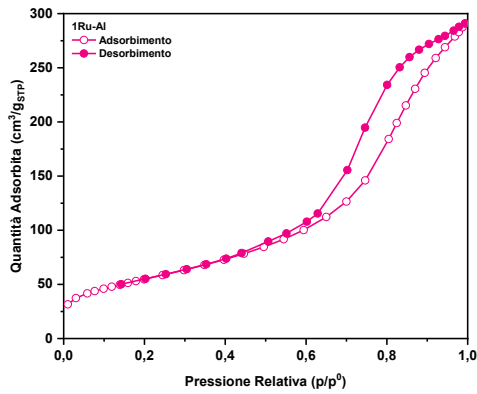
Dall'analisi dei diffattogrammi dei campioni si rileva la presenza della fase cristallina ortorombica dell'ossido  $\text{RuO}_2$ . Nonostante ciò, per il campione 025Ru-Al, non è stato possibile evidenziare i suddetti picchi, a causa dell'interferenza del rumore di fondo. Riguardo ai campioni 025Ru-Ti e 025Ru-Zr, non è stato possibile individuare alcun picco associabile all'ossido di rutenio, probabilmente a causa di una omogenea dispersione del metallo all'interno dei supporti [61]. Per quanto riguarda il contributo dei supporti, nei campioni 1Ru-Al e 025Ru-Al, come ci si aspetta, è stata rilevata la presenza della fase  $\gamma$  dell'ossido di alluminio; per il campione 025Ru-Ce, il segnale è associabile alla fase cubica del periclasio; l'ossido di cerio (campione 025Ru-Mg) è presente nella sua fase cubica,

mentre per il campione 025Ru-Zr, è stata individuata la fase monoclina della zirconia. L'unico supporto costituito da più di una fase cristallina è l'ossido di titanio (campione 025Ru-Ti), per il quale si sono osservati i segnali associabili alle fasi rutilo e anatasio. La struttura cristallina di TiO<sub>2</sub> gioca un ruolo importante nelle *performance* del sistema catalitico, in quanto le due fasi, e la loro concentrazione relativa, influenzano la selettività verso i prodotti desiderati. Nello specifico, la fase anatasio tende a promuovere la formazione di CO, mentre la fase rutilo favorisce il CH<sub>4</sub> [62]. Inoltre, la struttura cristallina influisce sulla morfologia delle particelle di rutenio: è stato dimostrato che l'ossido di titanio commerciale P-25, utilizzato come supporto nella sintesi del campione 025Ru-Ti, offre prestazioni maggiori rispetto al caso di rutenio disperso su puro anatasio o puro rutilo [50]. In Tab.3.1 sono riportati, per ciascuna specie presente, i valori di dimensione media dei cristalliti.

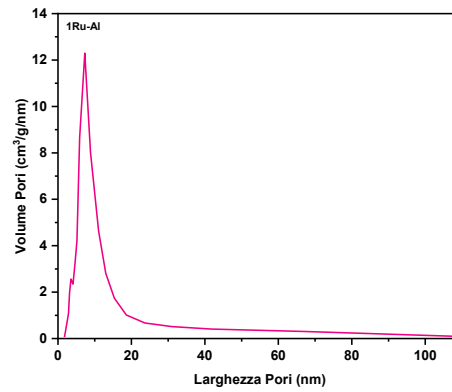
Campione	Taglia media cristalliti - RuO <sub>2</sub> , nm	Taglia media cristalliti - supporto, nm
1Ru-Al	175	4,9
025Ru-Al	-	5,1
025Ru-Mg	15,2	11,2
025Ru-Ce	20,9	51,5
025Ru-Ti	-	112,9 (rutilo); 44,8 (anatasio)
025Ru-Zr	-	148,1

**Tabella 3.1:** Taglia media dei cristalliti delle specie costituenti ciascun campione

Il fisisorbimento in azoto a -196 °C (77 K) ha permesso di caratterizzare i campioni in termini di area superficiale specifica, volume e diametro medio dei pori. Inoltre, dallo studio delle curve di adsorbimento/desorbimento e di isteresi è stato possibile riconoscere la tipologia di porosità. Dalla definizione IUPAC [57], è stato possibile riconoscere, per tutti i campioni, la presenza di mesopori. Nello specifico, i campioni 1Ru-Al, 025Ru-Al, 025Ru-Mg, 025Ru-Ce e 025Ru-Zr, mostrano adsorbimento di tipo IV: inizialmente il gas tende a riempire il monostrato, poi gli strati sovrastanti e, ad una pressione minore di quella di saturazione  $p^0$ , il gas adsorbito all'interno dei mesopori non è più stabile in fase vapore e condensa, formando sull'isoterma un andamento a gradino. Il campione 025Ru-Ti presenta un andamento delle curve assimilabile ad adsorbimento di tipo V, sintomo di interazioni adsorbente-adsorbato deboli. Per quanto riguarda la forma dell'isteresi, i campioni 1Ru-Al e 025Ru-Al presentano isteresi di tipo H1, legata ad una distribuzione delle porosità molto stretta, mentre per i restanti campioni si riconosce un'isteresi della forma H3, riconducibile alla presenza di pori interstiziali e a fenomeni di aggregazione di nanoparticelle. Di seguito sono riportate, per ciascun campione, le informazioni ricavate dall'analisi BET.



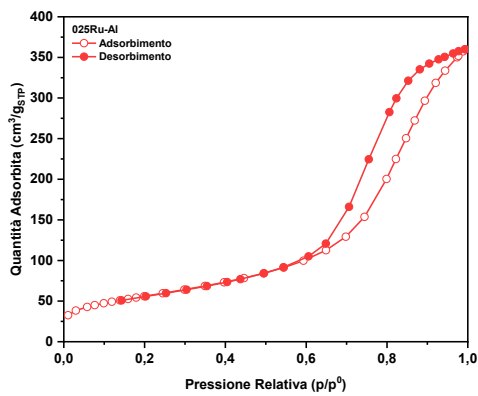
**Figura 3.9:** Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 1Ru-Al



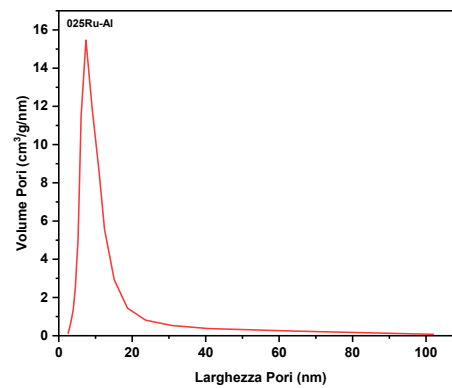
**Figura 3.10:** Distribuzione dei pori per il campione 1Ru-Al

1Ru-Al	
$S_{BET}, m^2/g$	$198,2 \pm 0,4$
$V_{BJH}, cm^3/g$	0,456
$d_p, nm$	6,9

**Tabella 3.2:** Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 1 wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figura 3.11:** Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 025Ru-Al

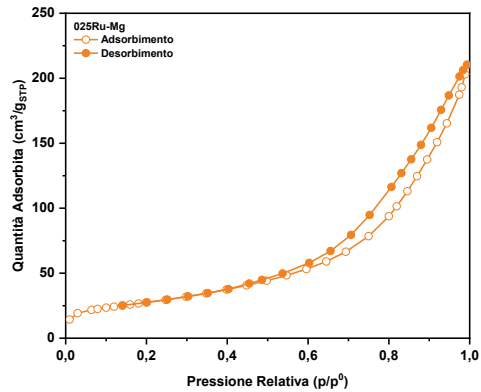


**Figura 3.12:** Distribuzione dei pori per il campione 025Ru-Al

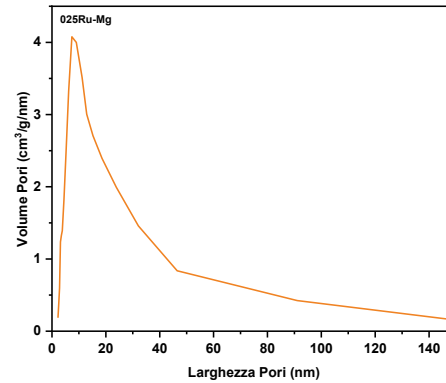
025Ru-Al	
$S_{BET}, m^2/g$	$200,7 \pm 0,7$
$V_{BJH}, cm^3/g$	0,561
$d_p, nm$	7,9

**Tabella 3.3:** Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 0,25 wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dai risultati presentati per i campioni 1Ru-Al e 025Ru-Al, entrambi a base di ossido di alluminio, si nota che il valore di area superficiale specifica ( $S_{BET}$ ) decresce all'aumentare del carico di rutenio [63].



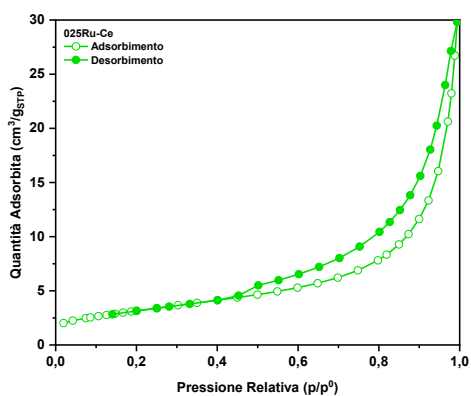
**Figura 3.13:** Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 025Ru-Mg



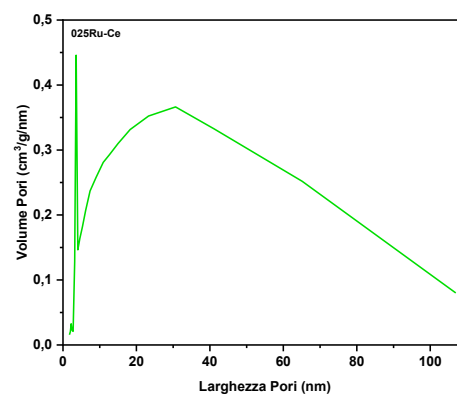
**Figura 3.14:** Distribuzione dei pori per il campione 025Ru-Mg

025Ru-Mg	
$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	99,2 ± 0,2
$V_{BJH}$ , cm <sup>3</sup> /g	0,328
$d_p$ , nm	9,2

**Tabella 3.4:** Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 0,25 wt% Ru/MgO



**Figura 3.15:** Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 025Ru-Ce

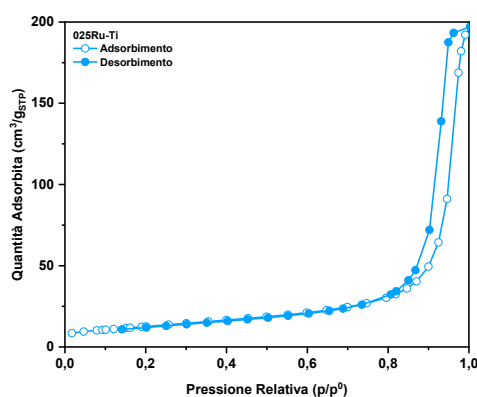


**Figura 3.16:** Distribuzione dei pori per il campione 025Ru-Ce

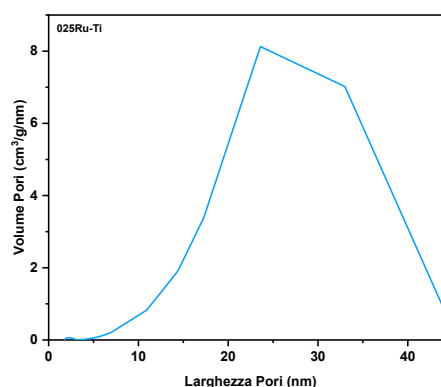
025Ru-Ce	
$S_{BET}, m^2/g$	$11,49 \pm 0,04$
$V_{BJH}, cm^3/g$	0,05
$d_p, nm$	12,3

**Tabella 3.5:** Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 0,25 wt% Ru/CeO<sub>2</sub>

Osservando Fig.3.16 è possibile notare un profilo più spanciato, rispetto ai campioni precedenti, sintomo di una distribuzione dei pori più varia. Inoltre, sempre da Fig.3.16, si riconosce un picco corrispondente ad una larghezza dei pori di 2 nm, legato al fenomeno di condensazione capillare dell'azoto.



**Figura 3.17:** Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 025Ru-Ti

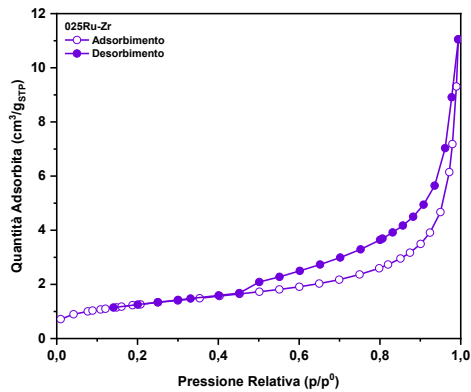


**Figura 3.18:** Distribuzione dei pori per il campione 025Ru-Ti

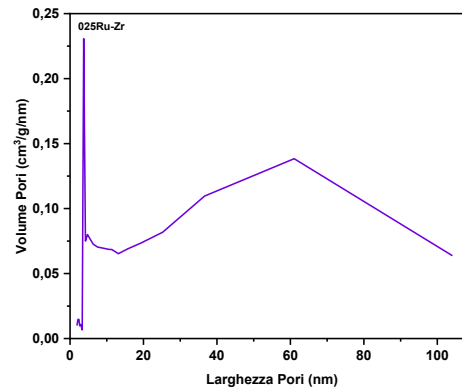
025Ru-Ti	
$S_{BET}, m^2/g$	$45,7 \pm 0,1$
$V_{BJH}, cm^3/g$	0,3
$d_p, nm$	21,1

**Tabella 3.6:** Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 025Ru-Ti

Il campione 025Ru-Ti, come riportato in Tab.3.6, presenta un'area specifica  $S_{BET}$  relativamente bassa: questa caratteristica può essere giustificata da un parziale collasso della struttura cristallina dell'ossido di titanio durante la fase di calcinazione [64].



**Figura 3.19:** Curve di adsorbimento e desorbimento per il campione 025Ru-Zr



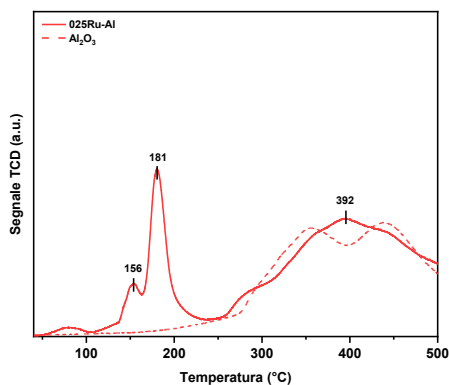
**Figura 3.20:** Distribuzione dei pori per il campione 025Ru-Zr

025Ru-Zr	
$S_{BET}, m^2/g$	$4,4 \pm 0,1$
$V_{BJH}, cm^3/g$	0,02
$d_p, nm$	13,2

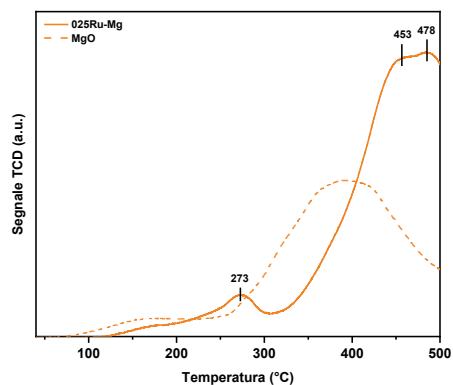
**Tabella 3.7:** Informazioni ricavate dall'analisi BET per il campione 025Ru-Zr

Anche per il campione 025Ru-Zr, da Fig.3.20, è possibile notare la presenza di un picco corrispondente ad una larghezza dei pori pari a 2 nm, dovuto al fenomeno di condensazione capillare precedentemente descritto.

La riduzione a temperatura programmata ( $H_2$ -TPR) ha permesso di individuare la quantità di idrogeno consumato e le specie riducibili, così come avere un'idea della temperatura alla quale avvengono i fenomeni ossido-riduttivi. Al fine di contestualizzare al meglio i fenomeni osservati, si è eseguita l'analisi anche sui supporti, senza il metallo caricato, così da confrontarne i risultati con quelli relativi ai campioni calcinati. Si ricorda che la temperatura alla quale i catalizzatori sono stati calcinati e, di conseguenza, stabilizzati è pari a 500 °C. In ragione di ciò, nel corso della prova, la massima temperatura raggiunta corrisponde a quella di calcinazione. Di seguito sono riportati i risultati della riduzione a temperatura programmata.



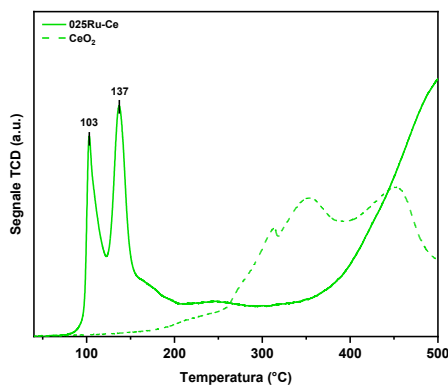
**Figura 3.21:** Pattern di riduzione per il campione 025Ru-Al



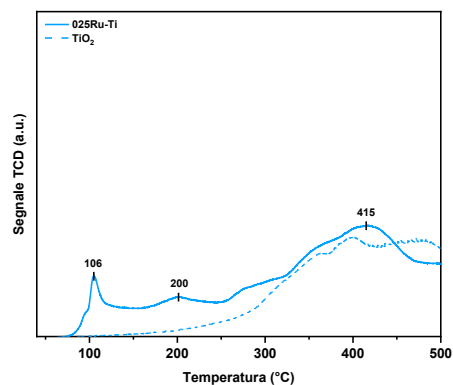
**Figura 3.22:** Pattern di riduzione per il campione 025Ru-Mg

Dall'analisi del *pattern* di riduzione del campione 025Ru-Al (Fig.3.21), si evince la presenza di due picchi legati alla riduzione dell'ossido di rutenio. Il picco a 156 °C può essere ragionevolmente associato alla riduzione di specie di dimensione più piccola, che interagiscono con il supporto. Il picco a più elevata temperatura può essere legato a diversi fenomeni, quali la riduzione di specie di dimensione maggiore e meno interagenti con il supporto, così come la riduzione del supporto stesso.

Il campione 025Ru-Mg, come si evince da Fig.3.22, presenta il picco di riduzione dell'ossido di rutenio con caratteristiche molto diverse rispetto agli altri catalizzatori: il picco risulta essere molto meno intenso e spostato a valori di temperatura maggiori. Questa caratteristica può essere associata ad una inibizione della riduzione di RuO<sub>2</sub> da parte del supporto. Inoltre, questo comportamento potrebbe suggerire la presenza di una minore carica di rutenio rispetto al valore nominale, causata dal metodo di sintesi.



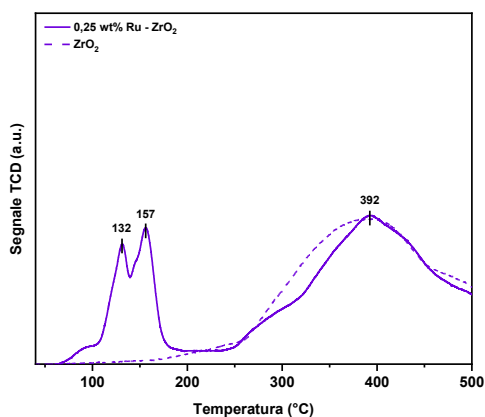
**Figura 3.23:** Pattern di riduzione per il campione 025Ru-Ce



**Figura 3.24:** Pattern di riduzione per il campione 025Ru-Ti

Per quanto riguarda il campione 025Ru-Ce (Fig.3.23), così come descritto per il campione 025Ru-Al, il picco a 103 °C è associabile alla riduzione di specie di taglia più piccola, mentre quello a 137 °C alle specie *bulk*.

I risultati di H<sub>2</sub>-TPR del campione 025Ru-Ti (Fig.3.24) mostrano la presenza di un picco compreso tra 110 °C e 130 °C, riconducibile alla riduzione dell'ossido di rutenio superficiale depositato nella struttura cristallina della fase anatasio. Il picco a più alta temperatura può essere legato alla riduzione di RuO<sub>2</sub> superficiale legato alla fase rutilo. Questo *shift* di temperatura di riduzione indica che le specie RuO<sub>x</sub> disperse nella fase rutilo siano più stabili rispetto a quelle legate all'anatasio [66]. Aumentando ulteriormente la temperatura, dai 300 °C in su, avvengono fenomeni di riduzione legati al solo ossido di titanio, come si evince dal profilo H<sub>2</sub>-TPR del solo supporto.



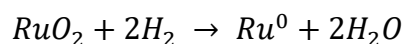
**Figura 3.25:** Pattern di riduzione per il campione 025Ru-Zr

Il campione 025Ru-Zr, il cui profilo H<sub>2</sub>-TPR è riportato in Fig.3.25, è caratterizzato da due picchi associabili alla riduzione dell'ossido di rutenio, a 132 °C e 157 °C, per i quali valgono le stesse considerazioni presentate per i campioni 025Ru-Al e 025Ru-Ce.

Campione	H <sub>2,c</sub> /H <sub>2,t</sub>
025Ru-Al	3,1
025Ru-Mg	0,5
025Ru-Ce	5,1
025Ru-Ti	0,8
025Ru-Zr	2,8

**Tabella 3.8:** Valori del rapporto tra le moli di idrogeno consumato calcolate e le moli di idrogeno consumato teorico

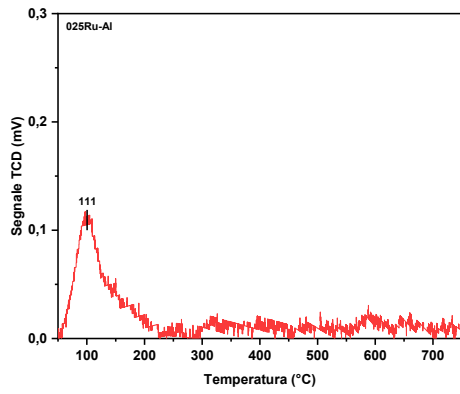
In Tab.3.8 è riportato il valore del rapporto tra le moli di idrogeno consumato calcolato sperimentalmente e le moli di idrogeno consumato teorico, secondo la reazione rappresentata in Eq.8.



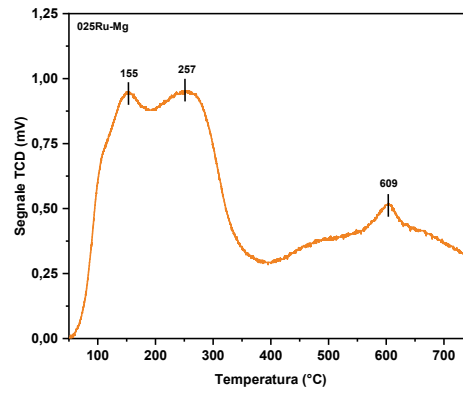
Eq.8

Il calcolo sperimentale delle moli di H<sub>2</sub> consumate è stato effettuato considerando solo i picchi assimilabili alla riduzione del rutenio, in un range di temperatura compreso tra 40 °C e 300 °C, sottraendo il consumo legato al supporto. In ogni caso, non sono stati presi in considerazione tutti i fenomeni avvenuti al di sopra dei 300 °C, essendo quest'ultima la temperatura di pretrattamento. Dall'analisi dei valori tabulati, si nota come per alcuni campioni, le moli di idrogeno consumato siano superiori al valore nominale di diverse unità. Il suddetto andamento può essere il risultato di diversi fattori, quali una interazione tra il rutenio ed il supporto tale da indurre la riduzione del supporto già a basse temperature, così come un'interazione tra l'idrogeno e l'ossigeno rimasto adsorbito dopo la fase del pretrattamento o ancora la presenza di specie che si sono adsorbite sulla superficie del catalizzatore e che, una volta avvenuta la riduzione del rutenio, abbiano iniziato a reagire.

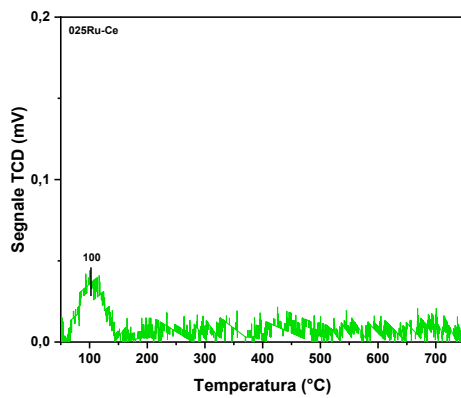
Il desorbimento a temperatura programmata ha consentito di reperire informazioni in merito alle temperature di adsorbimento e desorbimento della molecola di CO<sub>2</sub> per ciascun campione, così da avere percezione della forza di interazione gas-solido. Inoltre, dall'analisi dei risultati è stato possibile avere contezza riguardo alla tipologia di siti attivi presenti sulla superficie del solido catalitico. Di seguito sono presentati i risultati dell'analisi condotta.



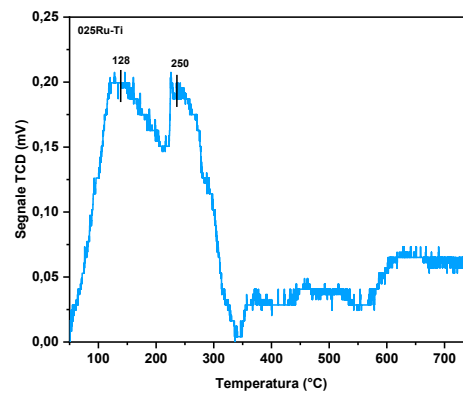
**Figura 3.26:** Profilo di CO<sub>2</sub>-TPD per il campione 025Ru-Al



**Figura 3.27:** Profilo di CO<sub>2</sub>-TPD per il campione 025Ru-Mg

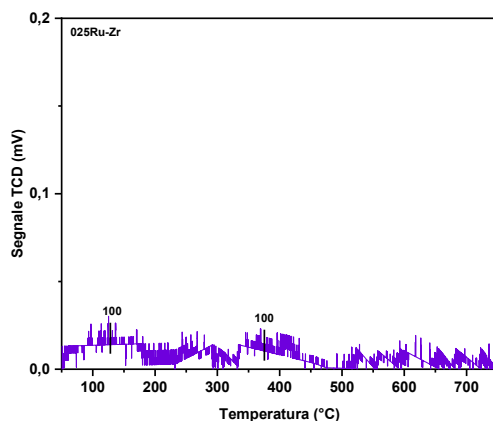


**Figura 3.28:** Profilo di CO<sub>2</sub>-TPD per il campione 025Ru-Ce



**Figura 3.29:** Profilo di CO<sub>2</sub>-TPD per il campione 025Ru-Ti

Il profilo di CO<sub>2</sub>-TPD del campione 025Ru-Ce, riportato in Fig.3.28, mostra la presenza di un picco di desorbimento collocato a 100 °C, confermando la presenza di siti a debole basicità [67] e di un picco compreso tra 300 °C e 500 °C, assimilabile ad un comportamento a medio-alta basicità.



**Figura 3.30:** Profilo di CO<sub>2</sub>-TPD per il campione 025Ru-Zr

Campione	$\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$
025Ru-Al	40,6
025Ru-Mg	890,7
025Ru-Ce	16,4
025Ru-Ti	186,4
025Ru-Zr	21,3

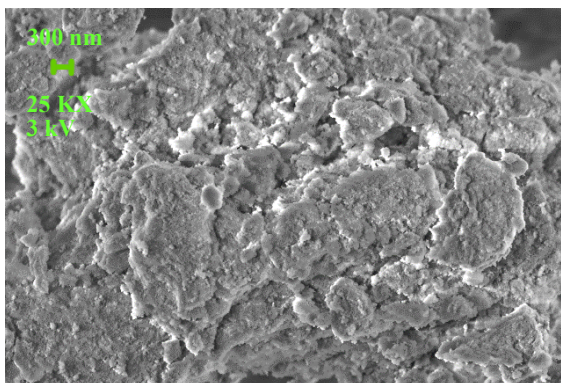
**Tabella 3.9:**  $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$  dai picchi di desorbimento, per ciascun campione

In Tab.3.10 sono riportati i valori di grado di dispersione della fase metallica, calcolati a valle della prova di chemisorbimento di CO.

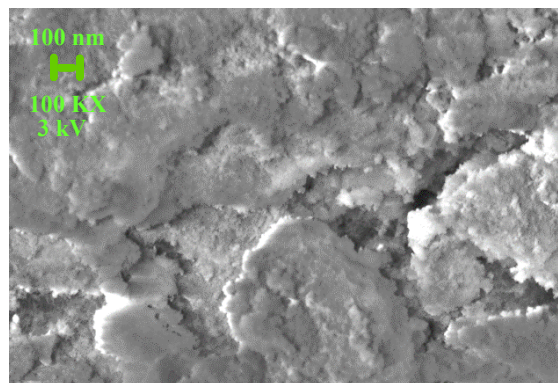
Campione	Dispersione, %
025Ru-Al	14,0
025Ru-Mg	43,4
025Ru-Ce	22,6
025Ru-Ti	57,3
025Ru-Zr	30,5

**Tabella 3.10:** Grado di dispersione della fase metallica, per ciascun campione

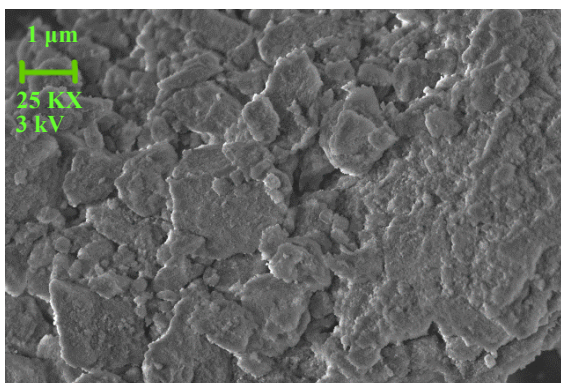
Le caratteristiche morfologiche della superficie dei materiali sono state indagate tramite la microscopia FESEM, i cui risultati, per ciascun campione, sono di seguito illustrati.



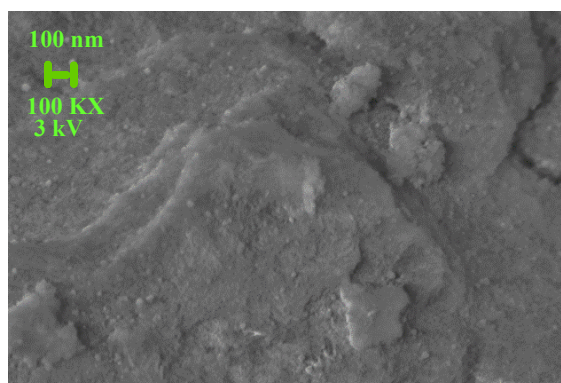
**Figura 3.31:** Microscopia FESEM del campione 1Ru-Al



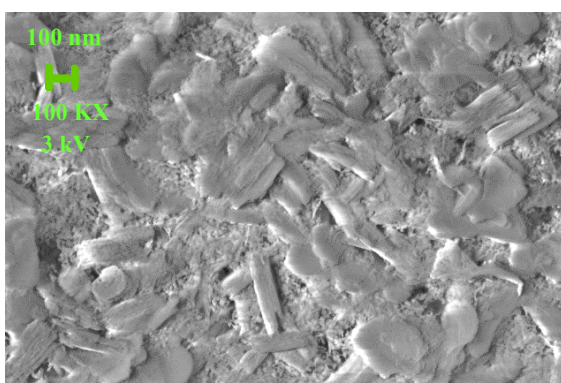
**Figura 3.32:** Microscopia FESEM del campione 1Ru-Al



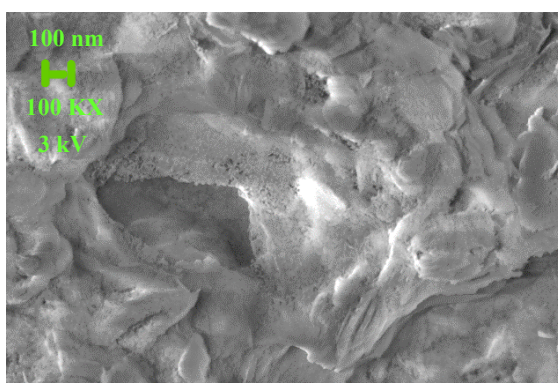
**Figura 3.33:** Microscopia FESEM del campione 025Ru-Al



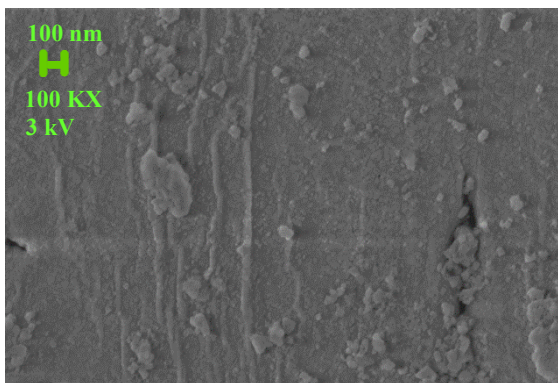
**Figura 3.34:** Microscopia FESEM del campione 025Ru-Al



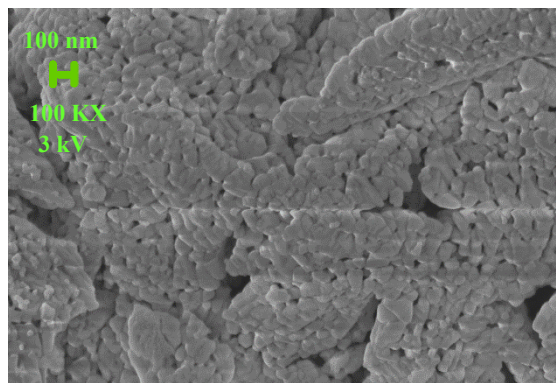
**Figura 3.35:** Microscopia FESEM del campione 025Ru-Mg



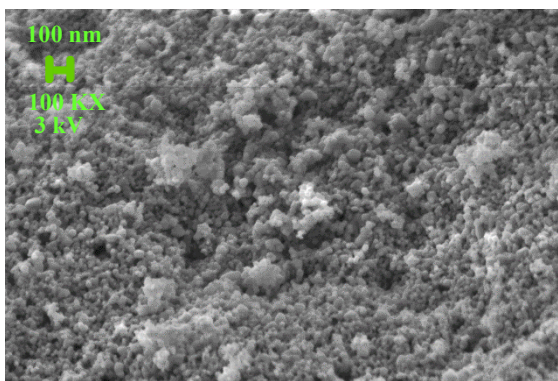
**Figura 3.36:** Microscopia FESEM del campione 025Ru-Mg



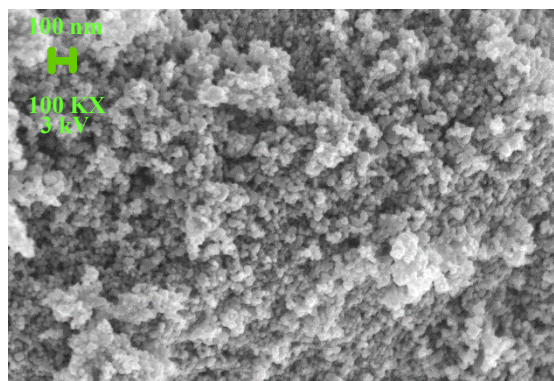
**Figura 3.37:** Microscopia FESEM del campione 025Ru-Ce



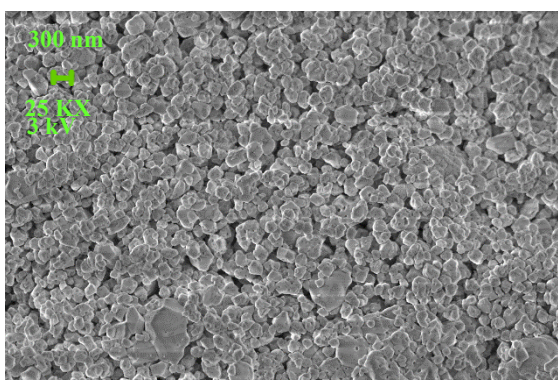
**Figura 3.38:** Microscopia FESEM del campione 025Ru-Ce



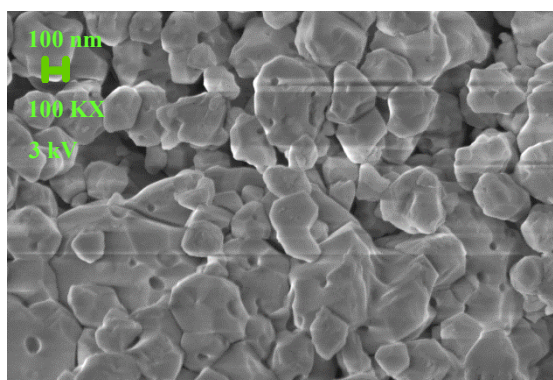
**Figura 3.39:** Microscopia FESEM del campione 025Ru-Ti



**Figura 3.40:** Microscopia FESEM del campione 025Ru-Ti



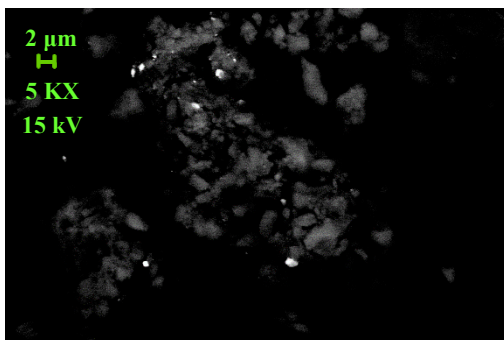
**Figura 3.41:** Microscopia FESEM del campione 025Ru-Zr



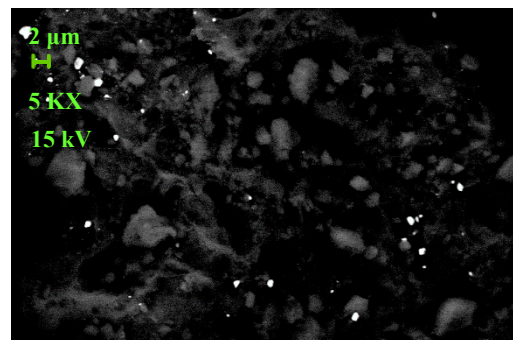
**Figura 3.42:** Microscopia FESEM del campione 025Ru-Zr

I campioni a base di allumina (Fig.3.31-3.34) presentano un aspetto relativamente omogeneo, con la presenza di piccole particelle sferiche, probabilmente riconducibili alla

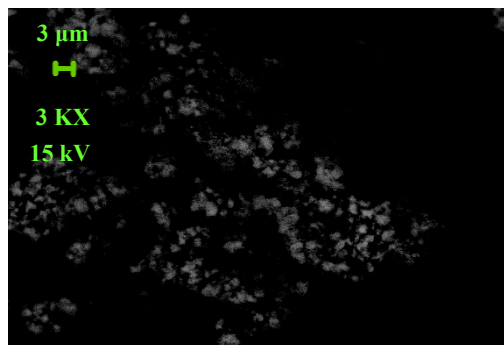
fase metallica. Al contrario, il campione 025Ru-Mg (Fig.3.35-3.36) ha un aspetto molto disomogeneo, caratterizzato da zone a struttura più allungata e zone più fini. Per quanto concerne i campioni 025Ru-Ti (Fig.3.39, 3.40) e 025Ru-Zr (Fig.3.41, 3.42), la morfologia superficiale si presenta più omogenea, nella quale si riescono chiaramente a distinguere particelle sferoidali. Al fine di indagare la dimensione delle particelle di rutenio disperse, sono stati analizzati i segnali degli elettroni retro-diffusi (*back scattered electrons*). Come già esposto nel Paragrafo 3.2.6, l'analisi è fortemente dipendente dal peso molecolare degli elementi che si vogliono ricercare. Di conseguenza, specie con peso molecolare prossimo a quello del rutenio, pari a 101,1 g/mol, non sono state sottoposte alla suddetta analisi. Per quanto riguarda il campione 1Ru-Al (Fig.3.43), sono state rilevate due taglie principali: particelle più piccole, di diametro medio pari a 1,2  $\mu\text{m}$ , e più grandi, con diametro medio di 1,5  $\mu\text{m}$ . Le stesse conclusioni sono valide per il catalizzatore 025Ru-Al (Fig.3.44), per il quale sono state individuate particelle con diametro medio pari a 0,5  $\mu\text{m}$  e 0,7  $\mu\text{m}$ . L'analisi del campione 025Ru-Mg non ha portato a risultati soddisfacenti, vista la bassa intensità dei segnali rilevati, come mostrato in Fig.3.45.



**Figura 3.43:** Microscopia FESEM, elettroni retro-diffusi per il campione 1Ru-Al



**Figura 3.44:** Microscopia FESEM, elettroni retro-diffusi per il campione 025Ru-Al



**Figura 3.45:** Microscopia FESEM, elettroni retro-diffusi per il campione 025Ru-Mg

L'analisi EDX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*) ha permesso di stimare la composizione del campione, in termini di percentuali in peso dei singoli elementi costituenti il solido catalitico. In Tab.3.11 sono riportate, per ciascun campione, le concentrazioni di rutenio, calcolate come media dei valori rilevati in differenti zone del campione.

Campione	Concentrazione di Ru, wt%
1Ru-Al	2,8 ± 0,2
025Ru-Al	1,3 ± 0,1
025Ru-Mg	1,1 ± 0,2
025Ru-Ce	0,8 ± 0,1
025Ru-Ti	0,9 ± 0,1
025Ru-Zr	1,5 ± 0,2

**Tabella 3.11:** Risultati dell'analisi EDX per ciascun campione

### 3.4.2 Prove di metanazione

La prima campagna di prove catalitiche ha riguardato unicamente il campione 1Ru-Al, testato in differenti condizioni di portata, rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e temperatura, così da esplorarne l'effetto sull'attività e la stabilità del catalizzatore. Le condizioni operative in cui sono state condotte le suddette prove preliminari sono le seguenti:

- Massa del catalizzatore: 46,1 mg;
- Portata: 50 - 100 NmL/min;
- GHSV: 31831 – 63662 h<sup>-1</sup>;
- Pressione: 1 bar;
- Temperatura di set-point: 190 – 400 °C

La composizione della miscela è stata variata tra la condizione stechiometrica (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4), sub-stechiometrica (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=2) e sovra-stechiometrica (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=8), come illustrato in Tab.3.12.

H <sub>2</sub> , vol%	CO <sub>2</sub> , vol%	N <sub>2</sub> , vol%	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> nominale
28,0	6,8	65,2	4
27,1	13,1	59,7	2
13,6	6,6	79,7	2
26,8	3,2	70,0	8
52,9	6,5	40,6	8

**Tabella 3.12:** Composizioni della miscela reagente esplorate

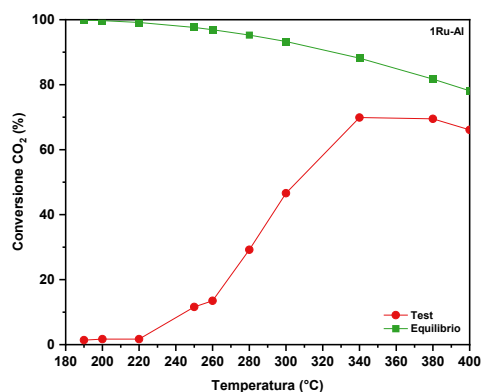
Tutti i campioni, prima di essere testati, hanno subito un pretrattamento in 100 NmL/min di H<sub>2</sub> al 5 vol% in N<sub>2</sub>, per 40 minuti a 250 °C (+10 °C/min). Si sottolinea che i test in cui è stata fatta variare la composizione della miscela reagente sono stati effettuati solo con una

portata totale pari a 50 NmL/min per ragioni di limiti di capacità del regolatore di portata. La campagna di prove è stata svolta nelle condizioni riportate in Tab.3.13.

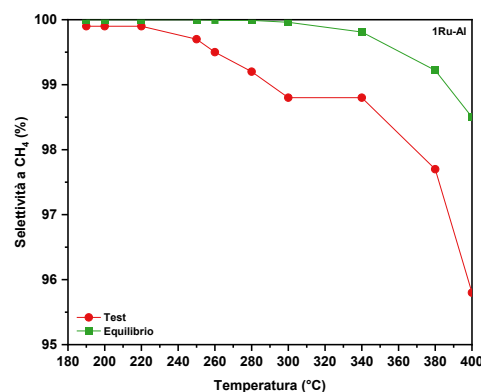
#	Test di metanazione						Temperatura, °C +5 °C/min
	Portata, NmL/min	H <sub>2</sub> , vol%	CO <sub>2</sub> , vol%	N <sub>2</sub> , vol%	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> nominale	
1	100	28,0	6,8	65,2	4,14	4,00	190
2	100	28,0	6,8	65,2	4,14	4,00	200
3	100	28,0	6,8	65,2	4,14	4,00	220
4	100	28,0	6,8	65,2	4,14	4,00	250
5	100	28,0	6,8	65,2	4,14	4,00	280
6	100	28,0	6,8	65,2	4,09	4,00	260
7	100	28,0	6,8	65,2	4,09	4,00	300
8	100	28,0	6,8	65,2	4,09	4,00	340
9	100	28,0	6,8	65,2	4,09	4,00	380
10	100	28,0	6,8	65,2	4,09	4,00	400
11	50	27,0	6,5	66,5	4,14	4,00	240
12	50	27,0	6,5	66,5	4,14	4,00	260
13	50	27,1	13,1	59,7	2,07	2,00	260
14	50	26,8	3,2	70,0	8,31	8,00	260
15	50	52,9	6,5	40,6	8,17	8,00	260
16	50	13,6	6,6	79,7	2,05	2,00	260
17	100	14,1	6,9	79,1	2,05	2,00	260
18	100	27,9	6,3	65,8	4,40	4,00	260

**Tabella 3.13:** Condizioni operative per i test catalitici 1-18

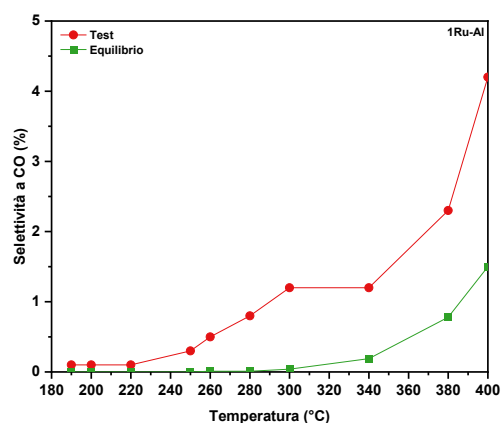
In Fig.3.46, 3.47 e 3.48 sono riportati gli andamenti di conversione di CO<sub>2</sub>, selettività a CH<sub>4</sub> e a CO, rispettivamente, in riferimento alle prove 1-10, in funzione della temperatura di set-point.



**Figura 3.46:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub> in funzione del tempo, prove 1-10



**Figura 3.47:** Andamento della selettività a CH<sub>4</sub> in funzione del tempo, prove 1-10



**Figura 3.48:** Andamento della selettività a CO in funzione del tempo, prove 1-10

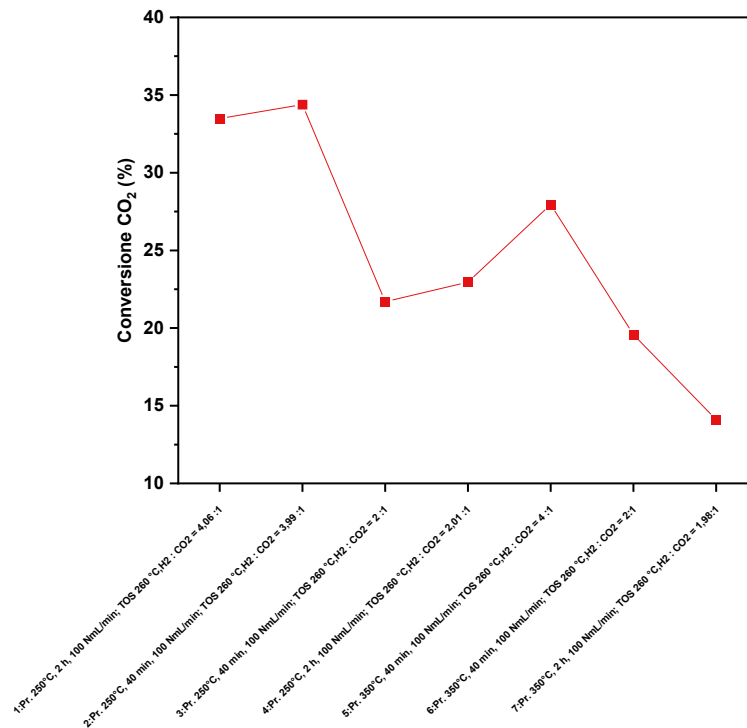
La prima campagna di prove ha assunto un carattere puramente esplorativo, con lo scopo di valutare l'effetto delle variabili principali sulle prestazioni del catalizzatore e di raffinare la selezione delle condizioni di conduzione dei successivi test.

La seconda campagna di prove ha interessato sempre il campione 1Ru-Al, il quale ha subito una serie di test costituiti da un pretrattamento in idrogeno e un *Time On Stream*. Il pretrattamento è stato effettuato a due differenti temperature di set-point, 250 °C e 350 °C, e a due diversi tempi di tenuta, 40 e 120 minuti, così da valutare l'effetto delle singole variabili sulla stabilizzazione del catalizzatore. Il TOS è stato condotto ad una temperatura di 260 °C, per 180 minuti, variando la composizione della miscela reagente tra stechiometrica e sub-stechiometrica. In Tab.3.14 sono riportate le condizioni di conduzione dei test.

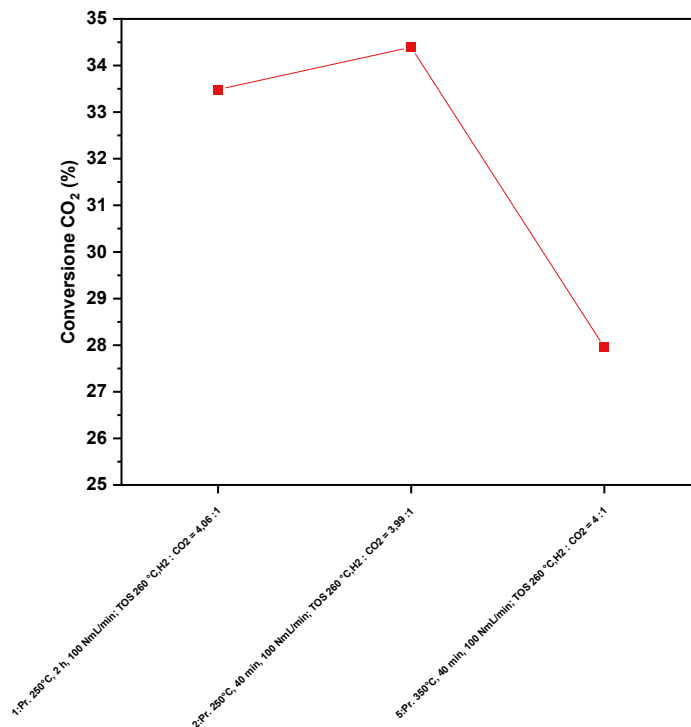
#	Pretrattamento, 100 NmL/min, 5 vol% H <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>		Time On Stream, 50 NmL/min					Temperatura, °C +5 °C/min
	Temperatura, °C	Hold, min	H <sub>2</sub> , vol%	CO <sub>2</sub> , vol%	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> nominale	GHSV, h <sup>-1</sup>	
1	250	120	26,9	6,6	4,06	4,00	39789	260
2	250	40	26,9	6,7	3,99	4,00	45473	260
3	250	40	13,3	6,6	2,00	2,00	53052	260
4	250	120	13,2	6,6	2,01	2,00	53052	260
5	350	40	26,9	6,7	4,00	4,00	42441	260
6	350	40	13,2	6,6	2,00	2,00	48971	260
7	350	120	13,2	6,7	1,98	2,00	45473	260

**Tabella 3.14:** Condizioni operative per i test catalitici 1-7

Nelle Fig.3.14 sono riportati i risultati delle prove di TOS condotte, in termini di conversione media di CO<sub>2</sub>, così da evidenziare l'effetto del pretrattamento e della composizione della miscela reagente.

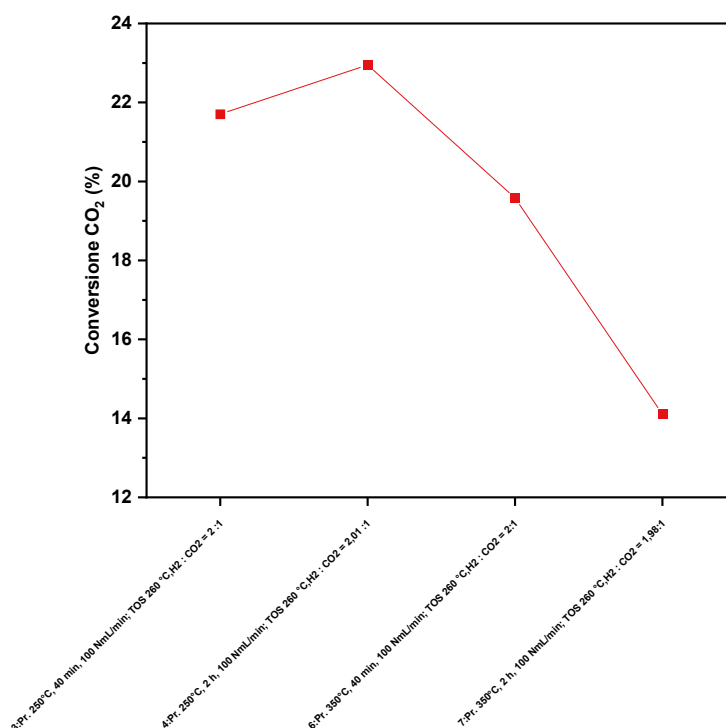


**Figura 3.49:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, per le prove 1-7



**Figura 3.50:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, con miscela stechiometrica (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4)

In Fig.3.50 è presentato il caso di miscela stechiometrica: risulta evidente come l'effetto della temperatura di pretrattamento sulla stabilità del catalizzatore sia molto più marcato rispetto al tempo di tenuta. Nello specifico, nella prova 2 (250 °C, 40 minuti) si ha una conversione media pari al 34,4 %, a fronte di una conversione del 28 %, della prova 5 (350 °C, 40 minuti). Al contrario della temperatura, il tempo in isoterma non ha un effetto così significativo: aumentando la durata dell'isoterma fino a 120 minuti, la conversione diminuisce solo dello 0,9%, a parità di temperatura di pretrattamento.



**Figura 3.51:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, con miscela sub-stoichiometrica (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=2)

In Fig.3.51 sono presentati i risultati nel caso di miscela sub-stechiometrica, dai quali risulta evidente che, come ci si aspetta, il caso peggiore sia rappresentato dalla prova 7 (350 °C, 120 minuti), con una conversione di CO<sub>2</sub> pari al 14,1 %. Il marcato peggioramento delle prestazioni del catalizzatore è legato alla deposizione di *coke* e, in ragione di ciò, nelle successive campagne di prove si è deciso di non esplorare ulteriormente il caso sotto-stechiometrico, essendo prossimi alla regione di deposizione di grafite (Fig.3.52, 3.53).

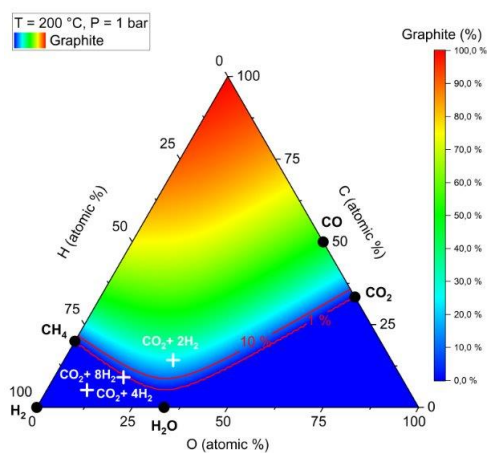


Figura 3.52: Diagramma CHO

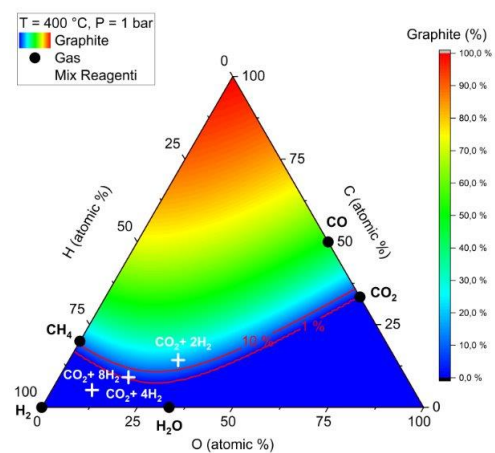


Figura 3.53: Diagramma CHO

Sulla base delle considerazioni appena illustrate, nella terza campagna di prove si è deciso di condurre il pretrattamento in idrogeno, per tutti i test, a 350 °C, per 40 minuti, e di considerare solo il caso di miscela con rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 4.

La terza campagna di test ha coinvolto i campioni 025Ru-Al, 025Ru-Mg, 025Ru-Ce, 025Ru-Ti e 025Ru-Zr, per i quali le prove si sono articolate come segue: pretrattamento in idrogeno, TOS a 260 °C e test di attività, tra 200 °C e 400 °C. Lo scopo principale è stato quello di confrontare i diversi campioni e di valutare l'effetto del supporto sull'attività e stabilità del catalizzatore. Si precisa che, sia per la suddetta campagna che per la successiva, il catalizzatore caricato nel reattore è stato diluito con silice, così da bilanciare le differenti densità dei materiali e garantire all'incirca lo stesso peso e la stessa altezza del letto per ogni campione. Nelle Tabelle 3.15 e 3.16 sono presentate le condizioni di conduzione dei test.

#	Campione	Time On Stream, 50 NmL/min					Temperatura, °C
		H <sub>2</sub> , vol%	CO <sub>2</sub> , vol%	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> nominale	GHSV, h <sup>-1</sup>	
1	025Ru-Al	6,0	1,3	4,44	4,00	35368	260 °C, +5 °C/min
2	025Ru-Mg	6,0	1,3	4,54	4,00	37448	
3	025Ru-Ce	6,2	1,4	4,59	4,00	37448	
4	025Ru-Ti	6,3	1,4	4,49	4,00	37448	
5	025Ru-Zr	6,4	1,3	4,89	4,00	37448	

**Tabella 3.15:** Condizioni operative del *Time On Stream*

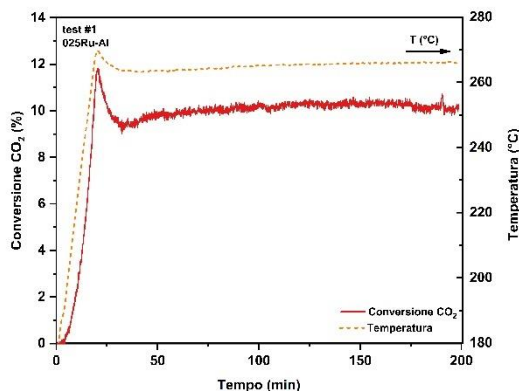
#	Campione	Test di attività, 50 NmL/min					Temperatura, °C
		H <sub>2</sub> , vol%	CO <sub>2</sub> , vol%	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> nominale	GHSV, h <sup>-1</sup>	
1	025Ru-Al	6,5	1,6	3,97	4,00	35368	200 – 400 °C, ogni 25 °C, +5 °C/min
2	025Ru-Mg	6,3	1,6	3,98	4,00	37448	
3	025Ru-Ce	6,3	1,6	3,84	4,00	37448	
4	025Ru-Ti	6,4	1,6	3,90	4,00	37448	
5	025Ru-Zr	6,4	1,6	4,03	4,00	37448	

**Tabella 3.16:** Condizioni operativa del test di attività

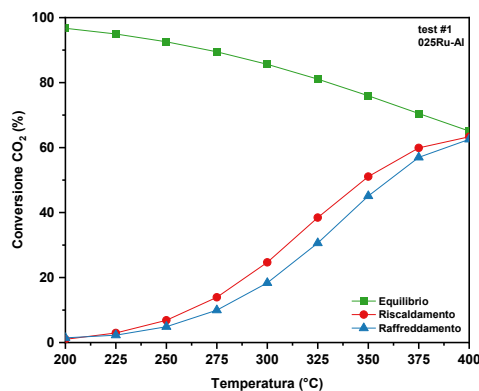
A differenza dei casi precedenti, per la suddetta campagna di prove, così come per la successiva, la miscela reagente è stata diluita al 90 vol% in N<sub>2</sub>, per ragioni legate ai limiti di lettura della composizione dei gas da parte dell'analizzatore. Nello specifico, il precedente assetto di macchinari, costituito da un analizzatore *Emerson XStream*® ed uno *ABB*®, è stato sostituito con un unico analizzatore *ABB*®.

Il test di attività si è articolato in due parti, una fase di riscaldamento in rampa (+5 °C/min) e un successivo raffreddamento a forno spento. Nella fase di riscaldamento si sono esplorate le temperature comprese tra 200 °C e 400 °C, ad intervalli di 25 °C, e, ad ogni temperatura, il reattore è stato mantenuto in isoterma per 40 minuti circa, il tempo necessario al sistema per riportarsi allo stazionario.

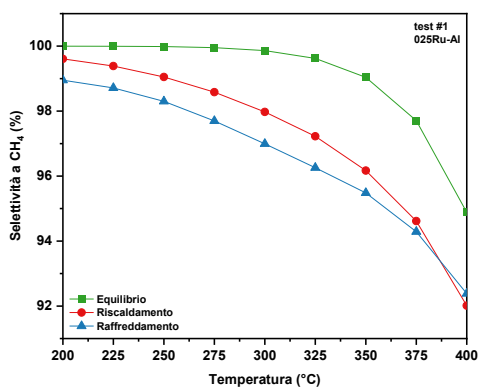
Di seguito sono illustrati i risultati delle prove effettuate.



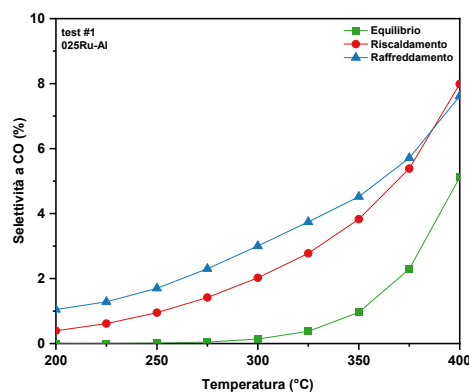
**Figura 3.54:** Andamento della conversione di  $\text{CO}_2$ , in funzione della temperatura, durante il TOS, prova #1



**Figura 3.55:** Andamento della conversione di  $\text{CO}_2$ , in funzione della temperatura, test di attività, prova #1

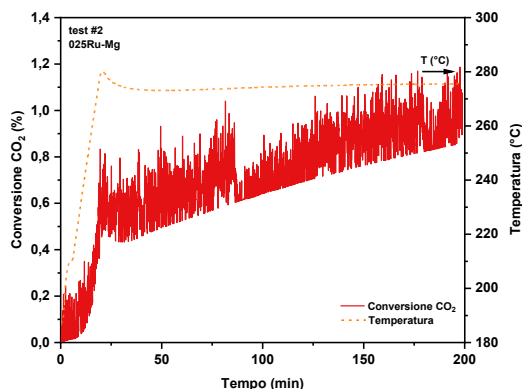


**Figura 3.56:** Andamento della selettività a  $\text{CH}_4$ , in funzione della temperatura, test di attività, prova #1

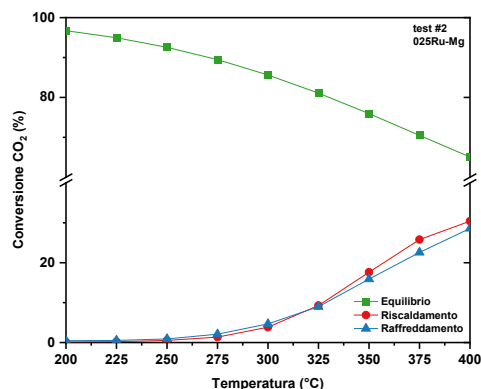


**Figura 3.57:** Andamento della selettività a  $\text{CO}$ , in funzione della temperatura, test di attività, prova #1

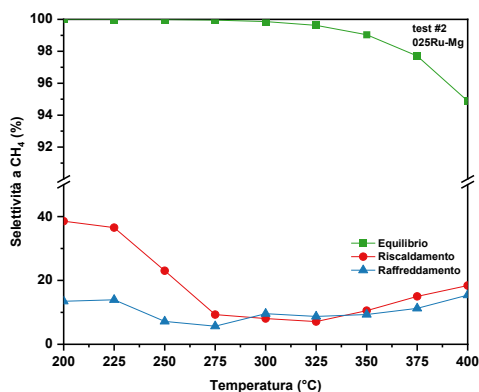
Il campione 025Ru-Al mostra, nel complesso, buone prestazioni catalitiche: a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  la conversione di  $\text{CO}_2$  raggiunge un valore pari a  $63,3\%$ , mentre la selettività a  $\text{CH}_4$  si mantiene a valori superiori al  $92\%$  per tutte le temperature esplorate. Inoltre, come si nota dal grafico in Fig.3.57, la selettività a  $\text{CO}$  resta inferiore all' $8\%$  per tutta la durata della prova.



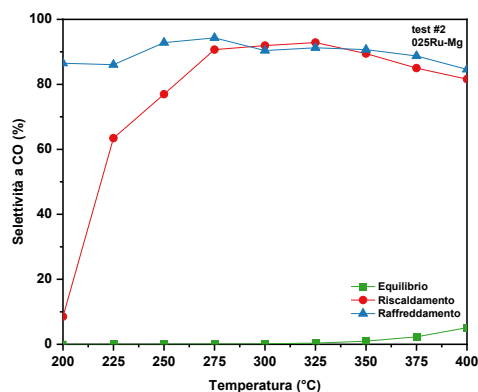
**Figura 3.58:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, durante il TOS, prova #2



**Figura 3.59:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, test di attività, prova #2



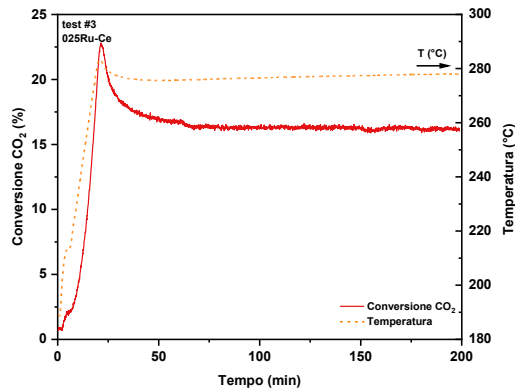
**Figura 3.60:** Andamento della selettività a CH<sub>4</sub>, in funzione della temperatura, test di attività, prova #2



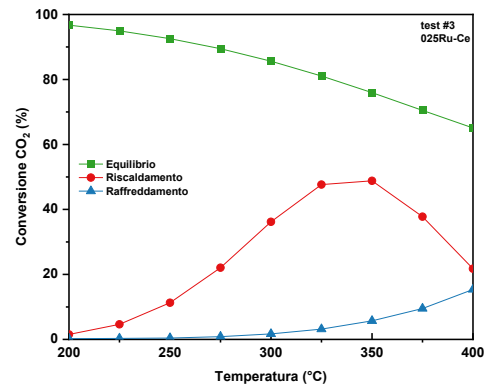
**Figura 3.61:** Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, test di attività, prova #2

Il campione 025Ru-Mg, sia durante il TOS, che nel corso del test di attività, ha mostrato delle performance catalitiche poco soddisfacenti, come risulta evidente dalle Fig.3.58, 3.59. Nello specifico, durante la fase di riscaldamento (Fig.3.59) si raggiunge un massimo di conversione pari al 30,4% a 400 °C. Inoltre, per quasi tutte le temperature esplorate, la selettività a metano risulta essere minore rispetto a quella a CO, come si osserva nelle Fig.3.60. Questo comportamento può essere giustificato dal carattere basico della magnesia che, possedendo molti siti a media basicità, una volta adsorbita la CO<sub>2</sub>, inibisce la

successiva idrogenazione della molecola [68]. Inoltre, la forte interazione tra l'ossido di magnesio e l'anidride carbonica è resa evidente dal risultato di CO<sub>2</sub>-TPD, illustrato nel Paragrafo 3.4.1, dal cui profilo si sono stimate 890,7 μmol CO<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub> desorbite.



**Figura 3.62:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, durante il TOS, prova #3

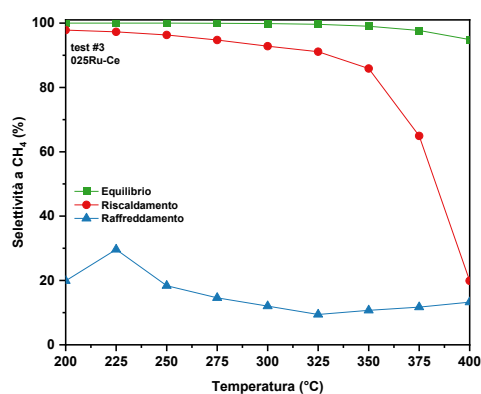


**Figura 3.63:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, test di attività, prova #3

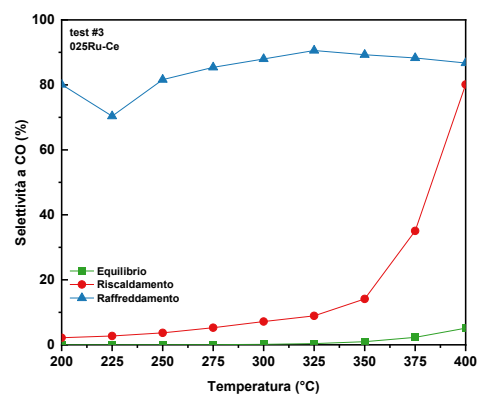
Il campione 025Ru-Ce, come si evince da Fig.3.63, mostra delle buone prestazioni a bassa temperatura, raggiungendo un massimo di conversione, in riscaldamento, pari al 48,8 % a 350 °C, per poi decrescere all'aumentare della temperatura. Le prestazioni offerte dal catalizzatore, a bassa temperatura, possono essere legate alla presenza di siti attivi metallici e all'interazione metallo-supporto [48], nonostante la conversione non sia confrontabile con altri sistemi a base CeO<sub>2</sub>, probabilmente a causa del carico di rutenio, minore rispetto ai casi maggiormente studiati. Inoltre, il picco di riduzione della conversione di CO<sub>2</sub> risulta essere molto marcato: questo andamento potrebbe essere giustificato dall'occorrenza di fenomeni di disattivazione.

Osservando il grafico riportato in Fig.3.65, si nota un notevole aumento della selettività a CO: la produzione di elevate quantità di monossido di carbonio identifica la suddetta specie non solo come sottoprodotto, specialmente ad elevate temperature, ma conferma la sua presenza come intermedio di reazione. La presenza di monossido di carbonio come sottoprodotto di metanazione può essere ragionevolmente giustificata dal rapporto  $H_2/CO_2$  pari 3,84, condizione che avvicina il sistema alla zona di produzione di grafite, come illustrato precedentemente.

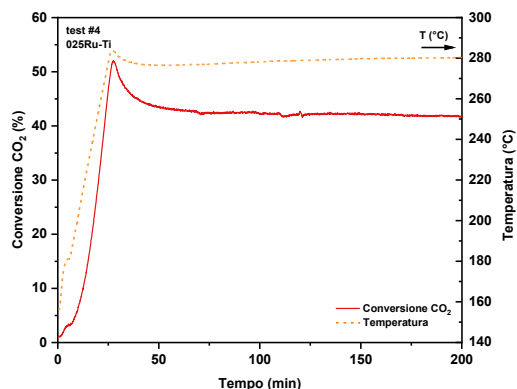
Inoltre, l'ossido di cerio, essendo un supporto facilmente riducibile, promuove l'adsorbimento della  $CO_2$ , la quale si dissocia a formare CO come intermedio di reazione ed una parte del CO adsorbito resta tale e causa un blocco dei siti del catalizzatore, comportamento che giustificherebbe la disattivazione subita dal campione.



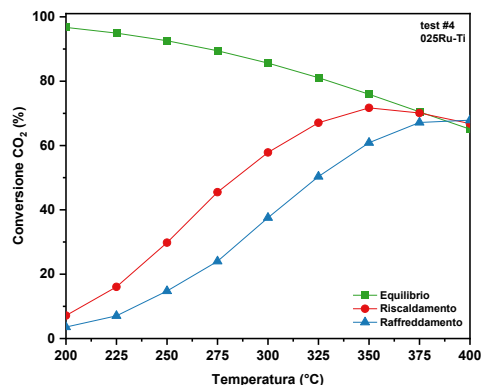
**Figura 3.64:** Andamento della selettività a  $CH_4$ , in funzione della temperatura, test di attività, prova #3



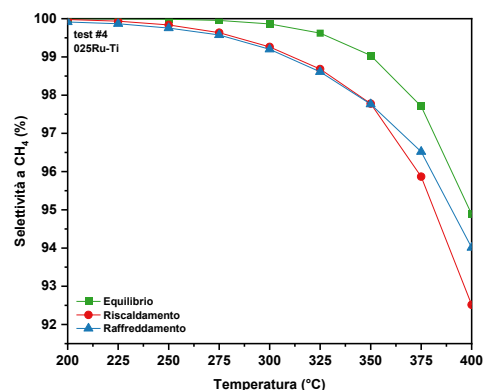
**Figura 3.65:** Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, test di attività, prova #3



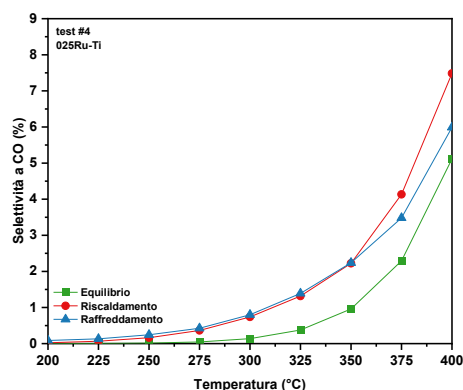
**Figura 3.66:** Andamento della conversione di  $\text{CO}_2$ , in funzione della temperatura, durante il TOS, prova #4



**Figura 3.67:** Andamento della conversione di  $\text{CO}_2$ , in funzione della temperatura, test di attività, prova #4



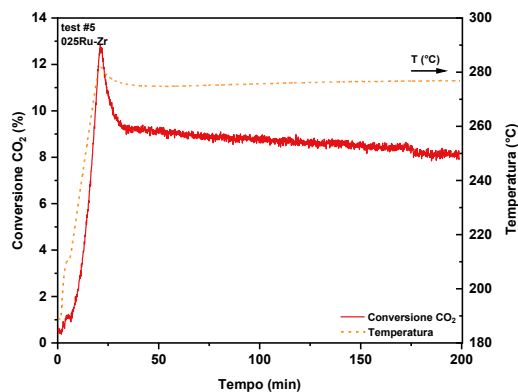
**Figura 3.68:** Andamento della selettività a  $\text{CH}_4$ , in funzione della temperatura, test di attività, prova #4



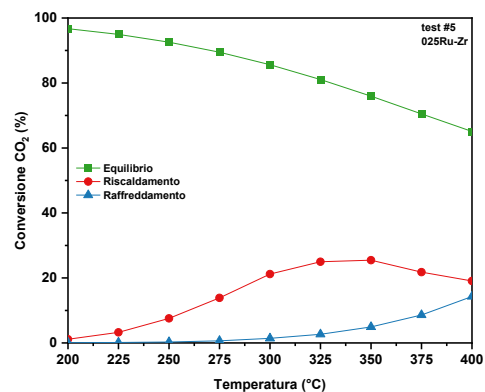
**Figura 3.69:** Andamento della selettività a  $\text{CO}$ , in funzione della temperatura, test di attività, prova #4

Dall'analisi dei risultati di tutti i campioni, il catalizzatore 025Ru-Ti si distingue per le ottime prestazioni, raggiungendo a 350 °C il massimo della conversione di  $\text{CO}_2$ , pari al 71,7 %. Inoltre, come si nota da Fig.3.69, la selettività a  $\text{CO}$  si mantiene pressoché bassa per l'intera durata della prova, raggiungendo un massimo, pari al 7,5 %, a 400 °C, come conseguenza della reazione di *Reverse Water Gas Shift*, favorita all'aumentare della temperatura. Le prestazioni del campione 025Ru-Ti, come già illustrato nel Paragrafo 3.4.1, sono fortemente legate alla concentrazione relativa delle due fasi cristalline, costituenti l'ossido di titanio. In particolare, la fase rutilo interagisce in misura maggiore con il rutenio ed indirizza la selettività verso il  $\text{CH}_4$ . Si è dimostrato che le prestazioni del sistema

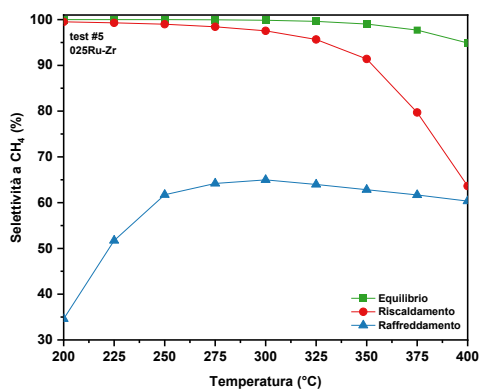
catalitico Ru/TiO<sub>2</sub>, con una frazione di rutilo compresa tra 15-30 %, siano migliori, specialmente a temperature inferiori a 300 °C, rispetto ad altre composizioni dell'ossido [69]. In ragione di ciò, essendo il supporto impiegato nel presente lavoro di Tesi caratterizzato da una frazione del 20 % di rutilo, i risultati ottenuti sono plausibili rispetto a quanto detto pocanzi.



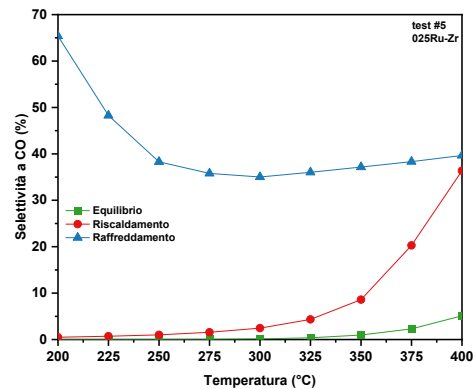
**Figura 3.70:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, durante il TOS, prova #5



**Figura 3.71:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, test di attività, prova #5



**Figura 3.72:** Andamento della selettività a CH<sub>4</sub>, in funzione della temperatura, test di attività, prova #5



**Figura 3.73:** Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, test di attività, prova #5

Le prestazioni del campione 025Ru-Zr, come si evince dal grafico riportato in Fig.3.71, sono limitate sia in termini di conversione di CO<sub>2</sub>, per la quale si raggiunge un massimo pari a 25,5 % a 350 °C, sia per quanto concerne la selettività a CO, pari a 36,4 % a 400 °C. Come illustrato nel Paragrafo 2.3.5, l'ossido di zirconio è caratterizzato da interazioni tra metallo e vacanze di ossigeno più deboli, rispetto ad altri materiali con comportamento analogo, aspetto che rende ZrO<sub>2</sub> meno riducibile e, di conseguenza, meno performante.

Osservando l'andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, per tutti i campioni, si nota un'anomalia nella curva di raffreddamento: la metanazione è una reazione esotermica, di conseguenza, essendo il catalizzatore caldo, quindi più attivo, il raffreddamento dovrebbe allocarsi al di sopra della curva di riscaldamento. Questa irregolarità ha spinto ad indagare in maniera più approfondita un'eventuale disattivazione del catalizzatore e, in ragione di ciò, la quarta campagna di prove si è strutturata come segue: pretrattamento in idrogeno e test di attività tra 200 °C e 400 °C, per due cicli di riscaldamento/raffreddamento consecutivi.

La quarta campagna di prove ha riguardato unicamente i campioni 025Ru-Al e 025Ru-Ti, avendo mostrato, nella precedente serie di test, le migliori prestazioni rispetto a tutti i catalizzatori studiati. Come illustrato pocanzi, il test di attività si è articolato in due cicli: come nel caso precedente, il riscaldamento è stato effettuato con una rampa di 5 °C/min, mentre il raffreddamento è stato realizzato a forno spento. Durante la fase di riscaldamento, si sono esplorate temperature comprese tra 200 °C e 400 °C, ad intervalli di 50 °C, e, come nel caso precedente, il reattore è stato mantenuto in isoterma fino al raggiungimento del nuovo stazionario. Nel complesso, la singola prova si è svolta come segue: pretrattamento in idrogeno, per il quale sono rimaste immutate le condizioni descritte nella precedente campagna di test, e, a seguire, test di attività.

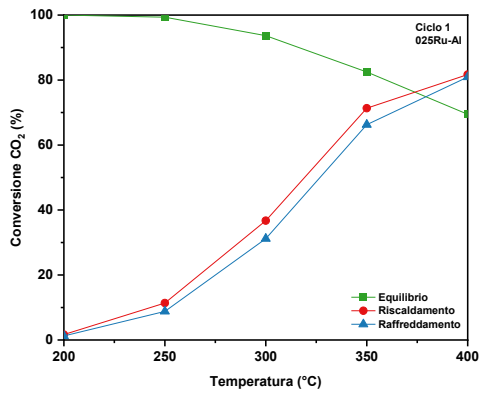
Campione	Test di attività, 50 NmL/min						
	ciclo	H <sub>2</sub> , vol%	CO <sub>2</sub> , vol%	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> nominale	GHSV, h <sup>-1</sup>	Temperatura, °C
025Ru-Al	1	6,1	1,3	4,83	4,00	35368	200 – 400 °C, ogni 50 °C, +5 °C/min
	2	6,3	1,5	4,17	4,00		

**Tabella 3.17:** Condizioni operative prova con il campione 025Ru-Al

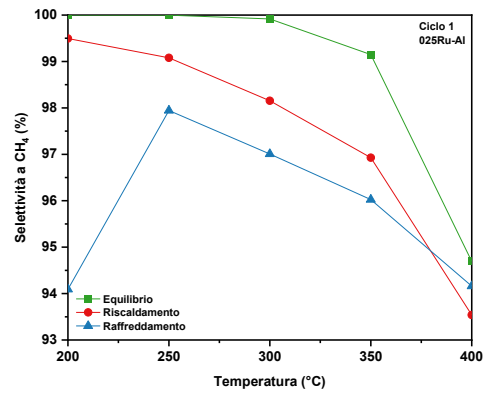
Campione	Test di attività, 50 NmL/min						
	ciclo	H <sub>2</sub> , vol%	CO <sub>2</sub> , vol%	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> nominale	GHSV, h <sup>-1</sup>	Temperatura, °C
025Ru-Ti	1	5,7	1,1	5,10	4,00	37448	200 – 400 °C, ogni 50 °C, +5 °C/min
	2	6,2	1,5	4,14	4,00		

**Tabella 3.18:** Condizioni operative prova con il campione 025Ru-Ti

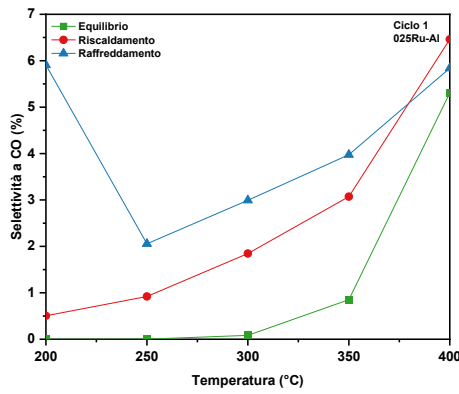
Nelle Figure 3.74-3.85 sono riportati i risultati delle prove, in termini di conversione di CO<sub>2</sub>, selettività a CH<sub>4</sub> e selettività a CO.



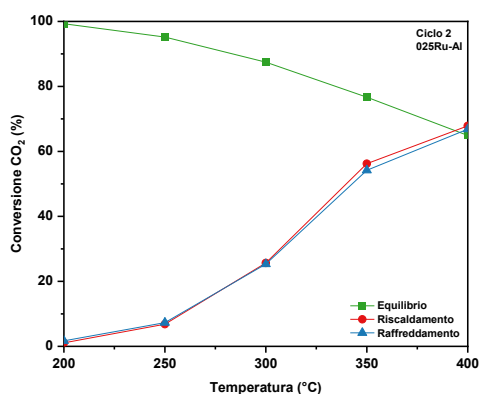
**Figura 3.74:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Al



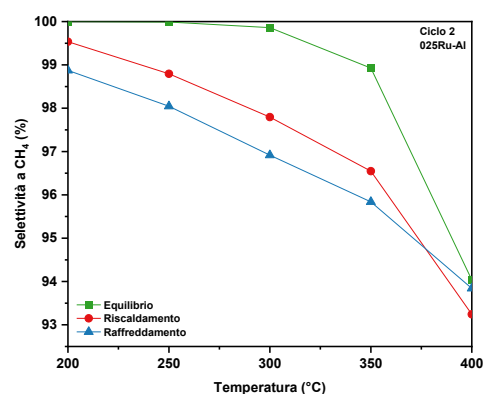
**Figura 3.75:** Andamento della selettività a CH<sub>4</sub>, in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Al



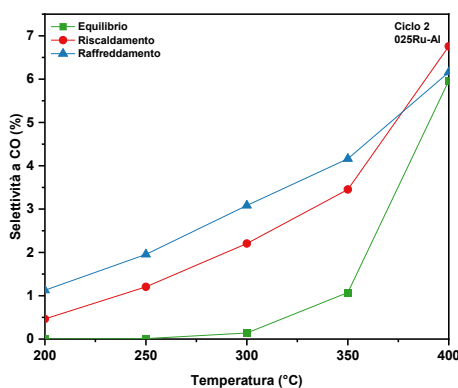
**Figura 3.76:** Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Al



**Figura 3.77:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Al

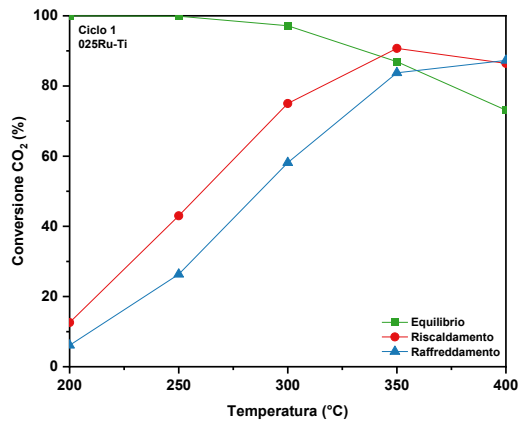


**Figura 3.78:** Andamento della selettività a CH<sub>4</sub>, in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Al

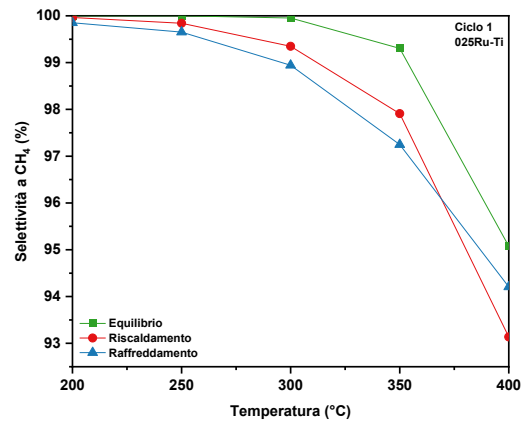


**Figura 3.79:** Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Al

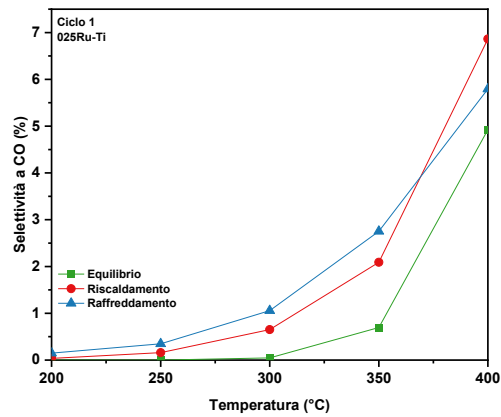
Osservando Fig.3.77, si nota come, nel secondo ciclo, le curve di riscaldamento e raffreddamento siano quasi sovrapposte: questo andamento suggerisce che il catalizzatore, dopo una parziale disattivazione nel primo ciclo, rilevabile dalla posizione relativa delle curve (Fig.3.74), si sia stabilizzato.



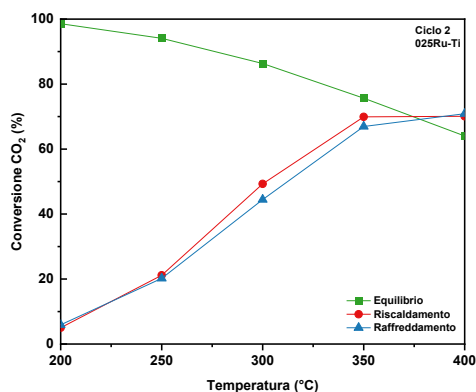
**Figura 3.80:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Ti



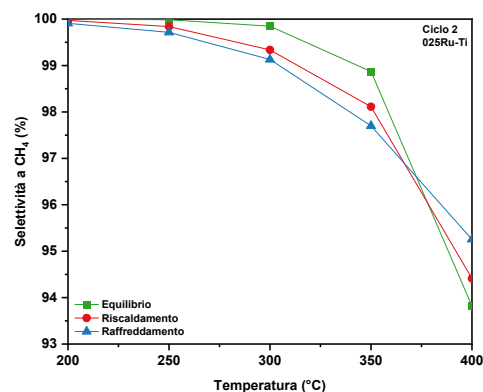
**Figura 3.81:** Andamento della selettività a CH<sub>4</sub>, in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Ti



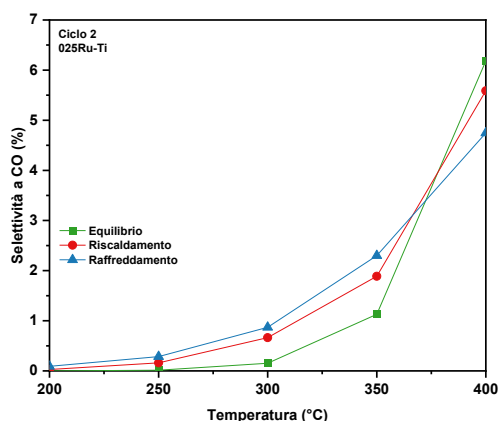
**Figura 3.82:** Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, ciclo #1, 025Ru-Ti



**Figura 3.83:** Andamento della conversione di CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Ti



**Figura 3.84:** Andamento della selettività a CH<sub>4</sub>, in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Ti



**Figura 3.85:** Andamento della selettività a CO, in funzione della temperatura, ciclo #2, 025Ru-Ti

Anche nel caso del campione 025Ru-Ti, come si evince da Fig.3.83, la forma dell'isteresi suggerisce che, durante il secondo ciclo, si sia raggiunta la stabilizzazione del catalizzatore. Dal confronto delle prestazioni di entrambi i catalizzatori, risulta evidente come il campione 025Ru-Ti sia più attivo rispetto a 025Ru-Al, specialmente a bassa temperatura. Considerando il secondo ciclo, in cui presumibilmente il sistema catalitico sia arrivato a stabilizzazione, il campione 025Ru-Ti raggiunge una conversione del 70 % a 350 °C, a fronte del 56 % nel caso del sistema 025Ru-Al. Questa differenza può essere giustificata considerando una variazione nelle interazioni metallo-supporto del campione a base Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

per il quale la superficie metallica viene attivata a temperature più elevate rispetto al campione 025Ru-Ti [61].

## 4. Conclusioni

Nel presente lavoro di Tesi si sono indagate le prestazioni di sistemi catalitici, per la metanazione atmosferica della CO<sub>2</sub>, a basso contenuto di rutenio, ponendo un focus sull'effetto delle specie costituenti il supporto. I materiali testati si differenziano per caratteristiche quali proprietà acido/basiche (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), riducibilità (CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) e basicità (MgO). Lo scopo principale del lavoro è stato quello di valutare l'effetto di tali proprietà, interagenti con la fase attiva metallica, nei confronti delle prestazioni raggiungibili da ciascun sistema catalitico. Le prime due campagne di prove hanno permesso di selezionare le condizioni di conduzione dei test più adeguate, tra cui la scelta della composizione della miscela e delle condizioni di pretrattamento. Queste prime due campagne hanno riguardato unicamente il campione 1 wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, così da valutare le condizioni di reazione senza il contributo, in termini di prestazioni, di un supporto attivo, essendo l'allumina un materiale a carattere pressoché inerte. Dai risultati di queste prove esplorative, è emersa la necessità di lavorare quanto più vicino alla condizione stechiometrica, al fine di evitare un'eccessiva deposizione di *coke*, e sono state definite le condizioni di pretrattamento, step fondamentale non solo per ridurre il campione, ma anche per stabilizzarlo. La terza campagna di prove ha avuto lo scopo di indagare le prestazioni dei campioni caricati allo 0,25 % in peso di rutenio e caratterizzati da un supporto attivo. Tra tutti i materiali le condizioni migliori sono state registrate per il campione 0,25 % Ru/TiO<sub>2</sub>, che, durante il test di attività ha raggiunto una conversione di CO<sub>2</sub> pari al 71,7 % a 350 °C, confermando l'effetto adiuvante dell'ossido di titanio già a temperature relativamente basse. Inoltre, il campione ha mostrato un'ottima resistenza alla deposizione di *coke*, mantenendo la selettività a CO bassa, per l'intera durata della prova. Le ragioni delle suddette prestazioni, come reso noto dai risultati di H<sub>2</sub>-TPR, sono legate alla presenza della fase cristallina rutilo, in grado di creare un legame più forte con RuO<sub>2</sub> e, di conseguenza, stabilizzarlo, e di promuovere la selettività a CH<sub>4</sub>. Il campione 0,25 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha mostrato delle buone prestazioni catalitiche, raggiungendo, a 400 °C, il massimo di conversione, pari al 63,3 %, e mantenendo la selettività a metano superiore al 92 %, nel corso dell'intera prova. Il campione 0,25 wt% Ru/CeO<sub>2</sub> ha offerto buone prestazioni a bassa temperatura, raggiungendo, a 350 °C, una conversione di CO<sub>2</sub> pari a 48,8 %, con un trend di ascesa abbastanza rapido, per poi decrescere molto rapidamente. Tale fenomeno è plausibilmente legato all'occorrenza di fenomeni di disattivazione, causati dal CO che, come intermedio di reazione, resta adsorbito sulla superficie catalitica e causa

il blocco dei siti attivi. Il campione 0,25 % Ru/ZrO<sub>2</sub>, nel complesso, ha mostrato prestazioni poco soddisfacenti, raggiungendo un massimo di conversione di CO<sub>2</sub> pari a 25,5 %, a 350 °C, causate da una minore riducibilità dell'ossido di zirconio rispetto a materiali a comportamento simile. Le peggiori prestazioni sono state offerte dal campione 0,25 % Ru/MgO, il quale, a 400 °C, raggiunge un massimo di conversione di 30,4 %. La ragione di tale comportamento risiede nel carattere del supporto che, possedendo molti siti a media basicità, promuove l'adsorbimento della CO<sub>2</sub>, per poi inibirne la successiva conversione, come supportato dai risultati di CO<sub>2</sub>-TPD. A valle delle considerazioni appena esposte, la quarta campagna di prove ha riguardato unicamente i campioni 0,25 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,25 % Ru/TiO<sub>2</sub>, avendo offerto le migliori prestazioni tra tutti i materiali testati. Nello specifico, si è valutata la stabilità dei due campioni, i quali sono stati sottoposti a due cicli consecutivi di riscaldamento/raffreddamento. I risultati delle prove condotte confermano le migliori prestazioni del campione 0,25 % Ru/TiO<sub>2</sub>, avendo mostrato, specialmente a bassa temperatura, una maggiore attività rispetto al catalizzatore 0,25 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nello specifico, a 350 °C, 0,25 % Ru/TiO<sub>2</sub> ha raggiunto una conversione di CO<sub>2</sub> pari al 70 %, a fronte del 56 % del campione 0,25 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La ragione di ciò risiede nella differenza di temperatura di attivazione della superficie metallica, maggiore per il materiale a base di ossido di alluminio. In ultima analisi, si può affermare che i sistemi catalitici a basso contenuto di rutenio rappresentino una valida alternativa ai classici catalizzatori per la metanazione della CO<sub>2</sub>. Lo studio illustrato nel presente lavoro di Tesi ha avuto il principale scopo di esplorare configurazioni alternative ai convenzionali sistemi catalitici in cui la fase attiva è un metallo nobile, così da abbassarne il carico, pur mantenendo prestazioni soddisfacenti. Le potenzialità di tali sistemi possono essere notevolmente migliorate se si seleziona come supporto un materiale che partecipa attivamente al processo catalitico. A valle dello studio portato avanti nel presente lavoro, è possibile affermare che i promettenti risultati ottenuti costituiscano una solida base da cui partire per studiare ed approfondire ulteriormente le capacità dei sistemi catalitici descritti. Nello specifico, ulteriori prove dovranno essere effettuate, così da ottimizzare al meglio le condizioni di processo, così come si dovrà analizzare più a fondo il comportamento dei singoli campioni, rivolgendo uno sguardo alle condizioni di stabilità e di incidenza di fenomeni di disattivazione. Una possibile soluzione, soprattutto per campioni che hanno mostrato prestazioni intermedie, potrebbe risiedere nell'aggiunta di specie promotrici, tali da potenziare l'effetto positivo del materiale di supporto. In conclusione, diversi sono gli aspetti su cui indagare, al fine di

raggiungere un *optimum* in termini di carico di metallo, tipologia di supporto e condizioni di lavoro.

## 5. Bibliografia

- [1] International Energy Agency, “Fossil Fuels - Energy System - IEA.” Accessed: Oct. 12, 2024. [Online]. Available: <https://www.iea.org/energy-system/fossil-fuels>
- [2] K. Calvin *et al.*, “IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland,,” Jul. 2023. doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
- [3] US EPA, “Basics of Climate Change.” Accessed: Oct. 12, 2024. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/climatechange-science/basics-climate-change#othergases>
- [4] United States Environmental Protection Agency, “Understanding Global Warming Potentials.” Accessed: Oct. 12, 2024. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>
- [5] I. - International Energy Agency, “CO<sub>2</sub> Emissions in 2023,” 2023. [Online]. Available: [www.iea.org](http://www.iea.org)
- [6] Climate Watch, “World Emissions Scenario Pathways - Climate Watch.” Accessed: Oct. 12, 2024. [Online]. Available: <https://www.climatewatchdata.org/pathways/scenarios?category=10&currentLocation=267&indicator=388&model=3&scenario=180%2C182%2C181%2C183&subcategory=36#models-scenarios-indicators>
- [7] Parlamento Europeo, “L’UE e l’accordo di Parigi: verso la neutralità climatica.” Accessed: Oct. 12, 2024. [Online]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/topics/it/article/20191115STO66603/l-ue-e-l-accordo-di-parigi-verso-la-neutralita-climatica#:~:text=L'accordo%20di%20Parigi%2C%20firmato,conseguenze%20catastrofiche%20del%20cambiamento%20climatico.>
- [8] I. Hussain, G. Tanimu, S. Ahmed, C. U. Aniz, H. Alasiri, and K. Alhooshani, “A review of the indispensable role of oxygen vacancies for enhanced CO<sub>2</sub> methanation activity over CeO<sub>2</sub>-based catalysts: Uncovering, influencing, and tuning strategies,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 64, pp. 24663–24696, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.086.

- [9] B. Gao *et al.*, “Recent Advances in Alloy Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol,” Oct. 07, 2024, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/cctc.202400814.
- [10] Han J. *et al.*, “CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst: The significant effect of metal-support interaction,” *Fuel*, vol. 381, 2025.
- [11] A. Boretti, “Advances in CO<sub>2</sub> recycle to alcohols and ethers through hydrogenation,” Apr. 01, 2024, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/ghg.2267.
- [12] A.C.R. Caldeira *et al.*, “Influence of water steam and copper oxidation state on the CO<sub>2</sub> hydrogenation to ethanol over copper catalyst,” *Catal Today*, vol. 443, 2025.
- [13] I. Hussain, A. A. Jalil, N. S. Hassan, and M. Y. S. Hamid, “Recent advances in catalytic systems for CO<sub>2</sub> conversion to substitute natural gas (SNG): Perspective and challenges,” Nov. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jechem.2021.03.040.
- [14] A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J. A. González-Marcos, and J. R. González-Velasco, “Mechanism of the CO<sub>2</sub> storage and in situ hydrogenation to CH<sub>4</sub>. Temperature and adsorbent loading effects over Ru-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts,” *Appl Catal B*, vol. 256, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117845.
- [15] J. Marin, P. Parra, and L. Rios, “Improved Dual Function Materials for CO<sub>2</sub> Capture and In Situ Methanation,” *Energy Technology*, vol. 12, no. 2, Feb. 2024, doi: 10.1002/ente.202300952.
- [16] T. Lei, A. H. Ragab, S. Rwede AL-Mhyawi, A. Dang, M. Shafi, and A. Zada, “A comprehensive review on the exceptional photocatalytic and electrocatalytic applications of MOFs and COFs in energy generation and organic synthesis,” Sep. 19, 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.08.163.
- [17] Matter of Gas Food, “Anidride carbonica nell’industria alimentare.” Accessed: Oct. 17, 2024. [Online]. Available: <https://food.matterofgas.eu/gas/anidride-carbonica-nellindustria-alimentare/#:~:text=%C3%88%20utile%20nel%20confezionamento%20in,e%20impianti%20di%20produzione%20alimentare>
- [18] Air Liquide Italia, “Refrigerazione a CO<sub>2</sub>.” Accessed: Oct. 17, 2024. [Online]. Available: <https://it.airliquide.com/gas/gas-refrigerante-co2-r744/refrigerazione-co2>

- [19] C. Molinet-Chinaglia, S. Shafiq, and P. Serp, “Low Temperature Sabatier CO<sub>2</sub> Methanation,” 2024, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/cctc.202401213.
- [20] U. P. Laverdura, R. Chierchia, S. S. Moeini, C. Romano, F. Leccese, and S. Tuti, “CO<sub>2</sub> Conversion into Methane Over Ru/CeO<sub>2</sub> Catalysts Prepared From Different Metal Ion Precursors,” in *2024 IEEE International Workshop on Metrology for AeroSpace, MetroAeroSpace 2024 - Proceeding*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2024, pp. 466–471. doi: 10.1109/MetroAeroSpace61015.2024.10591527.
- [21] Berkem, “Quotazione metalli.”
- [22] G. Jabotra, P. K. Yadav, S. Kumar, and S. Sharma, “CO<sub>2</sub>/CO methanation over Ru and Ni supported  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A study on the effect of the stoichiometry of reactant gases,” *Molecular Catalysis*, vol. 547, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.mcat.2023.113365.
- [23] W. K. Fan and M. Tahir, “Investigating the product distribution behaviour of CO<sub>2</sub> methanation through thermodynamic optimized experimental approach using micro/nano structured titania catalyst,” *Energy Conversion and Management*, vol. 254, 2022.
- [24] C. Sun and P. Da Costa, “Transition metal-based catalysts for CO<sub>2</sub> methanation and hydrogenation,” in *Heterogeneous Catalysis: Materials and Applications*, Elsevier, 2022, pp. 59–93. doi: 10.1016/B978-0-323-85612-6.00003-6.
- [25] S. Khan *et al.*, “Recent advances on photo-thermo-catalysis for carbon dioxide methanation,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 64, pp. 24756–24787, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.224.
- [26] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, and Y. Huang, “Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies,” Jul. 01, 2016, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jechem.2016.03.009.
- [27] H. Fu and H. Lian, “Optimizing Low-Temperature CO<sub>2</sub> methanation with Aluminum-Doped Ni/CeO<sub>2</sub> Catalysts: Insights into reaction pathway adjustments and strong Metal-Support interactions,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 489, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.151021.
- [28] C. S. Chen *et al.*, “Enhancing methane formation in carbon dioxide hydrogenation on nickel clusters with zirconium additives: Exploring active sites, reaction

- pathways, and catalytic mechanisms,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 489, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.151198.
- [29] P. Atkins and L. Jones, *Principi di Chimica*. 2012.
- [30] F. Goodarzi, M. Kock, J. Mielby, and S. Kegnaes, “CO<sub>2</sub> methanation using metals nanoparticles supported on high surface area MgO,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 69, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.jcou.2023.102396.
- [31] W. Yang *et al.*, “Facilitating CO<sub>2</sub> methanation over oxygen vacancy-rich Ni/CeO<sub>2</sub>: Insights into the synergistic effect between oxygen vacancy and metal-support interaction,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 499, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.156493.
- [32] N. Tri *et al.*, “Advanced Zr-CeO<sub>2</sub> supported Ni catalysts for production of synthetic natural gas (SNG) from CO<sub>2</sub>,” *Fuel*, vol. 380, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.fuel.2024.133137.
- [33] J. A. H. Dreyer *et al.*, “Influence of the oxide support reducibility on the CO<sub>2</sub> methanation over Ru-based catalysts,” *Appl Catal B*, vol. 219, pp. 715–726, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.08.011.
- [34] M. Gäßler, R. Güttel, and J. Friedland, “Identification of Deactivation Mechanisms by the Periodic Transient Kinetic Method,” *Chem Ing Tech*, 2024, doi: 10.1002/cite.202400096.
- [35] X. Tang *et al.*, “Thermally stable Ni foam-supported inverse CeAlO<sub>x</sub>/Ni ensemble as an active structured catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane,” *Nat Commun*, vol. 15, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41467-024-47403-4.
- [36] C. Q. Pham *et al.*, “Carbon dioxide methanation on heterogeneous catalysts: a review,” Dec. 01, 2022, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s10311-022-01483-0.
- [37] S. Cimino, E. M. Cepollaro, M. Pazzi, and L. Lisi, “Sulphur poisoning and regeneration of Li-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual function material for the integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation,” *Catal Today*, vol. 426, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.cattod.2023.114366.

- [38] Z. Xu, Z. Wang, Y. Shen, L. Chen, and C. Wang, "Achieving Sulfur Tolerance in CO<sub>2</sub> Methanation over Ni-Based Catalysts: Protective Effects of Fe," *Energy and Fuels*, 2024, doi: 10.1021/acs.energyfuels.4c03744.
- [39] A. Rontogianni *et al.*, "Efficient CO<sub>2</sub> hydrogenation over mono- and bi-metallic RuNi/MCM-41 catalysts: Controlling CH<sub>4</sub> and CO products distribution through the preparation method and/or partial replacement of Ni by Ru," *Chemical Engineering Journal*, vol. 474, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.145644.
- [40] Y. Xie *et al.*, "Progress in reaction mechanisms and catalyst development of ceria-based catalysts for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation," Dec. 14, 2022, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d2gc03512j.
- [41] O. E. Medina, A. A. Amell, D. López, and A. Santamaría, "Comprehensive review of nickel-based catalysts advancements for CO<sub>2</sub> methanation," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 207, 2025.
- [42] R. Kumal *et al.*, "Benchmarking potential catalysts and choice of descriptor for CO<sub>2</sub> methanation using transition metal based catalysts," *Appl Catal A Gen*, vol. 687, 2024.
- [43] C. Shen, M. Liu, S. He, H. Zhao, and C. jun Liu, "Advances in the studies of the supported ruthenium catalysts for CO<sub>2</sub> methanation," Aug. 01, 2024, *Science Press*. doi: 10.1016/S1872-2067(24)60090-2.
- [44] K. P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, and R. J. Kee, "Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors," *Chem Eng Sci*, vol. 62, no. 4, pp. 1161–1170, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.ces.2006.11.020.
- [45] S. Musab Ahmed *et al.*, "Ni-Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: Exploring the Support Role in Structure-Activity Relationships," *ChemSusChem*, vol. 17, no. 9, May 2024, doi: 10.1002/cssc.202400310.
- [46] M. N. Kaydouh *et al.*, "Optimizing CO<sub>2</sub> methanation: effect of surface basicity and active phase reducibility on Ni-based catalysts," *React Chem Eng*, vol. 9, no. 7, pp. 1933–1946, Apr. 2024, doi: 10.1039/d4re00084f.
- [47] H. Sun *et al.*, "Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts with enriched oxygen vacancies by plasma treatment for efficient CO<sub>2</sub> methanation," *Fuel*, vol. 381, 2025.

- [48] C. Wang *et al.*, “Low-temperature CO<sub>2</sub> methanation over Ru/CeO<sub>2</sub>: Investigation into Ru loadings,” *Fuel*, vol. 345, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.128238.
- [49] P. Unwiset, K. C. Chanapatttharapol, P. Kidkhunthod, Y. Poo-arporn, and B. Ohtani, “Catalytic activities of titania-supported nickel for carbon-dioxide methanation,” *Chem Eng Sci*, vol. 228, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115955.
- [50] A. Kim, D. P. Debecker, F. Devred, V. Dubois, C. Sanchez, and C. Sassoie, “CO<sub>2</sub> methanation on Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts: On the effect of mixing anatase and rutile TiO<sub>2</sub> supports,” *Appl Catal B*, vol. 220, pp. 615–625, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.08.058.
- [51] X. Ding *et al.*, “Boosted photothermal synergistic CO<sub>2</sub> methanation over Ru doped Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst: From experimental to DFT studies,” *Fuel*, vol. 357, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.129779.
- [52] S. Tada *et al.*, “Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation over Ru Nanoparticles Supported on Monoclinic Zirconia,” *Energy and Fuels*, vol. 38, no. 3, pp. 2296–2304, Feb. 2024, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.3C04619.
- [53] S. Cisneros *et al.*, “The effect of O-vacancies on intermediates stability and electron delocalization over MgO modified Ru/ZrO<sub>2</sub>: Spectroscopic insights during CO<sub>2</sub> methanation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 474, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.145646.
- [54] S. Xie *et al.*, “Ru/MgO catalyst with dual Ru structure sites for efficient CO production from CO<sub>2</sub> hydrogenation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 487, May 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.150486.
- [55] D. Yang *et al.*, “Enhanced low-temperature catalytic activity for CO<sub>2</sub> methanation over NiMgx/Na-HNTs: The role of MgO,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 78, pp. 1108–1116, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.06.284.
- [56] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Scienza e Ingegneria dei Materiali*. 2012.
- [57] L. Silvestri, M. Pentimalli, and F. Padella, “CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI POROSI MEDIANTE ADSORBIMENTO DI GAS: EVOLUZIONE DEL COMPOSITO NITRURO DI BORO-GRAFITE OTTENUTO MEDIANTE HIGH ENERGY BALL MILLING.” [Online]. Available: <http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici>

- [58] C. Pirola, F. Galli, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction—TPR,” *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, no. 11, pp. 2317–2320, Nov. 2018, doi: 10.1002/cjce.23317.
- [59] M. Inagaki and F. Kang, “Temperature Programmed Desorption,” in *Materials Science and Engineering of Carbon*, 2016, ch. Characterization.
- [60] S. Marino, R. Taha, Y. Gu, W. Li, and W. Epling, “Adapted CO chemisorption technique to measure metal particle dispersion on ceria-containing catalysts,” *J Catal*, vol. 430, 2024.
- [61] P. Dongapure, S. Bagchi, S. Mayadevi, and R. N. Devi, “Variations in activity of Ru/TiO<sub>2</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: An investigation by in-situ infrared spectroscopy studies,” *Molecular Catalysis*, vol. 482, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2019.110700.
- [62] M. Chen *et al.*, “Effects of Ru particle size over TiO<sub>2</sub> on the catalytic performance of CO<sub>2</sub> hydrogenation,” *Appl Surf Sci*, vol. 654, May 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.159460.
- [63] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C. E. Scott, and J. Goldwasser, “A study of the ruthenium±alumina system.”
- [64] Y. Li *et al.*, “Experimental and theoretical insights into an enhanced CO<sub>2</sub> methanation mechanism over a Ru-based catalyst,” *Appl Catal B*, vol. 319, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121903.
- [65] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C. E. Scott, and J. Goldwasser, “A study of the ruthenium±alumina system.”
- [66] J. Zhou *et al.*, “Interfacial compatibility critically controls Ru/TiO<sub>2</sub> metal-support interaction modes in CO<sub>2</sub> hydrogenation,” *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-021-27910-4.
- [67] Y. Zhou *et al.*, “Suppressing Metal-Support Interaction Enhances Photothermal CO<sub>2</sub> Methanation on the Ru/CeO<sub>2</sub> Catalysts,” *ACS Catal*, vol. 14, no. 19, pp. 14285–14296, Oct. 2024, doi: 10.1021/acscatal.4c02149.

- [68] C. Wang *et al.*, “Ru-based catalysts for efficient CO<sub>2</sub> methanation: Synergistic catalysis between oxygen vacancies and basic sites,” *Nano Res*, vol. 16, no. 10, pp. 12153–12164, Oct. 2023, doi: 10.1007/s12274-023-5592-3.
- [69] Z. Zhao *et al.*, “Effect of Rutile Content on the Catalytic Performance of Ru/TiO<sub>2</sub> Catalyst for Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 9, no. 42, pp. 14288–14296, Oct. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c05565.