

**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

**Materiali bifunzionali per cattura e  
conversione catalitica della CO<sub>2</sub> a metano**



**Relatori**

prof. Samir Bensaid

prof. Raffaele Pirone

prof. Marco Piumetti

**Candidato**

Loris Bellerio (s292314)

Novembre 2022

## Sommario

Indice figure .....	i
Indice tabelle .....	iv
PARTE GENERALE .....	1
1. Introduzione .....	1
1.1 Combustibili e sostanze chimiche prodotte utilizzando la CO <sub>2</sub> catturata.....	6
2. Metano.....	8
2.1 Considerazioni termodinamiche sulla metanazione della CO <sub>2</sub> .....	8
2.2 Effetto del rapporto H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> durante la metanazione .....	10
2.3 Effetto della pressione durante la metanazione .....	11
2.4 Aspetti cinetici e necessità di un catalizzatore .....	12
3. Catalizzatori sviluppati per la metanazione della CO <sub>2</sub> .....	14
3.1 Fase attiva (metalli).....	14
3.2 Materiali utilizzati come supporto.....	18
3.3 Effetto dei promotori sulla metanazione della CO <sub>2</sub> .....	23
3.4 Effetto dei metodi di preparazione del sistema catalitico sulla metanazione della CO <sub>2</sub>	26
3.5 Disattivazione del sistema catalitico durante la metanazione della CO <sub>2</sub> .....	29
4. Catalizzatori bi-funzionali.....	32
PARTE SPERIMENTALE .....	35
5. Piano sperimentale .....	35
5.1 Preparazione dei sistemi catalitici.....	35
5.1.1. Precursori e reagenti.....	36
5.1.2. Sintesi dei materiali.....	36
5.2 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori ottenuti. ....	38
5.2.1. Diffrazione di raggi X per polveri (PXRD). ....	38
5.2.2. Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto (BET). ....	42
5.2.3 Misure di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). ....	45
5.2.4 Test in temperatura programmata (H <sub>2</sub> -TPR).....	46
5.2.4 Test in temperatura programmata (CO <sub>2</sub> -TPD).....	48
5.3 Test di adsorbimento/desorbimento della CO <sub>2</sub> .....	50
5.4 Test di attività.....	53
6. Risultati e discussione. ....	58
6.1 Caratterizzazioni chimico-fisiche e test di attività. ....	58

7. Conclusioni.....	77
8. Sitografia. ....	78
9. Bibliografia.....	78

## Indice figure

**Figura 1.1** Emissioni Gas serra per settore (2016).

**Figura 1.2** Riciclo e utilizzo CO<sub>2</sub>. Immagine tratta da [2].

**Figura 2.1** Frazione molare dei prodotti della reazione di metanazione all'equilibrio (1 bar, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> =1:4). Figura tratta da [1].

**Figura 2.2** Effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> su (A) conversione, (B) resa a metano, (C) selettività a CH<sub>4</sub> e (D) selettività a CO. Figura tratta da [2].

**Figura 2.3** Effetto della pressione su (A) conversione, (B) resa a metano, (C) selettività a CH<sub>4</sub> e (D) selettività a CO. Figura tratta da [2].

**Figura 2.4** Diagramma orbitali molecolari dell'anidride carbonica. Figura tratta da [1].

**Figura 3.1** Importanti metalli attivi per la metanazione.

**Figura 3.2** Curva a vulcano dell'energia di dissociazione del CO per differenti metalli di transizione, a 550 K. Figura tratta da [1].

**Figura 3.3** Dimostrazione schematica del meccanismo di reazione fra CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> su catalizzatore Ni/ZrO<sub>2</sub>. Figura tratta da [3].

**Figura 3.4** Meccanismo di attivazione proposto per la CO<sub>2</sub> sulla superficie della CeO<sub>2</sub>. Figura tratta da [4].

**Figura 3.5** Effetto dei diversi promotori alcalino-terrosi su catalizzatore Ni/CeO<sub>2</sub> durante la metanazione della CO<sub>2</sub>. Figura tratta da [5].

**Figura 3.6** Differenti tipologie di disattivazione catalitica. Fouling (A), attrito (B), sintering (C), avvelenamento (D) e reazione vapour-solid (E). Figura tratta da [1].

**Figura 4.1** Illustrazione concettuale del funzionamento di un sistema CCR tramite DFM. Figura tratta da [6].

**Figura 4.2** Tipica rappresentazione del funzionamento di un DFM, durante le varie fasi operative: cattura, idrogenazione e fine del ciclo. Figura tratta da [7].

**Figura 5.1** 30CEZM e 30CEAL dopo la sintesi tramite impregnazione.

**Figura 5.2** Nanoparticelle di ceria dopo essiccazione in stufa a 60 °C *overnight*.

**Figura 5.3** Visualizzazione della legge di Bragg.

**Figura 5.4** Schema di un diffrattometro a raggi X.

**Figura 5.5** Strumento *X Pert PANalytical*.

**Figura 5.6** Rappresentazione delle varie tipologie di isoterme di fisorbimento di gas. [S2]

**Figura 5.7** Strumentazione *ASAP TRISTAR 3020* e *Micromeritics FlowPrep 060*.

**Figura 5.8** Strumentazione XPS PHI 5000 Versa Probe.

**Figura 5.9** Schema impianto TPR e TPD.

**Figura 5.10** Apparecchiatura Thermo Scientific 1100 TPDRO.

**Figura 5.11** Particolare della fase adsorbente caricata nel reattore ad "U".

**Figura 5.12** Reattore collegato al forno LTF.

**Figura 5.13** Impregnazione campione 30CEAL con soluzione  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y, x+y=3$ .

**Figura 5.14** Schematizzazione impianto di metanazione.

**Figura 5.15** Reattore collegato al forno.

**Figura 6.1** Patterns XRD dei materiali sintetizzati A) con la ZSM-5 come supporto e B) con l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  come supporto.

**Figura 6.2** Patterns XRD dei campioni 2Ru30CEZM e 2Ru30CEAL, confrontati con il campione non impregnato.

**Figura 6.3** Isotherme di adsorbimento/desorbimento di  $\text{N}_2$  per A) campioni  $x\text{CeO}_2@ZSM-5$  e B) campioni  $x\text{CeO}_2@Al_2O_3$ .

**Figura 6.4** Isotherme di adsorbimento/desorbimento di  $\text{N}_2$  per campioni 2Ru30CEZM e 2Ru30CEAL.

**Figura 6.5** Spettri XPS di Ce 3d (a sinistra) e O 1s (a destra) dei vari campioni  $x\text{CeO}_2/Al_2O_3$  e  $x\text{CeO}_2/ZSM-5$ .

**Figura 6.6** Spettro  $\text{H}_2$ -TPR dei campioni 2Ru30CEZM (A) e 2Ru30CEAL (B).

**Figura 6.7** Spettro  $\text{CO}_2$ -TPD dei campioni A) XCEZM e XCEAL, B) 2Ru30CEZM e C) 2Ru30CEAL.

**Figura 6.8** Curve di breakthrough per l'adsorbimento della  $\text{CO}_2$  calcolate per i campioni  $x\text{CeO}_2@ZSM-5$  A) a 150 °C, B) a 200 °C, C) a 250 °C. Curve di breakthrough per l'adsorbimento della  $\text{CO}_2$  calcolate per i campioni  $x\text{CeO}_2@Al_2O_3$  D) a 150 °C, E) a 200 °C, F) a 250 °C. Portata totale di gas = 40 ml/min; composizione = 8 %  $\text{CO}_2$  in  $\text{N}_2$ . Confronto dei valori di uptake di gas per i campioni G)  $x\text{CeO}_2@ZSM-5$  e H)  $x\text{CeO}_2@Al_2O_3$  alle tre diverse temperature.

**Figura 6.9** Prova di attività del campione 2Ru30CEAL eseguita con un solo step di idrogenazione, con particolare sulla fase di metanazione.

**Figura 6.10** Prova di attività del campione 2Ru30CEAL eseguita con due step di idrogenazione, con particolare sulla fase di metanazione.

**Figura 6.11** Prova di attività del campione 2Ru30CEZM eseguita con due step di idrogenazione, con particolare sulla fase di metanazione.

**Figura 6.12** Quantità di H<sub>2</sub> consumato (azzurro, asse sx), quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita (rosso, asse sx), quantità di metano prodotto (verde, asse sx) e resa di conversione (blu, asse dx) durante i test ciclici di metanazione (con pretrattamento in ogni ciclo) del campione **2Ru30CEAL**.

**Figura 6.13** Quantità di H<sub>2</sub> consumato (azzurro, asse sx), quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita (rosso, asse sx), quantità di metano prodotto (verde, asse sx) e resa di conversione (blu, asse dx) durante i test ciclici di metanazione (con singolo pretrattamento) del campione **2Ru30CEAL**.

**Figura 6.14** Quantità di H<sub>2</sub> consumato (azzurro, asse sx), quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita (rosso, asse sx), quantità di metano prodotto (verde, asse sx) e resa di conversione (blu, asse dx) durante i test ciclici di metanazione (con pretrattamento in ogni ciclo) del campione **2Ru30CEZM**.

**Figura 6.15** Quantità di H<sub>2</sub> consumato (azzurro, asse sx), quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita (rosso, asse sx), quantità di metano prodotto (verde, asse sx) e resa di conversione (blu, asse dx) durante i test ciclici di metanazione (con singolo pretrattamento) del campione **2Ru30CEZM**.

## **Indice tabelle**

**Tabella 2.1** Possibili reazioni coinvolte nella metanazione della CO<sub>2</sub>, con i valori corrispondenti di: costante di equilibrio ( $\ln(K)$ ), energia libera di Gibbs ( $\Delta G$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e variazione di entalpia ( $\Delta H$ ); condizioni standard. Tabella tratta da [1].

**Tabella 3.1** Principali metalli utilizzati come fase attiva.

**Tabella 3.2** Principali fenomeni di disattivazione.

**Tabella 5.1** Campioni preparati per la fase di adsorbimento.

**Tabella 6.1** Sommario delle proprietà strutturali e chimico-fisiche dei catalizzatori preparati, derivanti da analisi XRD, BET e XPS.

**Tabella 6.2** Sommario dei valori di uptake di CO<sub>2</sub> per i vari campioni testati.

**Tabella 6.3** Resoconto test metanazione.

# PARTE GENERALE

## 1. Introduzione

Da parecchi anni ormai, il cambiamento climatico rappresenta una problematica non più trascurabile, che ha portato un aumento di quella che viene definita “coscienza ecologica”, con il focalizzarsi della ricerca sulle possibili soluzioni implementabili a livello mondiale al fine di mitigare in primis, e azzerare poi, quelle che sono le emissioni di GHG (*Green House Gases*). Con il termine “gas serra”, si indica una grande varietà di sostanze che vengono quotidianamente liberate in atmosfera. Tra queste ritroviamo soprattutto anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e protossido di azoto (N<sub>2</sub>O), i quali costituiscono rispettivamente il 72%, 18% e 9% delle emissioni globali di GHG. La loro presenza è stata di fondamentale importanza per lo sviluppo della vita sul nostro pianeta, in quanto riescono a trattenere, in maniera consistente, la componente nell’infrarosso della radiazione solare che colpisce la Terra ed è emessa a sua volta dalla superficie terrestre. Ciò permette di mantenere le temperature ottimali per la sopravvivenza sul nostro pianeta. Tuttavia, se le concentrazioni di questi gas nell’atmosfera raggiungono valori troppo elevati, il rilascio delle radiazioni verso lo spazio viene ostacolato in maniera eccessiva, provocando così un innalzamento delle temperature medie in prossimità della crosta terrestre. Le emissioni di GHG sono attribuibili prevalentemente al settore energetico, ai processi industriali e al settore dei trasporti, come riportato nel grafico a torta (Fig. 1.1).

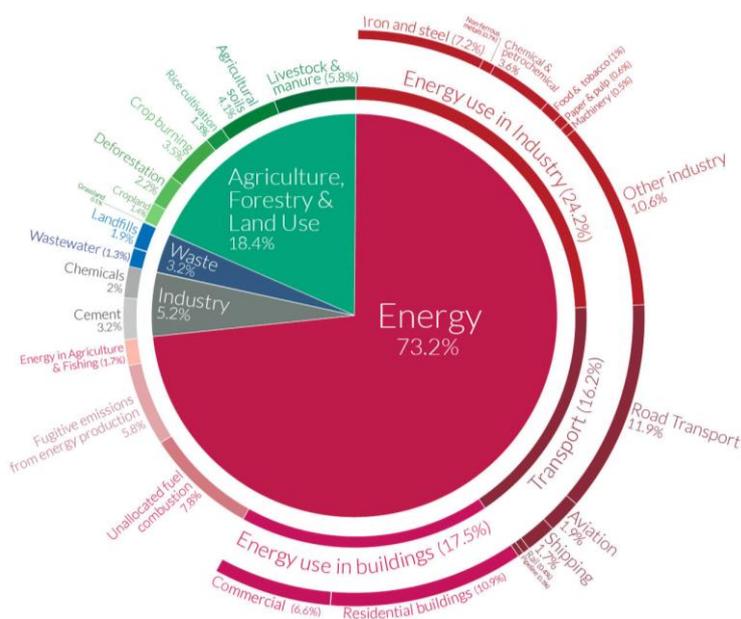


Figura 6.1 Emissioni Gas serra per settore (2016).

Per valutare l'impatto dei diversi gas serra sui cambiamenti climatici, si parla di GWP, ovvero il potenziale di riscaldamento globale. Le recenti misurazioni hanno dimostrato che le emissioni di protossido di azoto e metano provocano gli effetti più disastrosi, poiché questi gas possiedono valori pari a 298 e 25 di GWP, su una scala temporale di 100 anni. Questo parametro indica, per esempio, che l'emissione di 1 kg di N<sub>2</sub>O porta ad avere un effetto comparabile all'emissione di 298 kg di CO<sub>2</sub>. Ciononostante, maggior attenzione viene posta sull'anidride carbonica, dato che la quantità che ne viene rilasciata in atmosfera è preponderante rispetto agli altri gas serra.

Il riscaldamento globale viene inteso/indicato anche come cambiamento climatico perché porta a modificazioni di quelli che sono i modelli di precipitazione e altri cambiamenti ambientali. Vi sono dei segnali d'allarme, indicatori di quanto detto: erosione delle costiere marittime, incremento delle piogge o delle temperature, con conseguente aumento dello scioglimento dei ghiacciai e quindi del livello del mare, per arrivare a fenomeni estremi come alluvioni, uragani e incendi. [8] Per far fronte a questa emergenza, nel 2015, viene sottoscritto l'Accordo di Parigi, un trattato internazionale stipulata tra gli Stati membri della Convenzione delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici, con l'obiettivo di incentivare la risposta mondiale alle problematiche ambientali. In particolare, sono stati prefissati due macro-obiettivi: mantenere costante l'aumento della temperatura media mondiale al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali e aumentare la capacità di adattamento agli effetti negativi dei cambiamenti climatici, promuovendo la resilienza climatica e lo sviluppo a basse emissioni di gas a effetto serra. Per il conseguimento del primo obiettivo, le parti firmatarie puntano al raggiungimento del picco mondiale di emissioni di GHG entro il più breve tempo possibile, tenendo presente che questo periodo risulterà più lungo per i paesi in via di sviluppo, per poi intraprendere rapide azioni riduttive in seguito, in modo da stabilizzarsi in un equilibrio tra le fonti di emissioni e gli assorbimenti antropogenici. Dopo il *Climate Action Summit*<sup>1</sup> svolto nel 2019, ben 77 Stati hanno approvato il raggiungimento di un valore netto pari a zero di emissioni di CO<sub>2</sub> entro il 2050. L'unico modo per raggiungere questo risultato, consiste nello sviluppo e nella diffusione di strategie energetiche a basso (o nullo) impatto ambientale. L'impiego di processi con zero emissioni è sicuramente la strada preferibile, tuttavia esistono realtà industriali dove non è possibile implementarle, per motivi tecnologici e/o economici. Delle strategie per raggiungere un bilancio netto di emissioni pari a zero, prevedono lo sviluppo di sistemi CCS (*Carbon*

---

1

Il Climate Action Summit si è tenuto il 23 settembre 2019 a New York ed è stato convocato dal Segretario Generale delle Nazioni Unite **Antonio Guterres** con il duplice obiettivo di accrescere l'ambizione per il raggiungimento degli obiettivi dell'Accordo di Parigi e favorire azioni concrete nell'economia reale a sostegno di tali obiettivi.

*Capture and Storage*) oppure CCU (*Carbon Capture and Utilization*), soprattutto nella prima fase di transizione ecologica, nella quale i combustibili fossili continueranno ad avere un ruolo predominante nell'ambito della produzione di energia.

Recenti studi dimostrano che i metodi CCS possono contribuire da soli al 19% della riduzione delle emissioni entro il 2050 agendo sulla cattura della CO<sub>2</sub> dagli effluenti gassosi industriali. Il gas adsorbito viene poi trasportato e stoccato all'interno di giacimenti esausti. Le tecnologie di cattura si possono distinguere in cattura pre-combustione e post-combustione, ossicombustione e combustione in ciclo chimico; le località di stoccaggio, invece, possono essere giacimenti petroliferi esausti, cave dismesse di carbone oppure falde acquifere saline. Il punto di forza di queste tecnologie si basa sulla completa adattabilità a siti industriali già esistenti, in modo da andare a ridurre le emissioni di anidride carbonica negli effluenti fino al 90%. Questo dimostra come le tecniche CCS possano svolgere un ruolo importante nella gestione dell'emergenza della CO<sub>2</sub>, tuttavia, vanno tenuti in considerazione costi aggiuntivi legati alle fasi di cattura, di trasporto e di stoccaggio nel sottosuolo: sarà inevitabile un aumento, per esempio, dell'energia elettrica consumata dagli impianti, dovuto ad operazioni energivore come la compressione della CO<sub>2</sub>, nonché un aumento del capitale di investimento necessario. In alternativa, invece di trattare l'inquinante come uno scarto, ovvero come un composto con valore economico negativo, si può pensare di valorizzarlo, ottenendo un certo profitto. Le tecnologie impiegate a questo scopo sono raggruppate sotto l'acronimo di CCU. Andando a convertire la CO<sub>2</sub> catturata in una sostanza con valore di mercato, si possono ridurre i costi sostenuti per l'installazione delle infrastrutture CCS. Questo approccio di cattura e conversione consente la riduzione delle emissioni e allo stesso tempo la generazione di "energia chimica" da fonti non-fossili. La CO<sub>2</sub> catturata viene utilizzata come reagente per ottenere prevalentemente due categorie di prodotti, ovvero combustibili sintetici oppure intermedi chimici, utilizzabili come reagenti nell'industria chimica. Dal punto di vista del bilancio del carbonio, questa tecnica non comporta un sequestro permanente della CO<sub>2</sub> (come avviene nel caso dello stoccaggio in giacimenti), ma permette la conservazione delle risorse, poichè l'utilizzo dei prodotti della conversione, eviterà l'emissione di nuova CO<sub>2</sub>, proveniente dalle tradizionali fonti fossili. [9]

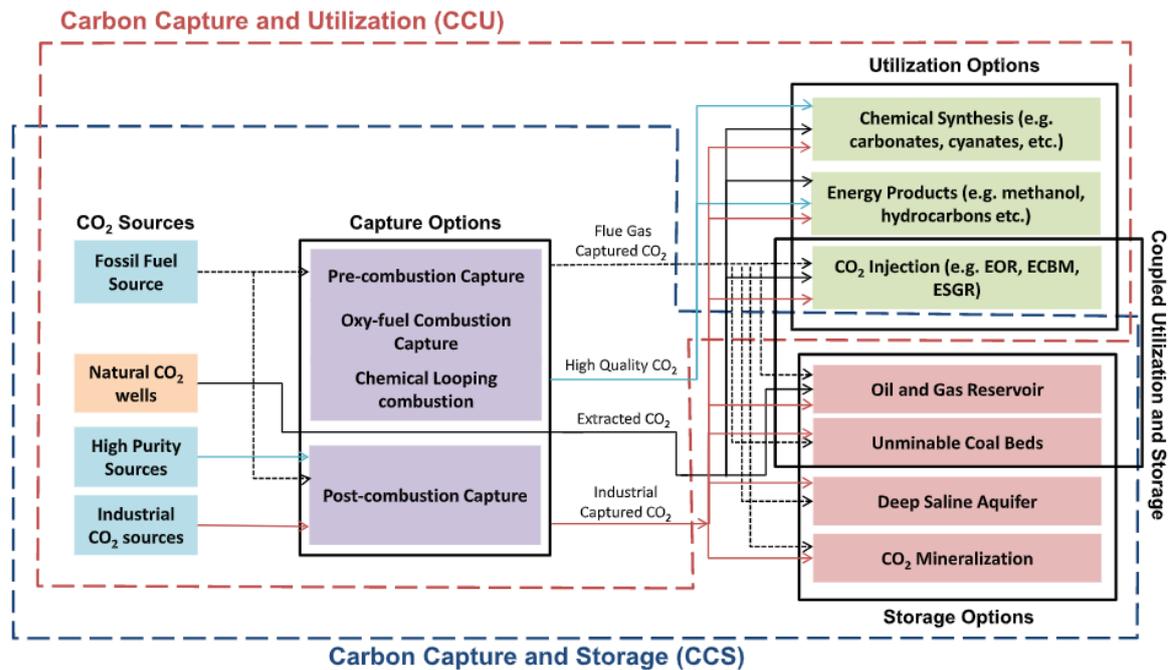


Figura 1.2 Riciclo e utilizzo CO<sub>2</sub>. Immagine tratta da [2].

La figura 1.2 mostra un ciclo integrato per la cattura e utilizzo della CO<sub>2</sub>. Le sorgenti, rappresentate prevalentemente dagli impianti industriali, possono essere accoppiate a differenti tecnologie di cattura, in modo da produrre effluenti con diversi livelli di qualità del gas in uscita. Considerando una centrale elettrica che impiega fonti di energia fossili, si può pensare di applicare una qualsiasi tecnica di cattura, tenendo presente che si produrrà CO<sub>2</sub> con tracce di altri gas, derivanti dal processo di combustione. Bisogna tenere in considerazione che, fino a che non verrà sviluppato un processo di purificazione, la CO<sub>2</sub> catturata da effluenti gassosi di questo tipo non potrà essere utilizzata nell'industria alimentare, data la presenza di impurità, rappresentate da ossidi di zolfo e azoto. In ogni caso, escludendo il settore alimentare, i flussi di CO<sub>2</sub> vengono destinati a diverse opzioni di utilizzo (sintesi di polimeri, carbonati, metanolo o idrocarburi) o stoccaggio.

Poiché la fase di transizione risulterà dispendiosa, sia in termini economici, sia in termini temporali, è quindi necessario un incentivo politico, per attivare ulteriormente il mercato e incoraggiare industrie e governi ad effettuare investimenti in infrastrutture e luoghi di ricerca e sviluppo. Sembra esserci consenso generale sul fatto che i sistemi CCUS giocheranno un ruolo principale nella costruzione di un futuro sostenibile, in particolare andando ad attenuare il riscaldamento globale ad un valore inferiore a 2 °C. Poiché queste tecnologie richiedono ancora un grande capitale di investimento e necessitano di molto sviluppo, esistono, al momento

pochissimi siti industriali che impiegano sistemi CCUS su larga scala in attività, come, ad esempio, il progetto *Petra Nova* in Texas e il progetto *Buondary Dam* in Canada.

Le diverse tecnologie CCUS sviluppate, sono prevalentemente indirizzate verso la produzione di intermedi chimici, combustibili e polimeri. Ci sono numerosi percorsi per la trasformazione di energia proveniente da fonti rinnovabili in combustibili liquidi o gassosi, utilizzando come reagente l'anidride carbonica, e data l'alta densità di energia di questi composti, rendono fattibile lo stoccaggio a medio-lungo termine dell'energia rinnovabile. Un importante ruolo in questo mercato lo detiene la conversione a metano della CO<sub>2</sub> attraverso l'uso di idrogeno verde, essendo un combustibile leggero con bassa produzione di CO<sub>2</sub> per unità di energia prodotta. Si stima che, entro il 2030, si potrà arrivare a produrre fino a 65 miliardi di metri cubi annui di CH<sub>4</sub>, partendo dalla CO<sub>2</sub>. La conversione dell'anidride carbonica in metano è possibile attraverso diversi processi, come la fotocatalisi, la riduzione elettrochimica, la conversione biologica tramite enzimi oppure la metanazione termica. Numerosi studi hanno analizzato il potenziale delle tecnologie *Power to Gas*, concetto che descrive processi di immagazzinamento dell'elettricità in esubero prodotta da centrali solari, eoliche o idrauliche sotto forma di metano: in questo modo il metano prodotto potrebbe essere stoccato e distribuito sfruttando le infrastrutture già esistenti, limitando quindi i costi di investimento. Questo approccio offre grande flessibilità e il potenziale per stabilizzare le reti elettriche con un'elevata quota di energia rinnovabile, consentendo così una decarbonizzazione a lungo termine. [2]

Negli ultimi anni, è cresciuta l'attenzione nei confronti del cosiddetto "idrogeno verde", ovvero un carrier energetico ottenuto a partire da fonti di energia rinnovabile (*RE*), il quale potrebbe avere un ruolo fondamentale nella futura transizione energetica [3]. L'idrogeno è un combustibile pulito che non comporta l'emissione di specie tossiche o inquinanti, oltre ad avere un'alta resa energetica (122 kJ/g, 2.75 volte superiore ai tradizionali combustibili fossili). [10] Considerando la natura intermittente della maggior parte delle *RE*, e l'elevato costo delle tecnologie di stoccaggio della corrente elettrica, la conversione di *RE* in H<sub>2</sub> offre un percorso alternativo a quello tradizionale. In questo modo si eviterebbe lo spreco dell'energia elettrica prodotta andandola a convertire in energia chimica. Il problema principale di questa tecnologia ricade in una proprietà intrinseca della molecola di H<sub>2</sub>, ovvero la sua bassa densità. Lo stoccaggio e il trasporto di questo gas risultano particolarmente costosi e impegnativi, dato che vanno effettuati ad alta pressione, e con infrastrutture adatte ad evitare la permeazione. Nonostante questo, se una tecnologia CCUS viene affiancata ad un sistema di stoccaggio di

energia chimica rinnovabile, come l'idrogeno verde, si può trovare un metodo per creare un processo di produzione di combustibili da inserire in una futura società sostenibile. [S1]

## 1.1 Combustibili e sostanze chimiche prodotte utilizzando la CO<sub>2</sub> catturata.

La CO<sub>2</sub> può essere direttamente convertita in una grande varietà di composti ad alto valore aggiunto attraverso reazioni sia esotermiche che endotermiche. Di seguito sono riportati i composti di maggior interesse, con un breve excursus sulla loro produzione e utilizzo.

### - **Metanolo** [11]



Il metanolo è uno dei composti maggiormente utilizzati nell'industria chimica ed energetica in quanto è impiegato come reagente per la sintesi di sostanze come la formaldeide, l'acido acetico e il DME, come vettore energetico, combustibile (es. fuel cell) anche in miscela con il diesel. Tradizionalmente, il CH<sub>3</sub>OH viene prodotto attraverso la conversione catalitica del syngas (miscela di CO e H<sub>2</sub>), derivante principalmente dal gas naturale, utilizzando catalizzatori a base rame, ossido di zinco o allumina. Utilizzando invece la CO<sub>2</sub> come reagente, si possono percorrere due diverse strade catalitiche: idrogenazione one-step diretta oppure conversione two-step della CO<sub>2</sub> in CO, seguita dalla tradizionale idrogenazione a CH<sub>3</sub>OH.

Risulta essere il prodotto della conversione della CO<sub>2</sub> con il più semplice processo industriale di sintesi e, grazie alle sue ottime proprietà di combustione e al suo importante ruolo nell'industria chimica, possiede un alto rapporto fra il prezzo di vendita e quello di produzione [12]. Di conseguenza, sono stati proposti concetti di "Methanol economy", in modo da poter sfruttare le infrastrutture già esistenti per andare a distribuire direttamente il metanolo liquido come carburante, sostituendo totalmente i combustibili tradizionali [13]. Infatti negli ultimi anni, la sintesi del metanolo da CO<sub>2</sub> catturata sta diventando sempre più popolare. Sia l'Islanda che il Giappone hanno già progettato impianti adibiti a questa conversione. Il CRI (Carbon Recycling International) ha avviato il primo impianto pilota, in Islanda nel 2011, con una capacità di 5 Mt/yr [14] [15].

### - **Dimetiletere DME** [11]



Il DME è un gas incolore, non tossico e non inquinante, che viene utilizzato come additivo nei motori diesel dato il suo alto numero di cetano. Viene considerato un combustibile "pulito" in

quanto, vista la mancanza di un legame C-C e l'alto contenuto di ossigeno, favorisce la combustione limitando la formazione di CO e particolato. Vista la sua similarità con il GPL, è facilmente prodotto utilizzando le infrastrutture già esistenti, seppur con lievi modifiche. Inoltre può essere utilizzato come sostituto di diversi prodotti chimici come propilene, etilene e clorofluorocarburi. Tradizionalmente, viene prodotto attraverso due differenti meccanismi di reazione: direttamente dal syngas oppure effettuando la disidratazione di due molecole di metanolo. Se si vuole utilizzare la CO<sub>2</sub> come precursore, bisogna seguire un meccanismo di idrogenazione catalitica impiegando come catalizzatori, ad esempio, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Cu-ZnO-Zeolite. Il limite di questa metodologia è dovuto alla bassa resa e selettività; infatti, *Zhang et al.* [16] hanno osservato come si raggiunga il 30.6% di CO<sub>2</sub> convertita con una selettività a DME del 15%, utilizzando un catalizzatore a base Cu/ZnO/Zeolite. Pertanto la ricerca si sta focalizzando sull'ottimizzazione dell'intero processo, sia per quanto riguarda la sintesi del sistema catalitico, sia per quanto riguarda lo schema reattoristico.

#### - **Metano** [11]

Il metano è l'idrocarburo più semplice, è formato da un solo atomo di carbonio e si presenta in natura sottoforma di gas. È un eccellente combustibile dato che presenta un alto potere calorifico (LHV=52 MJ/kg) e produce, rispetto agli altri combustibili tradizionali, la minor quantità di CO<sub>2</sub> durante la combustione. Il metano viene utilizzato principalmente in campo energetico, come combustibile per il riscaldamento o per i fuochi delle cucine a gas, ma anche per alimentare automobili e mezzi pesanti. L'alta stabilità e la bassa reattività della CO<sub>2</sub> rendono la sua conversione a combustibili o sostanze ad alto valore aggiunto molto difficoltosa [11]. Per questo motivo, risulta fondamentale l'utilizzo di efficienti sistemi catalitici. Per la conversione della CO<sub>2</sub> a metano, si procede tramite la reazione di Sabatier:



della quale non sono ancora completamente noti i passaggi intermedi, ma che vede reagire anidride carbonica e idrogeno in presenza di un catalizzatore a temperatura o pressione elevate, con sottoprodotto acqua. In ambito spaziale, questa reazione è attualmente utilizzata sulla ISS per produrre acqua, evitandone il trasporto, producendola a partire dalla CO<sub>2</sub> prodotta dalla respirazione dell'equipaggio e l'idrogeno prodotto come scarto dal sistema di generazione dell'ossigeno. [11]

## 2. Metano

Le tecniche di metanazione del monossido e biossido di carbonio sono state scoperte nel 1902 da Paul Sabatier e Jean-Baptiste Senderens, e per più di 100 anni sono state utilizzate in varie applicazioni. Durante la crisi petrolifera degli anni '70, l'idrogenazione di CO e CO<sub>2</sub> diventò fondamentale per la produzione di SNG, ovvero il "substitute natural gas". Inoltre, la necessità di passare dalle fonti energetiche fossili a quelle rinnovabili, unita alla richiesta di riuscire a stoccare l'energia elettrica, incentivò la ricerca e sviluppo di questa procedura. *Hashimoto et al.* [17] suggerirono la combinazione della metanazione della CO<sub>2</sub> e l'elettrolisi dell'acqua marina, attraverso energia proveniente da eolico o fotovoltaico, per cercare di arginare il riscaldamento globale già nel 1980.

### 2.1 Considerazioni termodinamiche sulla metanazione della CO<sub>2</sub>

Termodinamicamente, la metanazione della CO<sub>2</sub> (Eq.1.3) è una reazione spontanea, si ha la formazione di metano con acqua come sottoprodotto. In Fig. 2.1 si può osservare come la reazione avvenga anche a temperature relativamente basse (200-250 °C) e a pressione atmosferica.

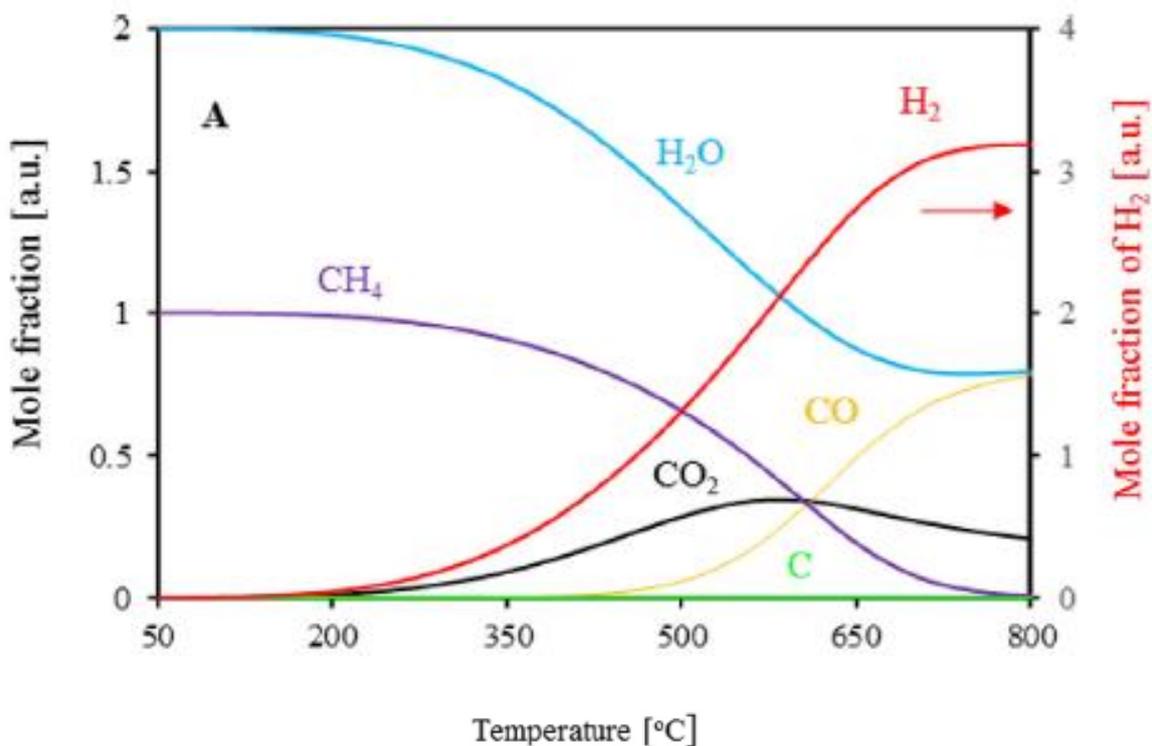


Figura 7.1 Frazione molare dei prodotti della reazione di metanazione all'equilibrio (1 bar, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> =1:4). Figura tratta da [1].

Incrementando la temperatura sopra ai 450 °C, inizia a diventare significativa la frazione di CO che si forma come prodotto di una reazione secondaria, chiamata *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) (Eq. 2.1)



durante la quale, sia la frazione di idrogeno non convertito che quella dell'anidride carbonica iniziano a crescere, con la conseguente drastica diminuzione del metano prodotto. Essendo una reazione fortemente esotermica, che procede attraverso un netto cambio di entalpia ( $\Delta H = -165$  kJ/mol), si deduce come sia sfavorita ad alte temperature. La frazione molare di CO<sub>2</sub> raggiunge il suo massimo valore a T=550 °C, per poi scendere per la reazione di RWGS, che diventa la reazione principale dopo questa temperatura. Usando il rapporto stechiometrico dei reagenti, non si ha formazione di depositi di carbonio apprezzabili.

*Hussain et al.* [18] eseguirono diversi studi sperimentali effettuando un'analisi termodinamica delle diverse reazioni parallele coinvolte, valutando i parametri termodinamici di interesse, come la costante di equilibrio ( $\ln(K)$ ), l'energia libera di Gibbs ( $\Delta G$ ), l'entropia ( $\Delta S$ ) e la variazione di entalpia ( $\Delta H$ ), il tutto a diversi valori di temperatura.

**Tabella 2.4** Possibili reazioni coinvolte nella metanazione della CO<sub>2</sub>, con i valori corrispondenti di: costante di equilibrio ( $\ln(K)$ ), energia libera di Gibbs ( $\Delta G$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e variazione di entalpia ( $\Delta H$ ); condizioni standard.

Tabella tratta da [1].

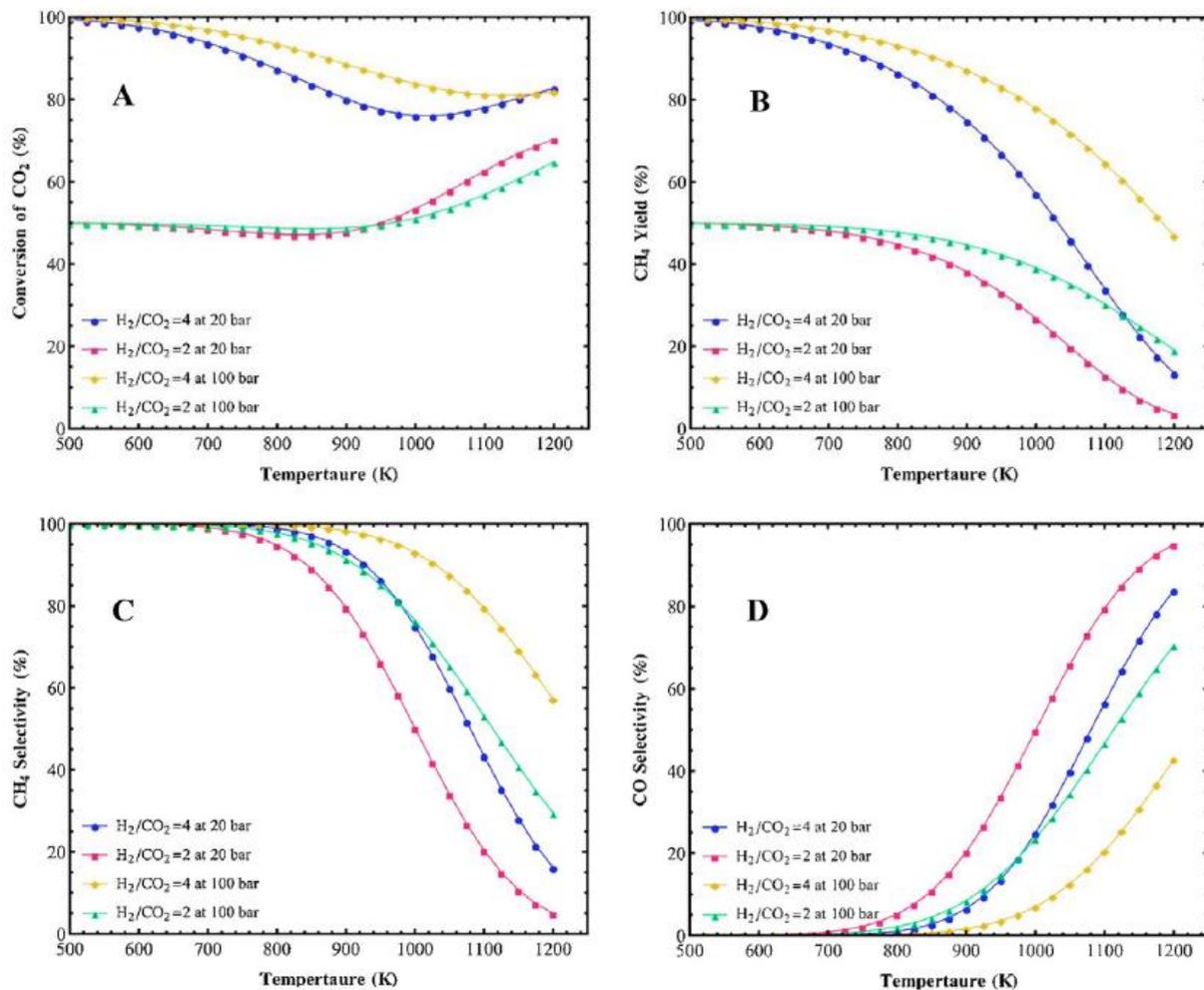
No.	Reactions	Chemical equations	$\ln(K)$	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta H$
1	CO <sub>2</sub> methanation	$\text{CO}_2 (\text{g}) + 4\text{H}_2 (\text{g}) = \text{CH}_4 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	24.868	-141.932	-214.497	-164.747
2	CO <sub>2</sub> reduction	$\text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	11.003	-62.800	-91.722	-90.147
3	CO <sub>2</sub> hydrogenation to CH <sub>3</sub> OH	$2\text{CO}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH} (\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-0.61	3.484	-177.109	-49.321
4	Reverse water gas shift	$\text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) = \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-5.011	28.602	42.045	41.138
5	CO <sub>2</sub> hydrogenation to C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2\text{CO}_2 (\text{g}) + 7\text{H}_2 (\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	27.759	-158.43	-357.361	-264.978
6	Dry reforming of CH <sub>4</sub>	$\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{CH}_4 (\text{g}) = 2\text{CO} (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g})$	-29.879	170.535	256.542	247.023
7	Boudouard reaction	$2\text{CO} (\text{g}) = \text{C} + \text{CO}_2 (\text{g})$	21.026	-120.004	-175.812	-172.423
8	CH <sub>4</sub> cracking	$\text{CH}_4 (\text{g}) = \text{C} + 2\text{H}_2 (\text{g})$	-8.853	50.53	80.73	74.6
9	CO methanation	$\text{CO} (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) = \text{CH}_4 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	19.857	-113.330	-172.452	206
10	CO hydrogenation to CH <sub>3</sub> OH	$\text{CO} (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$	4.401	-25.118	-219.153	-90.459
11	CO reduction	$\text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) = \text{C} + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	16.015	-91.402	-133.767	-131.285
12	CO hydrogenation to C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2\text{CO} (\text{g}) + 5\text{H}_2 (\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	37.782	-215.635	-441.45	-347.254

Come riassunto in Tab. 2.1, si può osservare come le reazioni (1), (2), (7), (9) e (11) presentino un valore positivo della costante di equilibrio, e negativo di  $\Delta G$  e  $\Delta H$ , prova della spontaneità e esotermicità di queste reazioni. Ciò conferma che si tratta di reazioni più favorite, e quindi predominanti, durante il processo di metanazione. Allo stesso tempo però, la reazione di RWGS (4) e le reazioni di *Dry Reforming del CH<sub>4</sub>* (6) e *Cracking del CH<sub>4</sub>* (8) presentano un valore negativo della costante di equilibrio e positivo per quanto riguarda il  $\Delta G$  e  $\Delta H$ , e quindi risultano non favorite dalla termodinamica, ma sono caratterizzate da una velocità di reazione

che cresce all'aumentare della temperatura, in quanto reazioni endotermiche. Le due reazioni di idrogenazione (5) e (12) sono preponderanti rispetto alle altre nel range di temperatura 450-500 °C, ma diventano inattuabili dopo i 500 °C. Sono riportate anche le reazioni di idrogenazione di CO e CO<sub>2</sub> a Metanolo (10) (3), le quali avvengono a bassa temperatura. Sulla base di quanto esposto, è stato proposto che la metanazione della CO<sub>2</sub> sia un complesso processo che coinvolge molteplici reazioni secondarie e competitive fra loro, che vanno ad incidere sulla resa a metano. Di conseguenza, per raggiungere un'alta resa e selettività, le condizioni operative di reazione necessitano una ottimizzazione. In accordo con il principio di Le Chatelier, cambiando i differenti parametri di reazione (temperatura, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, pressione) si può favorire e accelerare l'attività di metanazione. [1]

## **2.2 Effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> durante la metanazione**

Il rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> risulta avere un grande impatto sull'attività della reazione di metanazione. Negli studi svolti da *Ahmad et al* [2], viene riportato che questo rapporto gioca un ruolo fondamentale per quanto riguarda l'equilibrio di conversione della CO<sub>2</sub>, la resa a CH<sub>4</sub> e anche sulla selettività, come mostrato in Fig. 2.2. È importante notare l'effetto riscontrato sulla conversione di equilibrio raggiunta con diversi valori del rapporto (Fig. 2.2 A). Con un rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 2, la conversione della CO<sub>2</sub> risulta minore rispetto al caso con rapporto molare di 4 alla stessa pressione; pertanto si può dedurre che l'idrogeno sia l'agente limitante durante la reazione di metanazione. Un rapporto maggiore-uguale a 4, comporta un eccesso di molecole di H<sub>2</sub> sulla superficie del catalizzatore che riducono i siti attivi disponibili, comportando un aumento di resa e selettività (Fig. 2.2 B, Fig. 2.2 C). In aggiunta, la selettività a CO è un altro importante fattore che incide sulla resa a metano. Aumentando il rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, si riduce la formazione di monossido di carbonio e di conseguenza aumenta la resa a metano. [1]



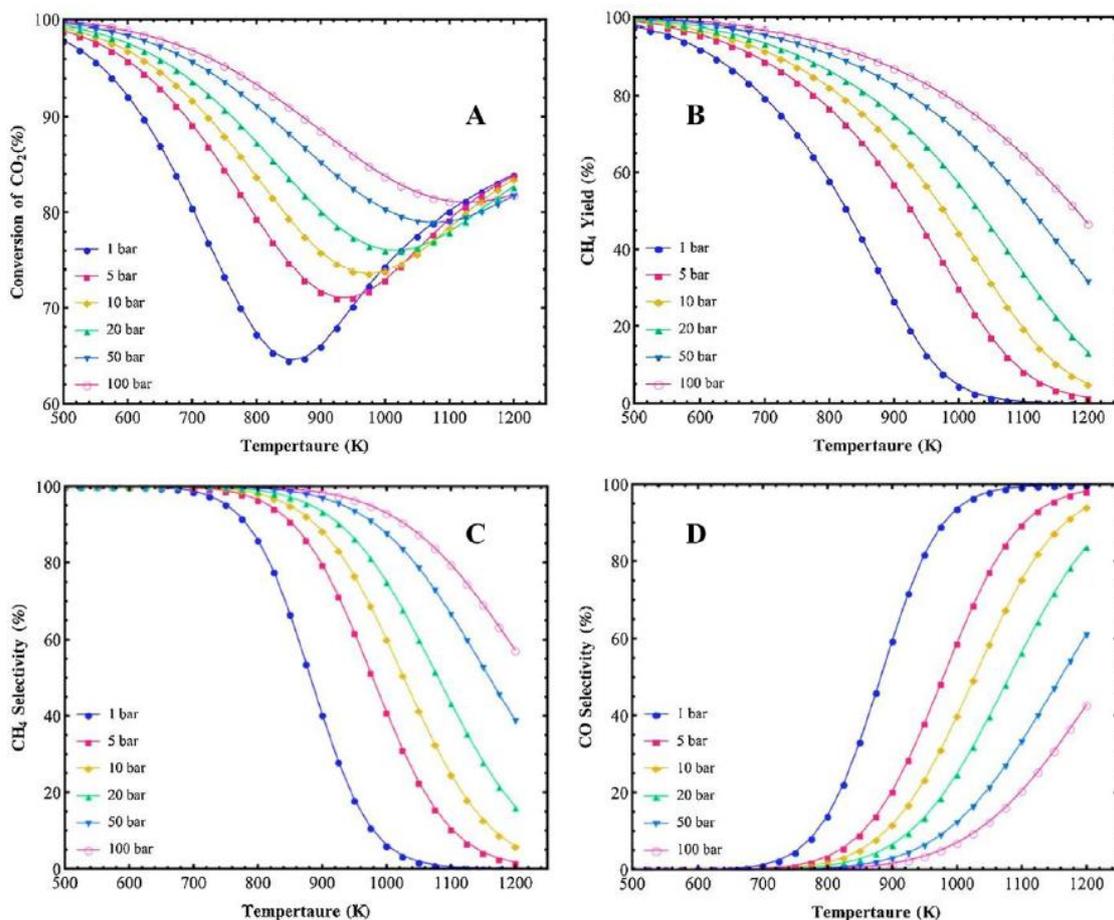
**Figura 2.2** Effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> su (A) conversione, (B) resa a metano, (C) selettività a CH<sub>4</sub> e (D) selettività a CO. Figura tratta da [2].

### 2.3 Effetto della pressione durante la metanazione

È risaputo che, nel caso in cui i reagenti durante una qualsiasi reazione siano in fase gassosa, incrementando la pressione si andrà ad aumentarne la concentrazione e, conseguentemente, la velocità di reazione. Ciò accade perché le particelle sono in media più vicine e, pertanto, si avrà una maggior frequenza di collisione fra di esse. Diversi studi hanno riportato la stretta correlazione fra l'incremento di pressione e la conversione della CO<sub>2</sub> nel processo di metanazione, con effetti benefici anche sulla resa e sulla selettività. Per esempio, *Ahmad et al* [2], dimostrò come la pressione fosse uno dei fattori predominanti per raggiungere un'alta selettività a metano, come mostrato in Figura 2.3. È facile notare come la conversione di equilibrio della CO<sub>2</sub> venga di gran lunga migliorata quando la pressione passa da 1 a 100 bar

(Fig. 2.3 A). Una tendenza simile si può osservare per quanto riguarda la resa e la selettività (Fig. 2.3 B, Fig. 2.3 C). Al contrario però, la selettività a CO decresce rapidamente con l'aumento della pressione (Fig. 2.3 D). Da sottolineare come gli effetti più marcati della variazione di pressione si abbiano a temperature maggiori di 700 K (427 °C), a temperature inferiori l'effetto risulta sicuramente meno significativo.

In ogni caso, da un punto di vista industriale ed economico, la metanazione della CO<sub>2</sub> va condotta a bassa pressione ed alta temperatura, in quanto l'utilizzo di apparecchiature in pressione è pericoloso e molto costoso, rispetto all'uso di apparecchiature in temperatura. [1]

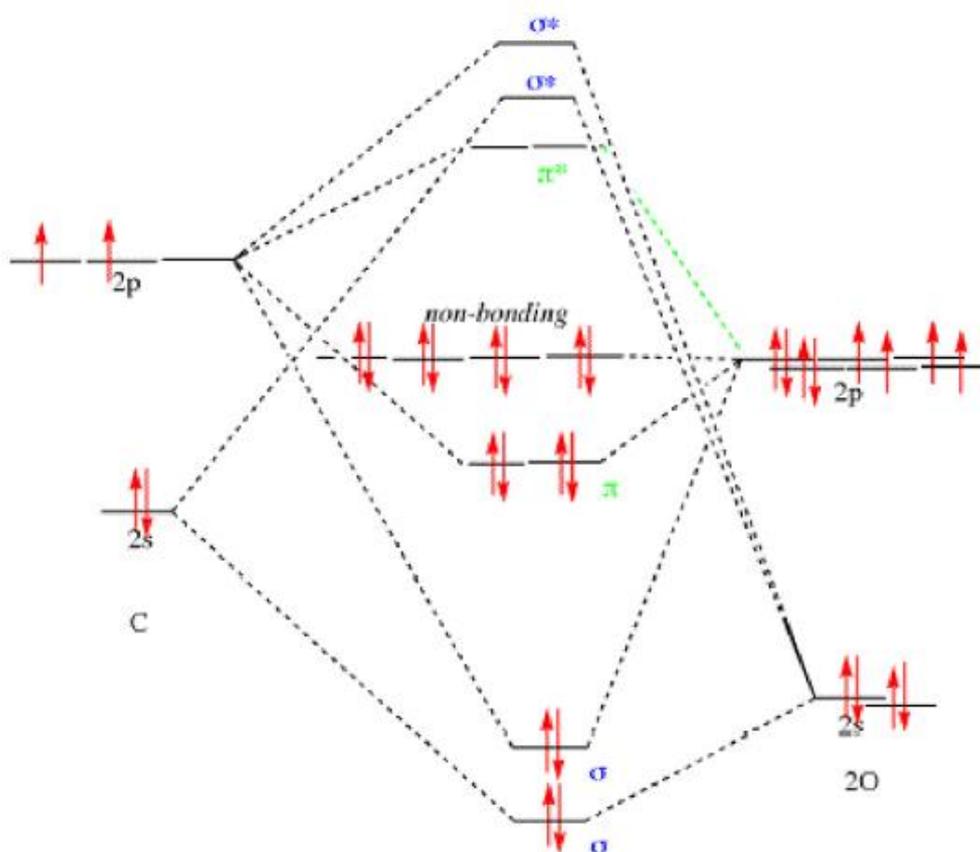


**Figura 2.8** Effetto della pressione su (A) conversione, (B) resa a metano, (C) selettività a CH<sub>4</sub> e (D) selettività a CO. Figura tratta da [2].

## 2.4 Aspetti cinetici e necessità di un catalizzatore

Da un punto di vista termodinamico, la metanazione della CO<sub>2</sub> risulta essere un processo spontaneo, reversibile e esotermico a temperatura e pressione ambiente, anche se le prove sperimentali in queste condizioni non portano ad un'apprezzabile formazione di CH<sub>4</sub>. Nonostante l'anidride carbonica sembri una molecola semplice, risulta altamente inerte, stabile

e caratterizzata da un carattere diamagnetico. In accordo con la teoria degli orbitali molecolari, si formano due doppi legami fra l'ossigeno e il carbonio: dalle due combinazioni degli orbitali dell'ossigeno ( $O2s + O2s$  e  $O2s-O2s$ ) e degli orbitali  $2s$  e  $2p(z)$  del carbonio si ottengono due orbitali sigma *di legame* e due orbitali sigma *di antilegame*, come mostrato in Fig. 2.4. Inoltre, si può osservare la combinazione fra l'orbitale  $2p(y)$  del C con il gruppo di orbitali  $O2p(y) + O2p(y)$ , come anche quella dell'orbitale  $2p(x)$  del C con il gruppo  $O2p(x) + O2p(x)$  con formazione di due orbitali molecolari  $\pi^*$  *di legame* e due *di antilegame*. Gli altri quattro orbitali p dell'atomo di ossigeno sono classificati come orbitali molecolari di non-legame.



**Figura 2.4** Diagramma orbitali molecolari dell'anidride carbonica. Figura tratta da [1].

La predetta configurazione rende la  $CO_2$  molto stabile, facendo risultare difficoltosa la sua conversione in altri prodotti. Per esempio, la dissociazione in  $O_2$  e  $CO$  è un processo fortemente endotermico a  $T_{amb}$ , caratterizzato da una variazione di entalpia pari a 293 kJ/mol. Quando il sistema viene portato a 2000 °C, solo il 2% della  $CO_2$  si trasforma in  $CO$  e  $O_2$ , dimostrazione della spiccata stabilità chimica di questa molecola.

In aggiunta a quanto detto prima, la struttura di Lewis dell'anidride carbonica ci indica come sia gli atomi di ossigeno, sia quello di carbonio, abbiano completato l'ottetto attraverso la condivisione di elettroni. [1]

Le conseguenze di queste caratteristiche intrinseche della molecola di anidride carbonica sono la necessità di avere un input di energia esterno, un adeguato sistema catalitico e l'ottimizzazione delle condizioni di reazione, in modo da far avvenire effettivamente la sua conversione. [14] Quindi, per dissociare la  $\text{CO}_2$  e farla reagire con l' $\text{H}_2$  in modo da generare  $\text{CH}_4$ , è di fondamentale importanza la presenza di un catalizzatore efficiente e decisamente attivo.

### **3. Catalizzatori sviluppati per la metanazione della $\text{CO}_2$**

Indipendentemente dal fatto che la reazione sia favorita dalla termodinamica, la presenza di un catalizzatore è essenziale per raggiungere un'accettabile velocità di reazione e una buona selettività; un catalizzatore opportuno e attivo è indispensabile data la natura chimica inerte della  $\text{CO}_2$  [14]. Negli ultimi decenni, numerosi studi sono stati effettuati su questa tematica, in modo da andare ad indagare il design e l'efficienza di diversi catalizzatori. Tipicamente, i catalizzatori utilizzati per questa applicazione risultano essere composti da un metallo (Co, Fe, Ni, Pd, Ru, Rh, Pt, Mo o W) che svolge il ruolo di fase attiva e un materiale di supporto ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , SiC o  $\text{ZrO}_2$ ) che si comporta da fase disperdente.

#### **3.1 Fase attiva (metalli).**

È stato dimostrato come i metalli di transizione dei gruppi 8 – 10 sulla tavola periodica abbiano una spiccata capacità nell'attivare il CO e la  $\text{CO}_2$  durante le reazioni di metanazione. *Fisher et al.* [13] investigarono questi metalli, utilizzandoli t.q. (non supportati) in prove sperimentali di metanazione. I risultati di attività sono riportati in Fig. 3.1 (1). In un altro studio, un nuovo ordine di attività e selettività di questi metalli è stato riportato da *Vannice et al.* [15], come riportato in Fig. 3.1 (2). *Mills et al* [14] investigarono questi metalli per stabilire un ordine di attività di cinque metalli, come mostrato in Fig. 3.1 (3).

23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn

- 1     **Reactivity:** Ru > Ir > Rh > Ni > CO > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag
- 2     {     **Reactivity:** Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir  
        {     **Selectivity:** Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru
- 3     {     **Reactivity:** Ru > Fe > Ni > Co > Mo  
        {     **Selectivity:** Ni > Co > Fe > Ru

**Figura 3.1** Importanti metalli attivi per la metanazione.

È importante sottolineare che questi ordini di reattività per i metalli rappresentino solo un andamento generale, poiché nella maggior parte dei casi, questi differiscono e dipendono da molti altri fattori, comprese le interazioni metallo-supporto e le temperature di riduzione o di attivazione. [1]

I principali metalli usati come fase attiva sono riportati nella tabella seguente (Tab. 3.1), con i relativi vantaggi e svantaggi.

**Tabella 3.1** Principali metalli utilizzati come fase attiva.

METALLO	VANTAGGI	SVANTAGGI
<b>Rutenio</b>	<p>È considerato il metallo più efficiente e attivo nella metanazione.</p> <p>Presenta un'ottima attività anche a basse temperature. [20]</p> <p>I catalizzatori a base Ru mostrano una stabilità termica a lungo termine. [21]</p>	<p>È un metallo molto costoso, circa 100 volte il prezzo del Ni.</p> <p>[22]</p>

<b>Nichel</b>	<p>È il metallo di riferimento nelle prove di metanazione, grazie alla sua buona attività e basso costo.</p> <p>Viene comunemente utilizzato per applicazioni commerciali. [23]</p> <p>Ha una percentuale di recupero del 50% dopo l'applicazione, maggiore rispetto agli altri metalli. [24]</p>	<p>Si riscontrano problematiche di disattivazione catalitica, causate dal sintering del metallo oppure deposizione di carbonio in superficie. [25]</p> <p>Si possono formare specie Ni-carbonile, che sono estremamente tossiche per l'ambiente e per la salute. [23]</p>
<b>Ferro</b>	<p>Risulta essere molto attivo ed efficiente per la metanazione.</p> <p>È più attivo del Ni e ha un costo minore. [24]</p> <p>I catalizzatori a base Fe possono essere utilizzati anche ad alta temperatura (700-950 °C).</p>	<p>Presenta una bassa selettività a metano ed è più incline alla deposizione di carbonio durante la metanazione del CO. [24]</p> <p>Nei catalizzatori a base Fe si possono riscontrare cambi di struttura (<math>Fe_2O_3</math>, <math>Fe_3O_4</math>, <math>FeO</math>) che portano ad un peggioramento dell'attività. [26]</p>
<b>Molibdeno</b>	<p>Esibisce la maggior resistenza all'avvelenamento da zolfo, se comparato agli altri metalli.</p> <p>Viene spesso utilizzato come promotore per i catalizzatori al Ni, in quanto la formazione della lega Mo-Ni riduce il sintering ad alte temperature. [27]</p>	<p>Possiede un'attività inferiore rispetto ai metalli citati prima.</p> <p>Esibisce un'alta selettività verso gli idrocarburi a catena lunga, che comporta una resa bassa a metano durante la metanazione. [28]</p>
<b>Cobalto</b>	<p>Possiede un'attività comparabile a quella del nichel. [29]</p>	<p>Ha un prezzo maggiore rispetto a Ni e Fe e presenta problemi di tossicità. [29]</p>

Un modo semplice per visualizzare le diverse attività delle fasi metalliche tipicamente impiegate nella catalisi consiste nelle cosiddette “curve a vulcano”. Si tratta di grafici dove viene osservata l'attività del metallo al variare della diversa energia di reazione per il chemisorbimento dissociativo del monossido di carbonio (nel caso in Fig. 3.2). Questo

parametro permette di avere un'indicazione sulla capacità del catalizzatore di formare legami chimici in superficie con i reagenti, prodotti o intermedi di reazione.

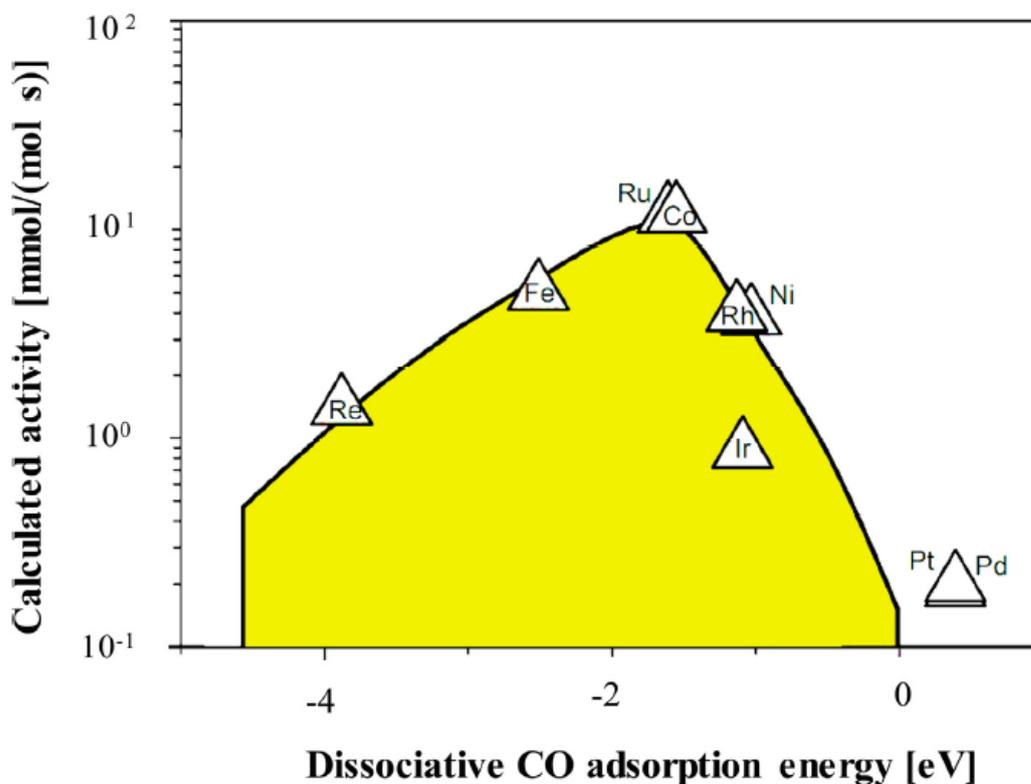


Figura 3.2 Curva a vulcano dell'energia di dissociazione del CO per differenti metalli di transizione, a 550 K.

Figura tratta da [1].

Questa relazione può aiutare a trovare nuovi catalizzatori per la reazione di metanazione. Infatti, i metalli che ritroviamo nella zona all'estrema destra del grafico possiedono un'energia di dissociazione molto elevata e, di conseguenza, la velocità di metanazione risulta limitata dall'alta resistenza che oppone il CO a liberare la superficie del catalizzatore. Questi metalli non sono appropriati per la catalisi di questa tipologia di reazione. Quei metalli che ricadono nella zona centrale, come il Rutenio, possiedono, al contrario, la giusta energia di chemisorbimento (valori prossimi a 150 kJ/mol) e questo spiega il motivo della maggior attività di questo metallo rispetto agli altri metalli dei gruppi 8 – 10 della tavola periodica. Anche gli altri metalli come il Rodio, Nichel e Cobalto, come detto in precedenza, mostrano una buona attività.

La fase attiva gioca un ruolo predominante nelle reazioni di metanazione, soprattutto nella formazione della molecola di CH<sub>4</sub>, regolando la selettività verso quest'ultima. A tale scopo sono stati condotti diversi studi per selezionare i metalli attivi che meglio agiscono in questo contesto. Diverse ricerche hanno dimostrato, mediante prove di laboratorio con catalizzatori

monometallici, che alcuni metalli di transizione mostrano un ampio range di selettività verso il metano durante l'idrogenazione della CO<sub>2</sub>. Per esempio, *Mutschler et al* [30], esaminarono una serie di metalli tal quali per l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> e trovarono che il Co e il Ni esibivano alta attività e selettività verso il CH<sub>4</sub>, mantenendo comunque una bassa produzione di sottoprodotti come il CO. Comportamento opposto viene esibito dal Fe, in quanto accelera anche la reazione di RWGS.

In un altro studio, sono stati testati dei catalizzatori al Nichel disperso su allumina. Quando il Ni viene disperso in nanoparticelle, mostra una spiccata selettività verso il metano, senza esibire formazione di CO. [31]

In ogni caso, per valutare l'attività di un catalizzatore, non ci si può soffermare sulla fase attiva esclusivamente, in quanto i promotori, le fasi disperdenti e i metodi di preparazione incidono in modo elevato sulle performance. [1]

### **3.2 Materiali utilizzati come supporto**

L'attività del catalizzatore non dipende esclusivamente dalla fase metallica, anche il materiale di supporto contribuisce a migliorare le performance durante le reazioni chimiche in catalisi eterogenea. Il supporto fornisce alcune proprietà fisico-chimiche al sistema catalitico, caratteristiche che la sola fase attiva non possiederebbe, come, ad esempio, un'elevata area superficiale, un'ottima dispersione delle particelle metalliche, mobilità di elettroni e siti attivi aggiuntivi sul catalizzatore. [32]

Esistono diverse tipologie di materiali di supporto che sono stati ampiamente utilizzati in questo campo, come ossidi metallici, perovskiti, esa-alluminati e zeoliti, sintetizzati con metodi di preparazione diversi in modo da poter effettuare la scelta più opportuna. [1]

#### **- Allumina**

Uno dei materiali di supporto maggiormente impiegati nelle reazioni di metanazione della CO<sub>2</sub> è sicuramente l'ossido di alluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un composto derivato da un minerale naturale chiamato corindone, molto diffuso in natura. L'allumina presenta diverse strutture di transizione cristalline (allumine di transizione come le forme  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\delta$  e  $\theta$ ), che diventano le forme prevalenti in base alle temperature di utilizzo, dato che ogni forma possiede un range di temperatura all'interno del quale risulta stabile termodinamicamente. Solitamente, l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non è utilizzata come supporto (bassa SSA), mentre la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha trovato grande impiego nelle reazioni di metanazione grazie alla sua struttura porosa ben definita e alle sue proprietà acide. Viene preparata a partire dalla Boehmite (un minerale di formula  $\gamma$ -AlO(OH), componente della

Bauxite), sottoposta a trattamento termico a pressioni superiori rispetto a quella atmosferica, attraverso due procedure: un primo approccio prevede l'aumento della temperatura molto rapidamente (più di 1 °C/min) in ambiente saturo di umidità; in questo modo si ottengono particelle molto grandi, con diametro maggiore di 100 µm, e aree superficiali elevate. Una seconda strategia prevede un riscaldamento lento, a pressione ambiente in ambiente secco, e permette di ottenere particelle più piccole con aree superficiali minori. Purtroppo, tale forma cristallina è termodinamicamente instabile, in quanto ogni allumina di transizione a temperatura maggiore di 1000 °C, si trasforma in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con ingente perdita di area superficiale. *Zheng et al.* [33] utilizzarono nei loro studi la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  come supporto per la metanazione della  $\text{CO}_2$  e riuscirono a trovare un catalizzatore con performance stabili nel tempo, sottoponendolo a diversi cicli operativi. La stabilità è dovuta all'alta area superficiale e alla dimensione elevata media dei pori; tuttavia, questo tipo di supporto è suscettibile alla deposizione di coke, all'agglomerazione delle particelle disperse sulla superficie e al fenomeno di sintering che si può verificare ad alte temperature. Per questo motivo, comunemente, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizzata come supporto, viene modificata utilizzando promotori o additivi in modo da renderne più difficoltosa la disattivazione.

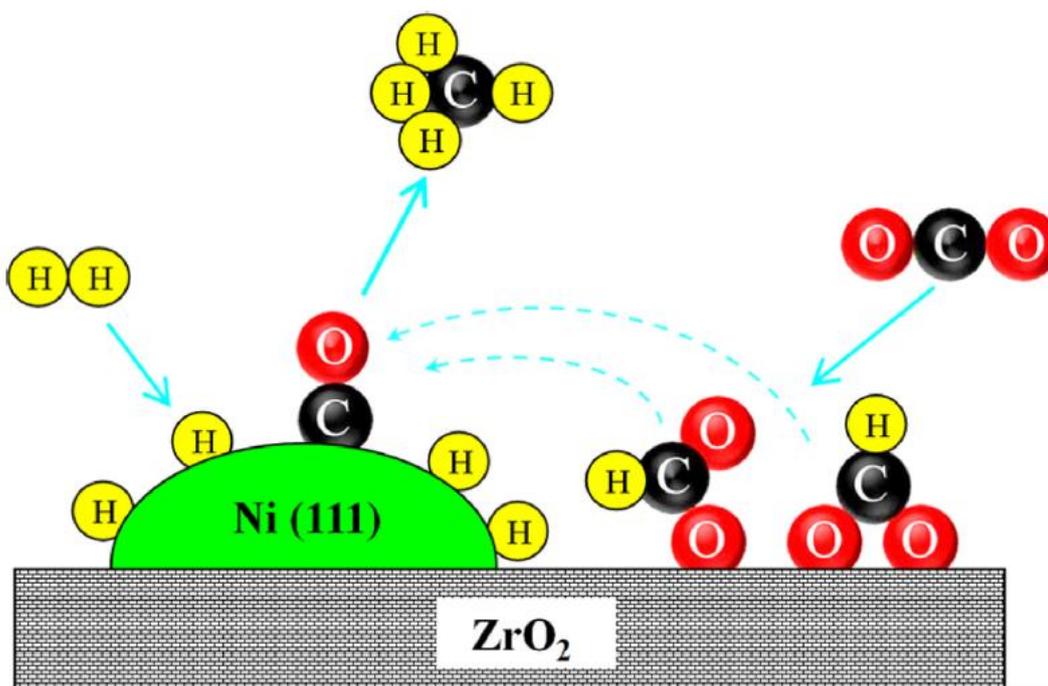
#### - **Titania**

L'ossido di titanio esiste in cinque forme cristalline diverse, solo due delle quali trovano applicazione in ambito catalitico: l'Anatasio e il Rutilo. La sintesi può essere eseguita tramite idrolisi di alcossidi oppure per combustione del tetracloruro di titanio. Per entrambe le procedure, la titania amorfa ottenuta, necessita di calcinazione in temperatura per ottenere la forma Anatasio, senza però superare la soglia dei 600 °C, in quanto si ha un crollo dell'area superficiale, dovuto alla trasformazione dell'Anatasio in Rutilio, termodinamicamente più stabile in queste condizioni.

È considerato il materiale di supporto che possiede la più alta densità di difetti elettronici superficiali poiché è un materiale semiconduttore. È stato dimostrato che i catalizzatori a base Ni, supportati su  $\text{TiO}_2$ , esibiscono una migliore attività nell'idrogenazione della  $\text{CO}_2$ , in quanto la sostituzione parziale delle particelle del metallo attivo può creare vacanze d'ossigeno nel reticolo del supporto, rendendo più semplice il trasferimento di carica fra reagenti e catalizzatore. Gli atomi superficiali del reticolo forniscono elettroni agli atomi di Ni, in modo da facilitare l'assorbimento dell'idrogeno sulle nanoparticelle di Ni. Di conseguenza, viene incentivata l'attivazione e dissociazione della  $\text{CO}_2$ , portando ad una migliore attività catalitica anche a basse temperature. [1]

### - Zirconia

L'ossido di zirconio è un materiale ceramico cristallino, in parte simile alla titania, che presenta anch'esso diverse strutture cristalline, con diversa stabilità termodinamica in base alla temperatura di esercizio. Fino a 1170 °C presenta una struttura monoclinica, per poi convertirsi, nel range 1170-2370 °C in una struttura tetragonale. A temperature ancora più alte il reticolo assume una struttura cubica fino al punto di fusione posto a 2680 °C. *Jia et al* [3] usarono la zirconia in un sistema catalitico Ni/ZrO<sub>2</sub>, testandone l'attività durante la metanazione della CO<sub>2</sub>. Una performance migliore venne ottenuta a media temperatura (300°C) grazie alla presenza del supporto, mostrando una conversione della CO<sub>2</sub> del 71.9%, con una conseguente resa a CH<sub>4</sub> del 69.5%. Questo ottimo risultato è dovuto alle vacanze anioniche dell'ossigeno nel reticolo cristallino, oltre che alla basicità del supporto unita all'ottima dispersione delle nanoparticelle di Ni sull'interfaccia fase attivo/supporto. La conclusione raggiunta fu che mentre avviene il rapido assorbimento dissociativo dell'H<sub>2</sub>, la CO<sub>2</sub> inizialmente adsorbita sul supporto, viene trasferita come specie CO sulla particella di Ni, dove avviene l'effettiva metanazione, come mostrato in Fig. 3.3.



**Figura 3.3** Dimostrazione schematica del meccanismo di reazione fra CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> su catalizzatore Ni/ZrO<sub>2</sub>. Figura tratta da [3].

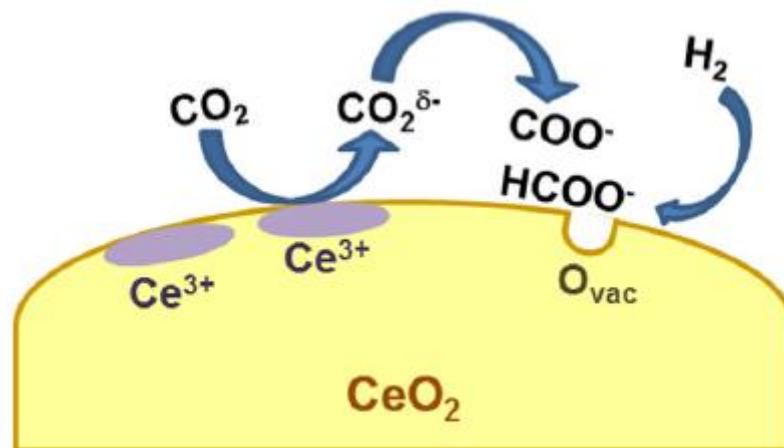
### - Ceria

Il cerio è il metallo della famiglia dei lantanidi più diffuso sulla terra ed esiste sia nella forma trivalente, che quella tetravalente: ciò è possibile in quanto, a differenza degli altri lantanidi, esibisce stabilità anche nello stato tetravalente. Questa capacità redox di passare fra uno stato

di ossidazione (+3) ad uno (+4), in base all'ambiente di reazione che la circonda, rende l'ossido di cerio unico nel suo genere e un ottimo catalizzatore, oltre che un ottimo supporto. La ceria è ampiamente utilizzata in diversi campi, come le fuel cells, materiale assorbente per i raggi ultravioletti, nelle marmitte degli autoveicoli e anche in campo biomedico. [34]

Nell'ambito della metanazione della  $\text{CO}_2$ , i catalizzatori a base ceria ( $\text{M-CeO}_2$ ) riscontrano una migliore attività e selettività verso il metano, rispetto agli altri ossidi metallici. Lo studio di questi sistemi catalitici iniziò negli anni '90, quando si scoprirono le prime effettive differenze fra la ceria e gli altri ossidi metallici. In particolare, venne dimostrato come procedendo attraverso una riduzione ad alta temperatura ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ), l'attività di un catalizzatore  $\text{Rh/CeO}_2$  risultava molto maggiore rispetto a quella del Rodio depositato su altri ossidi convenzionali. Questo comportamento è attribuibile alla presenza delle vacanze anioniche dell'ossigeno sulla superficie della ceria ridotta, le quali però vengono colmate dall'acqua prodotta durante la reazione: per questo motivo si parla di natura transitoria dell'attività di questi sistemi catalitici. [35]

L'accoppiamento di avanzate tecniche di caratterizzazione e studi teorici ed *in situ* hanno permesso di scoprire i vantaggi che la  $\text{CeO}_2$ , tramite le sue proprietà redox, porta in un sistema catalitico. La superficie della ceria è caratterizzata da una certa basicità e, una volta ridotta, favorisce l'adsorbimento della  $\text{CO}_2$ , mentre la presenza delle vacanze anioniche catalizza la formazione e dissociazione degli intermedi di reazione, come mostrato in Fig. 4.



**Figura 3.9** Meccanismo di attivazione proposto per la  $\text{CO}_2$  sulla superficie della  $\text{CeO}_2$ . Figura tratta da [4].

Per quanto riguarda l'assorbimento e attivazione della  $\text{CO}_2$ , è da notare come avvenga in maniera significativa solo in presenza di ceria ridotta oppure di idrogeno, indicando che la presenza o formazione di una vacanza anionica risulta un requisito necessario. [4]

Contemporaneamente al primo step di chemisorbimento della CO<sub>2</sub>, il meccanismo di reazione proposto in letteratura per l'idrogenazione dell'anidride carbonica a metano su catalizzatori a base ceria, meccanismo ottenuto attraverso misure *in situ* o *in operando*, segue due strade prevalentemente: formazione del formiato o del carbonato. Wang *et al.* [36] attraverso diverse tecniche spettroscopiche e analisi cinetiche, osservarono l'evoluzione degli intermedi e specie superficiali che si formano durante la metanazione su catalizzatori Ru/CeO<sub>2</sub>, nel range di temperatura 25-400 °C. Secondo i loro risultati, la CO<sub>2</sub> si converte in specie carbossilato CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> durante l'interazione con la Ce<sup>3+</sup>, step seguito dalla reazione di queste specie con gli idrossili superficiali per formare specie formiato (HCOO<sup>-</sup>). Successivamente, quando la temperatura raggiunge circa i 300 °C, avviene la dissociazione delle specie formiato in metanolo, seguita dall'ultimo step di idrogenazione del metanolo a metano. La presenza della ceria ridotta (Ce<sup>3+</sup>) è necessaria per avviare la reazione, e in base a quanto riportato in questo studio, cambia drasticamente il meccanismo di reazione, se confrontato con il Ru supportato su allumina dove il chemisorbimento della CO<sub>2</sub> porta alla formazione di bicarbonati.

#### - Zeolite

Le zeoliti sono alluminosilicati (Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>5-</sup> e SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>) della famiglia dei materiali microporosi solidi chiamati setacci molecolari, con una struttura che presenta prevalentemente atomi di Si, Al, O<sub>2</sub> e altri metalli come Ti, Sn e Zn. Possiamo immaginarle come uno scheletro perfettamente ordinato nello spazio, ed è possibile modificarne la struttura cristallina e le proprietà acide, incrementando il contenuto di Al<sup>3+</sup>. In questo modo, si introduce uno sbilanciamento di carica (sito acido di Brønsted) in quanto un catione tetravalente (Si<sup>4+</sup>) viene sostituito da uno trivalente. È inoltre possibile modificare le caratteristiche chimiche delle zeoliti sostituendo un protone con dei cationi (ad esempio il Cs<sup>+</sup>) per scambio ionico, ottenendo funzionalità catalitiche differenti, come per esempio basiche. [1]

Negli anni questi materiali hanno trovato molte applicazioni industriali come catalizzatori, grazie a proprietà come elevata area superficiale, stabilità termica, shape selectivity e buone proprietà acido-base. [37]

Quando vengono utilizzate come supporto per la metanazione, diversi studi riportano come la capacità di adsorbire la CO<sub>2</sub> e l'attività catalitica in generale, dipendano strettamente dal rapporto Si/Al. Bacariza *et al.* [19] dimostrarono questo concetto nei loro studi, osservando come fosse indipendente dai cationi compensanti nella struttura e che il sintering e perdita di cristallinità non venivano riscontrate anche dopo diversi test catalitici.

La basicità intrinseca delle zeoliti è uno dei fattori maggiormente critici durante la metanazione, in quanto migliora le performance catalitiche attraendo in modo migliore la CO<sub>2</sub> acida. La loro

basicità può essere modificata aggiungendo cationi basici compensanti nella struttura cristallina, come ad esempio Mg, Ce e La, addizionando così nuovi siti attivi per l'adsorbimento chimico e successiva attivazione della CO<sub>2</sub>.

Un altro parametro fondamentale è la dimensione dei pori, che possono svolgere un ruolo simile a un nano-reattore. *Borgschult et al.* [38] studiarono l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> su alcuni catalizzatori a base Ni, supportato su diverse zeoliti. Dimostrarono come la selettività a metano fosse significativamente incentivata quando la dimensione dei pori risultava maggiore di 5 Å; al contrario, quando la dimensione era inferiore a 3 Å, la velocità di conversione e la selettività subivano una drastica diminuzione.

### 3.3 Effetto dei promotori sulla metanazione della CO<sub>2</sub>

Una metodologia molto promettente per migliorare l'attività catalitica e la stabilità termica dei catalizzatori consiste nell'aggiunta nel sistema reattivo di promotori o additivi, i quali incrementano la resistenza del catalizzatore a fenomeni di disattivazione come il sintering o il coking. Generalmente, i promotori sono suddivisi in chimici-elettronici e strutturali. I primi vengono utilizzati per fornire nuovi siti attivi aggiuntivi con il fine di andare a migliorare le proprietà chimiche correlate all'attività del catalizzatore, come quelle basiche o redox. I promotori strutturali, invece, sono solitamente impiegati per ritardare, o evitare, il sintering delle specie attive disperse sul supporto, migliorandone le proprietà fisiche. Tipicamente, i promotori più utilizzati nel mondo della catalisi rientrano nelle famiglie dei metalli alcalini, metalli alcalino-terrosi, metalli di transizione e ossidi metallici. [1]

#### - **Metalli alcalini**

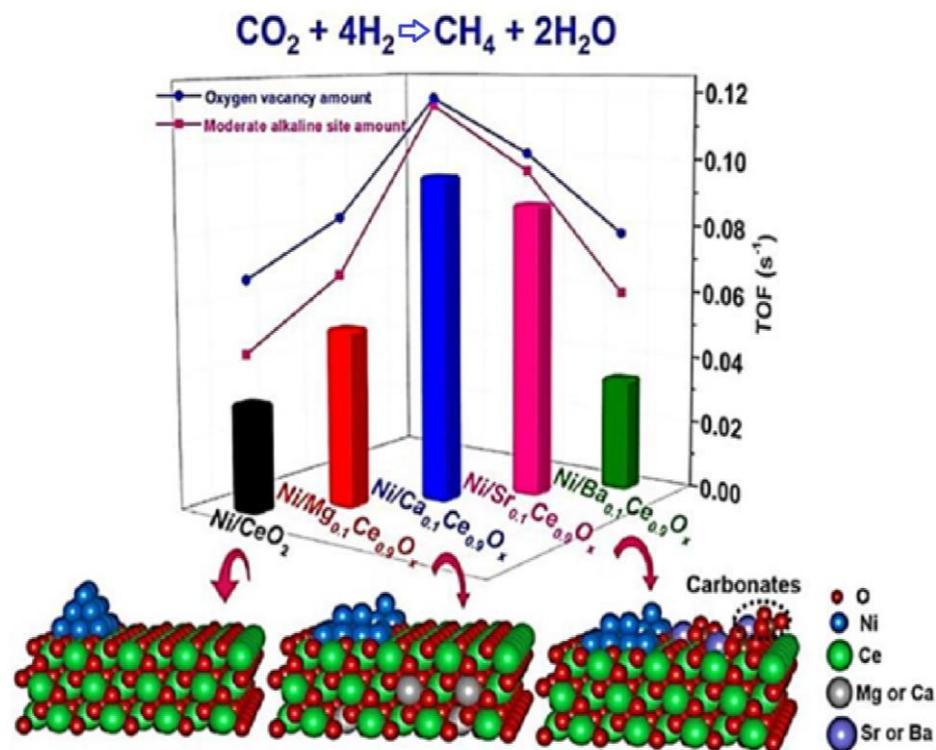
L'aggiunta di cationi alcalini è considerato un approccio di successo per incrementare efficienza e stabilità termica nei processi di metanazione. Per esempio, *Petala et al.* [39], sintetizzarono un catalizzatore Ru/TiO<sub>2</sub> per l'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, aggiungendo promotori alcalini differenti, come Na, K, Li e Cs. Dopo aver effettuato i vari test di metanazione, scoprirono come il catalizzatore con promotore il sodio (Ru/Na-TiO<sub>2</sub>) esibiva una maggiore attività catalitica (tre volte maggiore) se comparato con gli altri catalizzatori (con o senza promotori). Piccole quantità di metalli alcalini, potrebbero essere utilizzate anche per sostituire, in parte, i metalli attivi, poiché essendo molto costosi, si riuscirebbe a ridurre il prezzo del sistema catalitico.

In un altro studio, svolto da *Cimino et al.* [40], si è indagato l'effetto dei promotori alcalini su un catalizzatore Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sempre nell'ambito della reazione di metanazione della CO<sub>2</sub>. Loro

scoprirono che l'aggiunta di Litio incrementava sia la cattura dell'anidride carbonica, sia l'attività catalitica, in quanto si andava a formare una fase spinello mista Li-Al. Tuttavia, l'aggiunta di carbonati di potassio o sodio, riduceva sia l'attività che la selettività verso il metano.

#### - Metalli alcalino-terrosi

Le performance catalitiche durante la metanazione della CO<sub>2</sub> possono essere migliorate anche attraverso l'aggiunta di metalli alcalino-terrosi, che solitamente risultano promotori strutturali. *Liu et al.* [5] investigarono l'effetto di questi promotori (Mg, Ca e Ba, in forma di ossidi) su un catalizzatore a base ceria. Fra tutti i diversi tipi di catalizzatore ottenuti, quello sintetizzato con il calcio come promotore, Ni/Ca<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>x</sub>, mostrava la migliore attività catalitica, come mostrato in Fig. 3.5.



**Figura 3.5** Effetto dei diversi promotori alcalino-terrosi su catalizzatore Ni/CeO<sub>2</sub> durante la metanazione della CO<sub>2</sub>. Figura tratta da [5].

Nell'articolo si conclude dando come motivazione alla maggior attività la formazione di una soluzione solida nel campione Ca<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>x</sub>, dopo l'aggiunta di cationi Ca<sup>2+</sup> nel reticolo della ceria. Mentre altri cationi venivano dispersi sulla superficie della CeO<sub>2</sub>, attraverso una mappatura con microscopio STEM, si riuscì a confermare che il Ca come promotore sul

catalizzatore Ni/CeO<sub>2</sub> andava effettivamente a incentivare la dispersione della fase attiva sui siti alcalini.

Ovviamente, non tutti i promotori sono ugualmente favorevoli nella reazione di metanazione, infatti è stato dimostrato come alcuni promotori agiscano in modo differente, in base alla tipologia di supporto utilizzato.

Ad esempio, *Le et al.* [41] hanno scoperto che l'aggiunta di Na al catalizzatore Ni/CeO<sub>2</sub> porta ad un impatto negativo sulle prestazioni catalitiche per la conversione della CO<sub>2</sub>, mentre l'effetto opposto si riscontra nel catalizzatore Ni/SiO<sub>2</sub>. Si deduce quindi che l'aggiunta di sodio nel sistema catalitico sia strettamente correlata al chemisorbimento della CO<sub>2</sub> sulla superficie del materiale di supporto.

#### - Ceria

La ceria è considerata uno dei promotori più favorevoli utilizzati nella metanazione della CO<sub>2</sub> e agisce sia come promotore strutturale, sia elettronico. Infatti, la sua presenza permette l'aumento della stabilità termica, l'aumento della dispersione delle particelle metalliche e il miglioramento delle proprietà della fase attiva, tramite le interazioni metallo-supporto. Oltre a questo, la ceria opera come pompa d'ossigeno in un sistema catalitico, in quanto è in grado di trattenere o rilasciare reversibilmente grandi quantità di O<sub>2</sub>, dipendentemente dalla sua concentrazione nella fase gas. [42]

Ultimamente, sono state effettuate molte ricerche sulla reazione di metanazione della CO<sub>2</sub>, condotta tramite catalizzatori a base CeO<sub>2</sub>. *Liu et al.* [42] sintetizzarono un catalizzatore Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con promotore CeO<sub>2</sub>, e trovarono come l'attività catalitica fosse fortemente dipendente dal contenuto di ceria nel sistema catalitico. Tutti i catalizzatori testati presentavano ottime prestazioni e buona stabilità termica e le performance migliori si riscontravano con una percentuale in peso del 2% di ceria su Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Riportarono inoltre che l'aggiunta del promotore avesse abbassato la temperatura di riduzione e migliorato anche direttamente la capacità di riduzione del catalizzatore, alterando le interazioni fra allumina e fase attiva.

*Rynkowski et al* [43] prepararono un catalizzatore Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, modificandolo successivamente con CeO<sub>2</sub> per cercare di migliorarne le proprietà catalitiche. Osservarono la creazione di nuovi siti attivi nell'interfaccia fra la ceria parzialmente ridotta e le particelle di Ru metallico, attraverso la struttura Ce-AlO<sub>3</sub>, con conseguente aumento dell'attività. Le performance catalitiche sono collegate all'alta temperatura di riduzione, fatto che indica la presenza di un maggior numero di cristalli di Ru sul catalizzatore contenente ceria. Conclusero che gli atomi di Ce (III) presenti nella struttura CeAlO<sub>3</sub> fossero il fattore più importante coinvolto nel miglioramento dell'attività nella reazione di metanazione.

Secondo la review scritta da *Lee et al.* [44], nella quale vengono raccolti gli effetti di diversi promotori sulla resa a metano durante l'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, si può dedurre come l'effetto di questi composti subisca drastiche modifiche per diversi sistemi catalitici. La miglior scelta però, per quanto riguarda resa e selettività, ricade sul catalizzatore Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con promotore CeO<sub>2</sub>. L'effetto è molto pronunciato nel range di temperatura compreso fra 10 e 300 °C, e l'attività catalitica risulta dieci volte maggiore rispetto allo stesso sistema catalitico, ma privato del promotore; il tutto con una selettività verso il CH<sub>4</sub> del 100%.

In generale, risulta difficile generalizzare l'effetto che porta un generico promotore su di un sistema catalitico, in quanto nei diversi studi effettuati negli anni, non vi è riproducibilità dei supporti utilizzati e neanche delle condizioni di reazione.

### **3.4 Effetto dei metodi di preparazione del sistema catalitico sulla metanazione della CO<sub>2</sub>**

Un altro fattore che determina le performance di un sistema catalitico è la metodologia seguita per la sintesi e, pertanto, l'ottimizzazione della preparazione del catalizzatore risulta fondamentale per l'ottenimento di un materiale performante. La dispersione della fase metallica, l'attività catalitica, la struttura cristallina e il carico effettivo della fase attiva sul materiale disperdente sono influenzati dalle tecniche fisiche e chimiche usate per combinare metallo e supporto.

#### **- Metodo sol-gel**

Il metodo sol-gel è una delle procedure di sintesi chimica più versatili, il quale viene utilizzato per la preparazione di diversi solidi catalitici per reazioni di vario genere. Prevede la preparazione di soluzioni colloidali (*sol*) che costituiscono i precursori per la successiva formazione di un *gel*, ovvero un reticolo inorganico continuo contenente una fase liquida interconnessa attraverso reazioni di idrolisi e condensazione.

Tipicamente, questo metodo è impiegato nella sintesi di catalizzatori solidi porosi, utilizzando come precursori piccole molecole di alcossidi metallici, solfuri, nitruri o specifici sali metallici. La sintesi sol-gel può essere eseguita in vari modi, ma la sequenza di passaggi fondamentali risulta unificata:

- La soluzione contenente il precursore viene convertita in uno stato attivato.
- Il precursore attivato subisce una conversione in nano-cluster attraverso una policondensazione.
- Conversione a fase *gel*, in modo da incapsulare il solvente.

- Processo di *aging*, ovvero un invecchiamento a temperatura controllata (tipicamente 1-5 giorni; 50-100 °C).
- Calcinazione.
- Lavaggio.
- Stabilizzazione e/o essiccazione.

In questo modo, i catalizzatori sintetizzati risultano abbastanza stabili e possono essere utilizzati per i processi di metanazione fino ad una temperatura di circa 500 °C. [1]

Nello studio svolto da *Kim et al* [45], è stato preparato un catalizzatore mesoporoso Ru/TiO<sub>2</sub> per la metanazione della CO<sub>2</sub> tramite il metodo *sol-gel*. Si riporta come l'attività catalitica dipenda strettamente dall'area superficiale, dalla dimensione dei cristalli di RuO<sub>2</sub> e le strette interazioni fra la titania e l'ossido di rutenio, caratteristiche che derivano dalla tipologia di sintesi utilizzata durante la preparazione.

#### - **Impregnazione**

L'impregnazione è un metodo classico per lo sviluppo di catalizzatori eterogenei. Consiste nel mettere a contatto un certo volume di soluzione contenente il precursore della fase attiva con un solido (un supporto oppure un'altra fase attiva), seguito da una successiva essiccazione necessaria per la rimozione del solvente rimasto. Questo metodo, pertanto, può essere impiegato per preparare sia catalizzatori supportati, sia misti.

In base al volume di soluzione impiegato, si distinguono due tipi di impregnazione: impregnazione wet e impregnazione dry.

In una impregnazione di tipo wet (WI), si impiega un eccesso di soluzione precursore, rispetto al volume che i pori del mezzo poroso riescono a contenere. Le particelle solide vengono successivamente separate, dopo un intervallo di tempo ben preciso, attraverso processi di riscaldamento/essiccamento in modo da rimuovere il solvente in eccesso. Avendo solvente in eccesso, non è determinabile a priori il carico di fase attiva sul supporto, ma solo attraverso tecniche di caratterizzazione.

Nella seconda tipologia, chiamata anche impregnazione capillare o a secco (DI), il volume di soluzione contenente il precursore viene scelto in modo stechiometrico, o addirittura in difetto, rispetto alla quantità di liquido che può essere assorbita dai pori. Diversi catalizzatori metallici eterogenei vengono sintetizzati con l'impregnazione a secco, in quanto è operativamente semplice da eseguire e, in questo modo, risulta direttamente determinabile il carico di metallo aggiunto non avendo solvente in eccesso.

È più difficile, tuttavia, preparare catalizzatori ad elevata concentrazione e ottenere una dispersione uniforme della fase attiva sulla superficie. Ciò nondimeno, è di gran lunga la

migliore tecnica di sintesi quando l'obiettivo è quello di preparare catalizzatori con uno strato di materiale attivo superficiale. [1]

*Pan et al.* [46] esaminarono la reazione di metanazione della CO<sub>2</sub> su diversi catalizzatori a base Ni, sintetizzati tramite diverse tecniche di preparazione, fra cui l'impregnazione. Nell'articolo si riporta come il catalizzatore Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> preparato tramite WI mostri l'attività maggiore, in quanto sono presenti un numero maggiore di vacanze anioniche, siti basici e alta area superficiale.

#### - **Precipitazione**

Attraverso questa metodologia di sintesi, si produce un catalizzatore eterogeneo a partire da una soluzione contenente i precursori sia del supporto, sia della fase attiva, facendo precipitare il catalizzatore solido tramite una reazione acido-base. A meno di piccole variazioni, la procedura si può riassumere in quattro fasi distinte:

- I precursori delle varie componenti del sistema catalitico, in genere sottoforma di sali (tipicamente nitrati o cloruri), vengono dissolti in un solvente producendo una soluzione omogenea.
- Attraverso la regolazione del pH della soluzione, oppure facendo evaporare forzatamente il solvente (aumenta la sovraturazione della soluzione), si induce la precipitazione del solido.
- Il solido prodotto deve essere essiccato per rimuovere completamente il solvente. A questo punto avremo una massa solida irregolare che richiederà ancora una macinazione.
- Infine, si esegue la calcinazione alla temperatura necessaria alla degradazione dei sali o idrossidi dei precursori per ottenere le fasi ossidi. [47]

Il catalizzatore ottenuto risulta ben disperso e garantisce una buona interazione fra supporto e fase attiva. Una possibile problematica della precipitazione è la diversa solubilità dei precursori, in quanto essendo specie diverse, raggiungono a differenti concentrazioni di agente precipitante la saturazione tale per precipitare. Il rischio è quello di generare composizioni spazio-temporali diverse, in quanto le prime particelle solide saranno ricche del componente più solubile, per poi invertire l'andamento. [48] Le variabili da manipolare e tener sotto controllo sono diverse, come la miscelazione, il pH, l'ordine di aggiunta delle sostanze alla soluzione, la temperatura e la tipologia di lavaggio, e sono necessarie per evitare la re-dispersione del solido in un gel colloidale difficile da filtrare.

Questa metodologia di sintesi porta a diversi vantaggi nel sistema catalitico risultante, come una buona omogeneità della composizione, una bassa temperatura di reazione, una

distribuzione granulometrica delle particelle fine, il tutto accompagnato da un basso costo di produzione. Lo svantaggio principale, invece, è correlato alla cinetica di reazione che non è possibile controllare, in quanto i processi di nucleazione e accrescimento risultano estremamente sensibili alle condizioni di reazione. Di conseguenza, i solidi ottenuti presentano una morfologia varia. [47]

*Hwang et al.* [49] utilizzarono il metodo di precipitazione per sintetizzare un catalizzatore mesoporoso NiFe-Al-X usando diversi tipi di agente precipitante, come  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{NaOH}$ . I solidi ottenuti vennero testati per la reazione di metanazione e si trovò come, fra essi, il catalizzatore NiFeAl-NaOH esibiva l'attività migliore. La performance catalitica risultava strettamente correlata alla natura dell'agente precipitante utilizzato nella sintesi, poiché questo influenzava la dimensione delle particelle ottenute. Trovarono inoltre che il catalizzatore che presentava la miglior attività, risultava anche quello con le particelle più fini.

### 3.5 Disattivazione del sistema catalitico durante la metanazione della $\text{CO}_2$

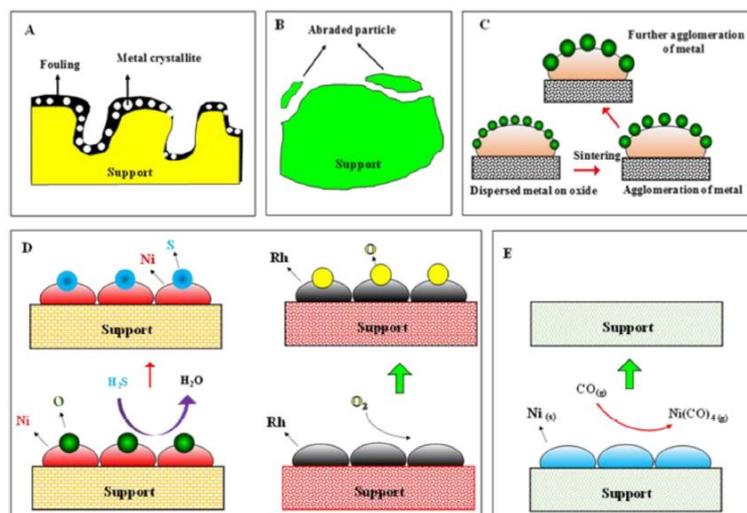
I catalizzatori utilizzati durante la metanazione della  $\text{CO}_2$  subiscono, nella maggior parte dei casi, una rapida e severa disattivazione dovuta a modificazioni chimico-fisiche, come degradazione termica del supporto, sintering e/o ossidazione della fase metallica, deposizione di particolato o formazione di coke (residuo solido della carbonizzazione di sostanze contenenti carbonio). La disattivazione può essere classificata in due grandi categorie: disattivazione fisica e disattivazione chimica. Il fouling, la degradazione meccanica e il sintering sono le principali cause di disattivazione fisica, mentre per la disattivazione chimica si parla di “avvelenamento” del catalizzatore da parte di sostanze dannose oppure quando avvengono delle reazioni non volute fra il solido e il gas reagente. [1] Nella tabella seguente sono riportate le principali tipologie di fenomeni di disattivazione.

**Tabella 3.5** Principali fenomeni di disattivazione.

FENOMENO DI DISATTIVAZIONE	CAUSE/CONSEGUENZE	FISICO O CHIMICO
<b>Chemisorbimento del prodotto</b>	Le molecole di prodotto si adsorbono sui siti attivi e sul supporto, ma se il legame risulta troppo forte non liberano il sito attivo in quanto non riescono a desorbire. Modulando la temperatura si può aiutare il desorbimento.	Chimico

<b>Mascheramento</b>	Formazione o crescita di un solido intorno al sito attivo, rendendolo inaccessibile ai reagenti.	Chimico
<b>Fouling e coking</b>	Ricoprimento della superficie catalitica da parte di materiale carbonioso o di altra natura.	Fisico
<b>Avvelenamento</b>	È un processo solitamente irreversibile che comporta un legame chimico molto forte con sostanze avvelenanti, che man mano disattivano tutti i siti attivi.	Chimico
<b>Disintegrazione del substrato</b>	Distruzione del supporto a causa di escursioni termiche o meccaniche.	Fisico
<b>Cambiamento di fase</b>	Può capitare che il supporto cambi proprietà fisiche, come il passaggio da $\gamma$ ad $\alpha$ -allumina.	Chimico
<b>Sinterizzazione</b>	Fenomeno irreversibile che determina la crescita dei cluster metallici e il conseguente crollo della dispersione e attività. È dovuto alla mobilità degli atomi, che cresce all'aumentare della temperatura.	Fisico

La disattivazione del catalizzatore dipende dalla sua struttura e dalla sua composizione, ma anche dalle condizioni operative durante l'attività catalitica, includendo parametri come la tipologia di gas reagente, la temperatura e la pressione.



**Figura 3.6** Differenti tipologie di disattivazione catalitica. Fouling (A), attrito (B), sintering (C), avvelenamento (D) e reazione vapour-solid (E). Figura tratta da [1].

La deposizione fisica di specie in fase gassosa sulla superficie attiva del catalizzatore è chiamata fouling, fenomeno responsabile del blocco dei pori e dei siti attivi dei catalizzatori, come mostrato in Fig. 3.6A. Per esempio, la decomposizione della CO<sub>2</sub> produce molecole di CO, le quali producono in sequenza carbonio solido e CO<sub>2</sub>, attraverso la reazione di Boudard (Eq. 3.1):



Questa problematica può semplicemente essere risolta aumentando il rapporto H<sub>2</sub>/CO oppure aggiungendo vapore durante la reazione di metanazione, poiché il carbonio solido può reagire con l'acqua o l'idrogeno, inibendo la disattivazione.

La degradazione meccanica, invece, è un processo di disattivazione che dipende principalmente dalla forma delle particelle del catalizzatore e dalle condizioni operative. Tipicamente questo fenomeno avviene quando i reagenti passano attraverso il reattore di metanazione, di qualsiasi tipologia esso sia (come ad esempio a letto fisso, a letto fluidizzato o slurry). In questo caso l'attrito fra le particelle produce delle polveri, le quali, oltre che essersi staccate dal catalizzatore stesso con conseguente perdita di fase attiva, possono occludere gli altri pori superficiali, come mostrato in Fig. 3.6B. La soluzione risiede nell'ottimizzazione delle condizioni di processo (riducendo il più possibile l'attrito) e soprattutto delle proprietà strutturali del catalizzatore. Per esempio, sono state sviluppate nuove tecnologie come l'incapsulamento della fase attiva in un guscio di silice porosa, in modo da non ostacolare la diffusione verso il cuore catalitico dei reagenti e dei prodotti e da ridurre gli effetti dell'impatto fra le diverse particelle. [50]

Un'altra tipologia di disattivazione molto frequente è il sintering delle particelle metalliche finemente disperse sul supporto poroso, che tendono ad accrescere per raggiungere una configurazione più stabile ad alte temperature. Questo fenomeno può portare alla perdita di area superficiale attiva del catalizzatore, causando una conseguente diminuzione dell'attività catalitica, come mostrato in Fig. 3.6C. Le alte temperature, superiori ai 500 °C, e l'esotermicità intrinseca della reazione di metanazione ne sono le cause principali.

In aggiunta, l'avvelenamento è un altro dei fenomeni di disattivazione che più si manifestano, soprattutto nei catalizzatori a base Ni. Il nichel metallico risulta molto attivo anche nei confronti delle impurità che sono solitamente presenti nei flussi di CO<sub>2</sub> da trattare, come gas post-combustione, biogas o intrinsecamente presenti nell'atmosfera. Contaminanti come catrami, composti ammoniacati o clorurati e molecole solforate possono reagire sensibilmente con i siti attivi del catalizzatore. Questo problema viene affrontato con un'ulteriore attenzione posta nella

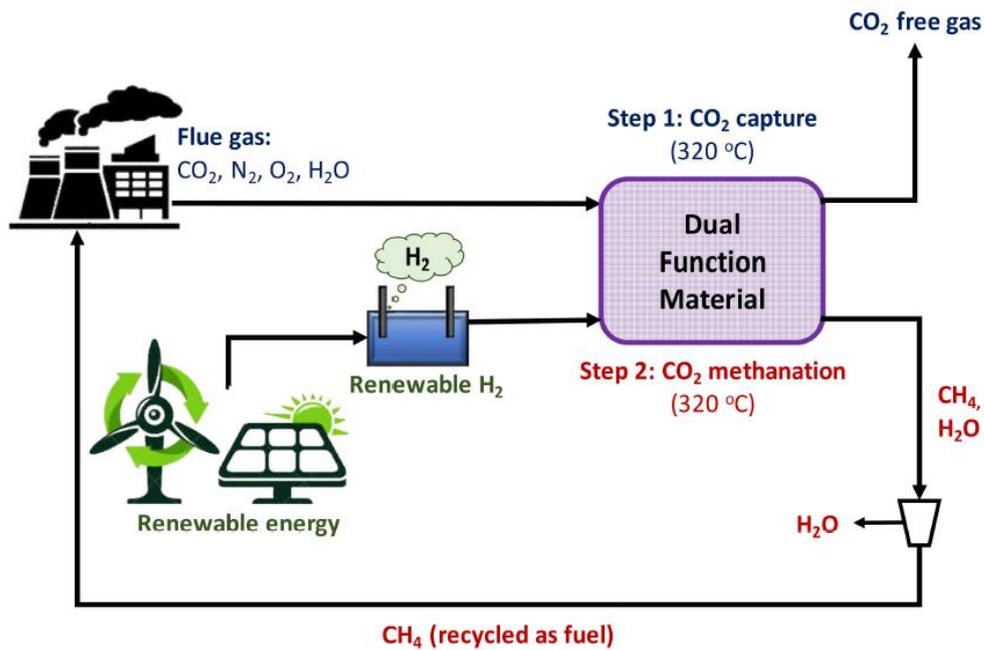
pianificazione degli impianti di metanazione, soprattutto quando si trattano effluenti molto contaminati. Per esempio, quando il flusso di CO<sub>2</sub> deriva da un impianto di produzione di biogas, risulta fondamentale il posizionamento del reattore di metanazione a valle di un sistema di desolforazione. L'acido solfidrico (H<sub>2</sub>S) può reagire molto velocemente con l'ossido di nichel (NiO), per formare acqua e solfuro di nichel (NiS), portando ad un decremento dell'attività, come mostrato in Fig. 3.6D. Attuando le giuste metodiche di pretrattamento, si può arrivare ad avere disattivazione da avvelenamento da zolfo dopo centinaia di ore operative, nel caso in cui la concentrazione di composti solforati sia dell'ordine dei ppm. [51]

In molti processi chimici, avvengono reazioni secondarie che inducono la formazione di specie inattive sulla superficie del catalizzatore con conseguente perdita di fase attiva. Per esempio, come mostrato in Fig. 3.6E, nei reattori di metanazione, il CO gassoso reagisce con il Ni solido, formando tetracarbonile di nichel (Ni(CO)<sub>4</sub>) a temperature inferiore a 230 °C. Per questo motivo, utilizzando un catalizzatore a base Ni, non bisogna eseguire la metanazione sotto i 250 °C.

#### **4. Catalizzatori bi-funzionali**

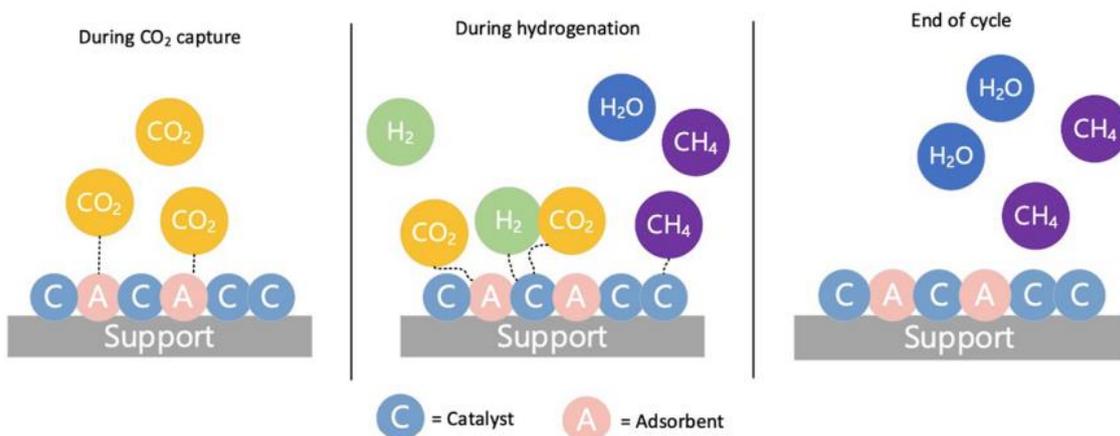
I catalizzatori bi-funzionali (DFM) sono materiali composti da una fase adsorbente e una fase attiva, sviluppati per eliminare la problematica del trasporto e stoccaggio della CO<sub>2</sub> associati ai processi CCS. Solitamente, gli ossidi metallici vengono utilizzati per la fase di adsorbimento, mentre i metalli attivi catalizzano la conversione della CO<sub>2</sub> verso il prodotto.

Questi particolari catalizzatori, riuniscono nello stesso sistema reattivo siti attivi basici e siti redox, che permettono la cattura e conversione *in situ*, attraverso un processo che viene denominato *CO<sub>2</sub> capture-reduction* (CCR). Ovviamente è richiesta una fonte di idrogeno verde per le varie fasi di riduzione della superficie catalitica e di metanazione della CO<sub>2</sub>, come mostrato in Fig. 4.1.



**Figura 4.1** Illustrazione concettuale del funzionamento di un sistema CCR tramite DFM. Figura tratta da [6].

Questi sistemi prevedono l'alimentazione sequenziale e la commutazione intermittente tra diversi flussi di gas, dipendentemente dalla fase operativa in atto. Inizialmente, i componenti del DFM vengono ridotti tramite un flusso di idrogeno e dopo di ciò, un flusso di CO<sub>2</sub> diluita viene alimentato al reattore fino alla completa saturazione della specie adsorbente. Successivamente, un componente reattivo, solitamente H<sub>2</sub>, viene alimentato in modo da convertire la CO<sub>2</sub> adsorbita e attivata in precedenza, come mostrato in Fig. 4.1. [52]



**Figura 4.2** Tipica rappresentazione del funzionamento di un DFM, durante le varie fasi operative: cattura, idrogenazione e fine del ciclo. Figura tratta da [7].

Inoltre, la tecnica CCR attraverso i DFMs permette di evitare alti consumi energetici necessari per le rigenerazioni termiche, fondamentali in altri schemi di cattura post combustione, come

per esempio nel caso dello scrubbing con ammine; permettono, inoltre, di poter sfruttare il calore delle varie reazioni esotermiche che avvengono nel sistema reattivo, in modo da ottenere un processo isoterma. Vale anche la pena ricordare come entrambe le proprietà di adsorbimento, sia chimico che fisico, influenzano la capacità catalitiche dei DMFs. Mentre il fisisorbimento è associato alla formazione di legami deboli (come le forze di van der Waals) che quindi richiedono una bassa energia di attivazione, nel chemisorbimento, la CO<sub>2</sub> subisce una vera e propria reazione chimica che coinvolge la formazione di legami covalenti con i siti attivi della fase adsorbente. I processi di fisisorbimento sono meno selettivi e, di conseguenza, può accadere che vengano adsorbite altre molecole gassose come l'azoto, fenomeno che abbassa la purezza della CO<sub>2</sub> catturata; d'altronde, anche durante il chemisorbimento si può ricadere nella formazione di legami permanenti con molecole estranee, che in questo caso portano ad un avvelenamento del sistema catalitico. Tuttavia, il chemisorbimento è il fenomeno predominante fra i due menzionati e risulta essere più selettivo. Per tale motivo, il materiale adsorbente viene sviluppato in modo da avere una maggior affinità verso la CO<sub>2</sub> rispetto alle altre molecole presenti nel flusso gassoso da trattare. [53]

Il carico in massa di adsorbente e fase attiva, il rapporto fase adsorbente/fase attiva, le temperature di adsorbimento e di reazione e la composizione dell'effluente da trattare, sono parametri estremamente importanti per il design dei catalizzatori bifunzionali e risultano essenziali soprattutto nella fase di ottimizzazione delle capacità adsorbenti, della stabilità e attività. [52]

Come pionieri nel campo DFMs, *Ferrauto et al.* [54] proposero un catalizzatore bifunzionale costituito da una fase attiva Rutenio e una fase adsorbente ossido di Calcio finemente disperse su allumina (5%Ru-10%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) per catturare e convertire *in situ* la CO<sub>2</sub>. Le conclusioni riportano come a parità di carico di Ru, l'aggiunta di CaO incrementi la resa verso il CH<sub>4</sub>. Questo dimostra come la CO<sub>2</sub> si attivi sui siti di attivazione del CaO, per poi migrare verso i siti redox del Rutenio. Anche la metodologia di sintesi risulta molto importante, in quanto a parità di composizione, i campioni nei quali il Ru viene disperso come ultima fase mostrano una maggior attività, rispetto a quelli nei quali l'impregnazione del Ru viene effettuata sulla sola Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [55]

## **PARTE SPERIMENTALE**

### **5. Piano sperimentale**

Il lavoro sperimentale svolto per la scrittura di questo progetto di tesi è stato articolato in quattro fasi distinte, le quali verranno esposte nelle varie sezioni successive dell'elaborato. Inizialmente è stata eseguita la sintesi dei vari sistemi catalitici bifunzionali (Paragrafo 5.1), seguita da una caratterizzazione chimico-fisica dei composti ottenuti (Paragrafo 5.2). Si prosegue con le misure di adsorbimento della CO<sub>2</sub> in reattore (Paragrafo 5.3) e si conclude con la parte di misura dell'attività catalitica in reattore (Paragrafo 5.4). L'intero percorso sperimentale è stato svolto presso il laboratorio BLUNOX, situato all'interno del dipartimento DISAT (Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia) del Politecnico di Torino.

#### **5.1 Preparazione dei sistemi catalitici**

In questa prima parte sperimentale, sono stati valutati i vari metodi di sintesi tradizionalmente utilizzati in questo campo della catalisi. Varie specie catalitiche sono state preparate prevalentemente attraverso la tecnica di impregnazione, particolarmente indicata per la sua rapidità e facilità di esecuzione. Inizialmente si è scelto di procedere alla preparazione di catalizzatori composti esclusivamente da una fase adsorbente ed una fase disperdente, in varie concentrazioni, in modo da limitare l'utilizzo del Rutenio in quanto nella fase riguardante i test di adsorbimento, la fase metallica attiva non è strettamente necessaria. Essa verrà depositata successivamente solo sui campioni che mostrano una buona capacità di adsorbimento. La scelta sulla fase adsorbente è ricaduta sull'ossido di Cerio, in quanto come detto in precedenza, ha ottime proprietà acido-base ed è stata diffusamente utilizzata in molti studi come materiale di supporto per atomi metallici, durante la conversione catalitica di specie gassose, sfruttando le proprietà redox di attivazione/dissociazione delle molecole di CO<sub>2</sub>. Per quanto riguarda la fase disperdente, sono stati utilizzati due diversi supporti ad alta area superficiale, ovvero l'allumina e la zeolite ZSM-5. Sono stati preparati anche tre campioni di confronto, ovvero la zeolite t.q., l'allumina t.q. e la ceria t.q., in modo da avere un metro di paragone con gli ossidi e supporti puri. La ceria utilizzata come confronto è stata prodotta sottoforma di nanoparticelle (NPs) attraverso una sintesi per precipitazione.

I vari campioni preparati sono riassunti nella tabella seguente, con il relativo carico di ceria e il nome abbreviato, per comodità di scrittura.

**Tabella 5.1** Campioni preparati per la fase di adsorbimento.

CeO <sub>2</sub> wt. %	SUPPORTO	ABBREVIAZIONE
<b>10</b>	H-ZSM5	10CEZM
<b>20</b>	H-ZSM5	20CEZM
<b>30</b>	H-ZSM5	30CEZM
<b>10</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10CEAL
<b>20</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20CEAL
<b>30</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30CEAL
-	H-ZSM5 t.q.	H-ZSM5
-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t.q.	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-	CeO <sub>2</sub> t.q.	CeO <sub>2</sub> NPs

### 5.1.1. Precursori e reagenti

Per la sintesi dei materiali sono stati utilizzati precursori, sottoforma di nitrati, delle varie fasi. Per quanto riguarda la ceria, il reagente di riferimento è il *Cerio(III) nitrato esaidrato* ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), con purezza 99%, prodotto da Sigma Aldrich; per la zeolite ZSM-5 è stato utilizzato l' *NH<sub>4</sub>-ZSM-5, 23:1 SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, prodotto da Alfa Aesar; mentre l'Allumina è stata reperita già nella forma di ossido (1/8"), sempre fornita da Alfa Aesar. Per la sintesi delle nanoparticelle di ceria è stato adoperato come precursore il *Cerio(III) nitrato esaidrato* ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), con purezza 99.5%, prodotto da Alfa Aesar, mentre come agente precipitante l'idrossido di sodio *NaOH anidro*, con purezza > 97%, prodotto da Sigma-Aldrich. Per il Rutenio, il precursore utilizzato è una soluzione di *nitrosyl nitrato di Rutenio (III)*  $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y, x + y = 3$ , con contenuto di metallo pari a 1.5%, prodotto da Sigma Aldrich. Per la preparazione delle soluzioni è stata impiegata acqua Milli-Q (18.2 MΩ cm<sup>-1</sup>).

### 5.1.2. Sintesi dei materiali.

Per la sintesi dei vari X-CEZM e X-CEAL è stato seguito un metodo di impregnazione a umido (WI), in accordo con la letteratura [56] [57]. Per la preparazione dei campioni X-CEZM, una soluzione acquosa di nitrato di Cerio (100 ml), con varie concentrazioni, è stata impregnata sulla zeolite ZSM-5. Prima dell'impregnazione, la zeolite ha subito un processo di calcinazione a 550 °C in aria per 5 h, in modo da ottenerne la forma protonata. Quindi viene sospesa nella soluzione di nitrato di Cerio, sotto costante agitazione, e mantenuta a circa 100 °C fino alla completa evaporazione del solvente. Dopo di ciò, i campioni vengono asciugati in stufa a

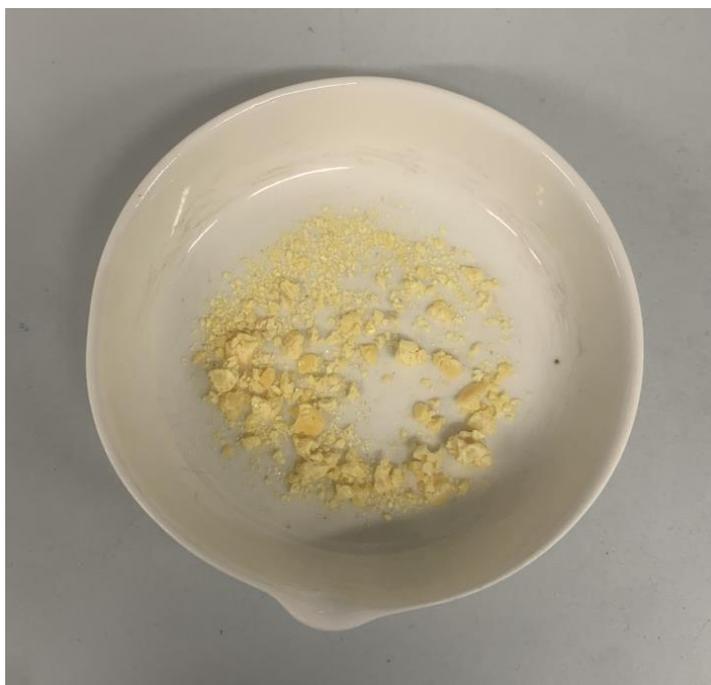
60 °C, per poi subire il processo di calcinazione in aria a 500 °C per 3 h, con rampa di temperatura pari a 2 °C/min. La stessa procedura è stata seguita per la sintesi dei catalizzatori X-CEAL. Il rapporto stechiometrico fra i reagenti è stato calcolato in modo da ottenere la concentrazione nominale di CeO<sub>2</sub> voluta, pari al 10, 20 e 30 % per entrambi i supporti.



**Figura 10.1** 30CEZM e 30CEAL dopo la sintesi tramite impregnazione.

Per quanto riguarda la sintesi dei materiali di confronto, l'allumina viene utilizzata senza nessun pretrattamento particolare (esclusivamente macinazione per ottenere una polvere fine), in quanto già sottoforma di ossido; la zeolite viene utilizzata dopo il trattamento di calcinazione effettuato per ottenerne la forma protonata. La ceria necessita di un particolare processo di sintesi per precipitazione, in modo da ottenere delle nanoparticelle. Come riportato in letteratura [58], una soluzione (0.1 M) di nitrato di Cerio esaidrato e una soluzione (0.3 M) di idrossido di sodio sono state preparate diluendo questi composti in 150 ml di acqua Milli-Q in due becker separati. Attraverso l'utilizzo di una buretta, l'idrossido di sodio viene fatto cadere goccia a goccia all'interno del becker contenente l'altra soluzione, posta in continua agitazione. Alla fine del processo, si procede con un *aging* di circa 20 minuti, durante i quali la soluzione viene mantenuta in agitazione. Seguono ripetuti passaggi di lavaggio con acqua, per neutralizzare la soluzione, e centrifugazione (5000 rpm) per separare il precipitato dal surnatante. Dopo ciò, il

precipitato viene posto in stufa a 60 °C per un completo essiccamento e infine in forno per calcinazione in aria a 500 °C per 3 h, con rampa di temperatura pari a 2 °C/min.



**Figura 5.2** Nanoparticelle di ceria dopo essiccazione in stufa a 60 °C *overnight*.

## **5.2 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori ottenuti.**

In questa sezione sono introdotti e descritti i principi teorici, la metodologia e la strumentazione adoperata nella fase di caratterizzazione chimico-fisica dei campioni sintetizzati. Sono state prevalentemente effettuate misure di PXRD, XPS e FESEM-EDX, isoterme di assorbimento/desorbimento di azoto e test in temperatura programmata, nello specifico CO<sub>2</sub>-TPD e H<sub>2</sub>-TPR.

### **5.2.1. Diffrazione di raggi X per polveri (PXRD).**

La diffrazione a raggi X è una tecnica analitica versatile e non distruttiva utilizzata per la determinazione sia qualitativa, sia quantitativa delle fasi cristalline presenti nei campioni solidi e nelle polveri. Questa tecnica, inoltre, permette lo studio strutturale-cristallografico del campione, attraverso la rielaborazione dei risultati effettuata da particolari software di calcolo. In questo modo è possibile determinare forma, dimensioni e caratteristiche della cella elementare che caratterizza la struttura, nonché la microstruttura delle fasi cristalline presenti. Le radiazioni elettromagnetiche utilizzate, infatti, sono caratterizzate da una lunghezza d'onda

comparabile con la distanza interatomica, e, penetrando in profondità nel solido per effetto del loro basso coefficiente di assorbimento, generano fenomeni di diffrazione che permettono di ottenere informazioni sulle posizioni atomiche e sulla loro natura. È possibile risalire a queste informazioni in quanto, quando un atomo viene colpito da una radiazione X inizia ad oscillare e di conseguenza, l'atomo stesso si comporta da "sorgente" di un'onda sferica con intensità proporzionale al numero dei suoi elettroni. Le onde diffuse provocano un'interferenza, costruttiva o distruttiva e sono all'origine del fenomeno della diffrazione. Il principio di funzionamento di un diffrattometro a raggi X è basato sulla riflessione o diffrazione di Bragg, ovvero la diffrazione provocata da un cristallo risulta selettiva in base alle distanze interatomiche fra i piani cristallini. Se la differenza di cammino ottico tra raggio incidente e riflesso è un multiplo intero della loro lunghezza d'onda, si ha un'interferenza costruttiva, visualizzabile come massimo in un pattern di diffrazione, secondo la legge di Bragg, Eq. 5.1, Fig. 5.3:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 5.1})$$

dove  $n$  indica il multiplo intero positivo,  $\lambda$  la lunghezza d'onda della radiazione incidente (in questo caso, compresa fra 0 e 2 Å),  $d$  la distanza interplanare e  $\theta$  l'angolo incidente. Avendo nota la lunghezza d'onda, al variare dell'angolo  $\theta$  si può ricavare la distanza tra i piani reticolari perpendicolari alla data orientazione. Si ottiene in questo modo un diffrattogramma, costituito da una serie di picchi o riflessi aventi diverse intensità, al variare delle posizioni angolari, relative alle varie fasi presenti nel campione indagato. In un materiale in cui sono presenti diverse fasi cristalline, infatti, il diffrattogramma risulta formato dall'insieme dei singoli patterns associati ad ogni fase cristallina. Ognuna di esse è associata ad una determinata serie di picchi "di Bragg", che ne permette il riconoscimento mediante il confronto con schede di riferimento standard, contenute all'interno di banche dati.

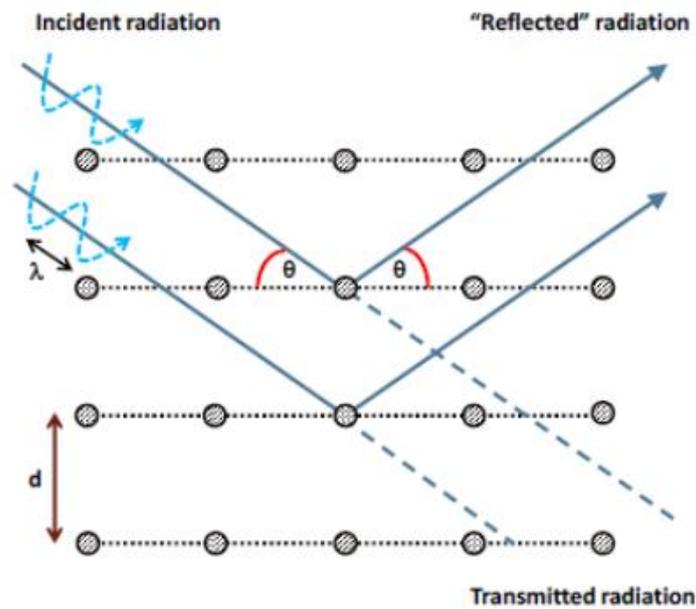


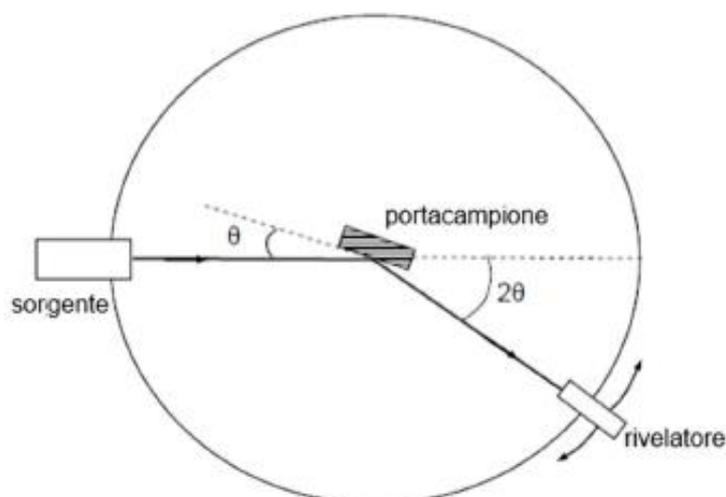
Figura 5.3 Visualizzazione della legge di Bragg.

Le informazioni ottenute sono prevalentemente qualitative, ma all'occorrenza possono diventare anche quantitative attraverso la relazione di Debye-Scherrer (Eq. 5.2):

$$D = \frac{K \lambda}{b \cos \theta} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

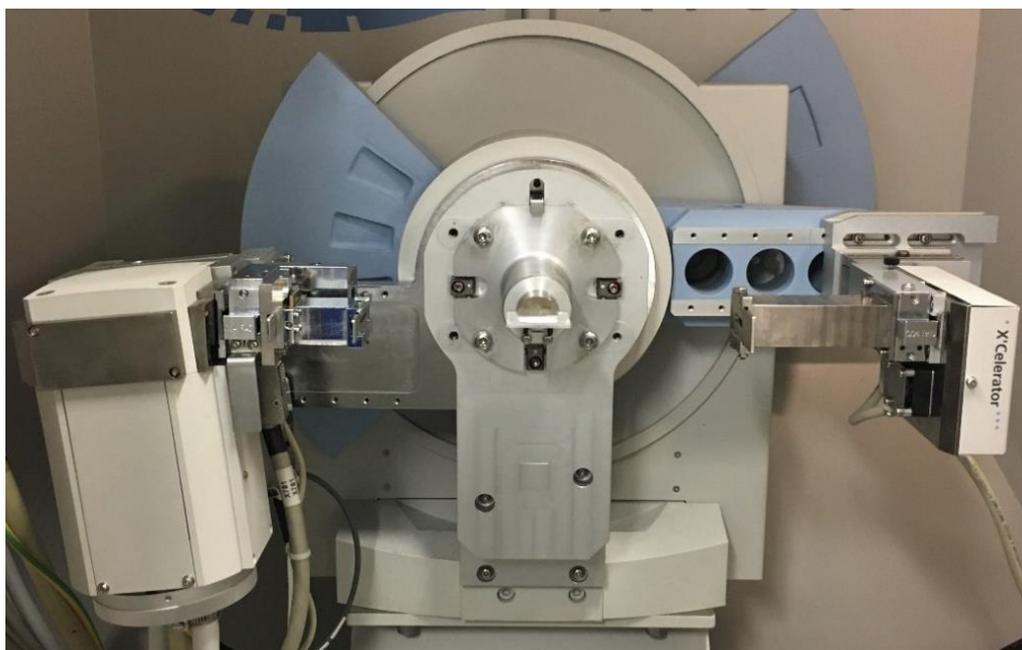
dove  $K$  è una costante e  $b$  è l'ampiezza del picco a metà altezza. Attraverso questa equazione, è possibile risalire alla dimensione dei cristalli, in quanto risulta inversamente proporzionale all'ampiezza del picco a metà altezza.

Un tradizionale diffrattometro a raggi X (Fig. 5.4) è composto da tre parti: una sorgente di radiazioni, un porta campioni e un rivelatore. Sorgente e rivelatore ruotano attorno al campione che rimane fisso, con lo scopo di far variare l'angolo di incidenza della radiazione elettromagnetica e di intercettare il raggio X rifratto con un angolo doppio rispetto a quello incidente.



**Figura 5.4** Schema di un diffrattometro a raggi X.

Le misure di diffrazione (PXRD) effettuate in questo lavoro di Tesi sono state effettuate tramite il diffrattometro *XPert PANalytical* (radiazione  $Cu K\alpha$ ), Fig. 5.5, equipaggiato con un rivelatore *PiX*. I campioni, sottoforma di polveri, sono raccolti su di un portacampioni piatto *zero background*. Le analisi sono state effettuate nel range di angoli  $2\theta$  compreso fra 10 e 80 (voltage 40 kV, corrente 40 mA). L'elaborazione dei dati è stata svolta tramite il software *HighScore Plus*®, in modo da individuare le fasi contenute nei campioni.



**Figura 5.5** Strumento *XPert PANalytical*.

### 5.2.2. Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto (BET).

Attraverso la misura della quantità di gas che si fisorbe sul campione in analisi, è possibile andare a determinarne l'area superficiale specifica (SSA) e anche classificarne la tipologia di porosità. Vengono introdotte nel sistema da analizzare delle molecole di gas sonda che subito diffondono sulla superficie adsorbente, per poi diffondere verso i pori accessibili, saturandoli, formando un monolayer. Il volume di gas adsorbito dipende strettamente da quattro diversi parametri operativi: peso del campione, temperatura, interazione tra adsorbente e adsorbato e pressione parziale del gas. La prova però, viene eseguita in modo da mantenere costanti i primi tre parametri, in quanto viene effettuata in isoterma e senza modificare la quantità e tipologia di campione; di conseguenza la quantità di gas adsorbita sarà funzione esclusivamente della pressione parziale del gas. Vi sono diversi gas che si possono utilizzare durante queste misure ( $\text{CO}_2$  e Ar), ma solitamente viene utilizzato  $\text{N}_2$  alla sua temperatura di ebollizione ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ). Durante una misura quindi, vengono inviate sul campione quantità sempre maggiori di azoto, monitorandone la differenza di volume fra ingresso e uscita, costruendo di conseguenza delle isoterme di adsorbimento/desorbimento. In base alla forma delle isoterme e alla presenza di loop di isteresi, si può andare a definire la tipologia di porosità del campione analizzato, come mostrato in Fig. 5.5.

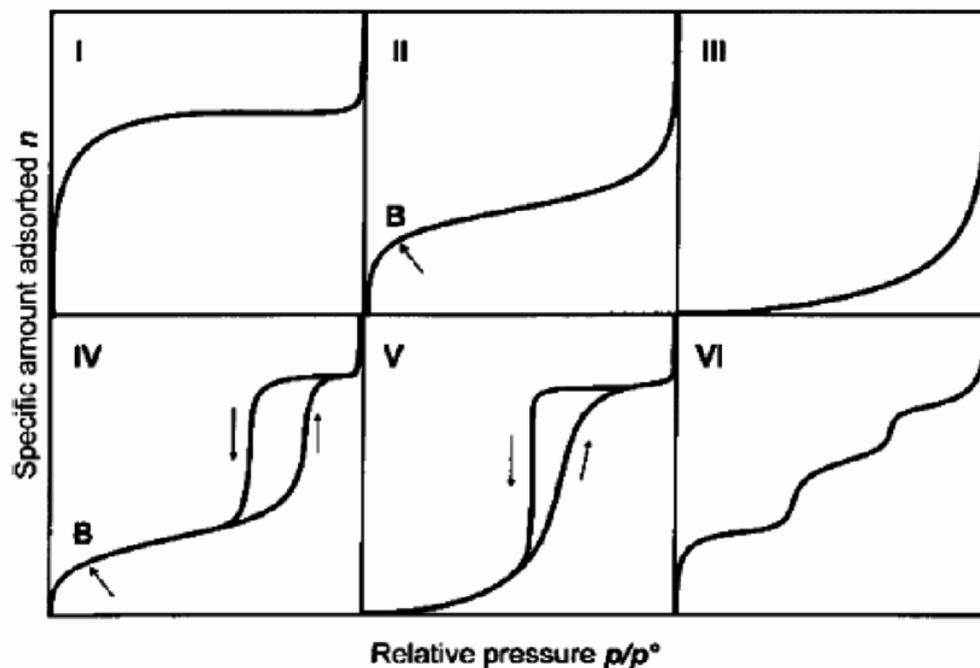


Figura 5.6 Rappresentazione delle varie tipologie di isoterme di adsorbimento di gas. [S2]

L'isoterma di tipo I è rappresentativa di solidi microporosi (isoterma di Langmuir), ovvero solidi con pori con dimensione inferiore a 2 nm. Infatti, in questo caso la formazione di multilayer di gas non è possibile a causa della ridotta dimensione dei pori che non permette la sovrapposizione di due o più molecole di N<sub>2</sub>. Analizzando la curva a basse pressioni parziali, si nota un andamento quasi verticale, a dimostrazione della presenza di micropori; a valori più elevati di pressione parziale, si raggiunge un plateau, che indica il completamento del monolayer.

Nel caso in cui vengano analizzati campioni mesoporosi (pori di dimensioni nel range 2-50 nm) oppure macroporosi (pori con dimensioni maggiori di 50 nm), vengono riscontrate isoterme di tipo IV e II, rispettivamente. In entrambi i casi, si raggiunge la completa formazione del monolayer in prossimità del flesso di cambio concavità della curva. Oltre quel punto si ha la formazione di multilayer, il quale aumenta proporzionalmente all'aumentare della pressione parziale. Ciò che discrimina fra meso e macroporosi è la presenza di un loop di isteresi, ovvero un diverso percorso seguito fra le fasi di adsorbimento e il successivo desorbimento. La causa principale è la condensazione capillare che avviene all'interno dei pori, che rende difficoltoso il desorbimento. La forma e la larghezza del ciclo di isteresi, fornisce informazioni sulla forma e la dimensione dei pori.

Per estrarre il valore dell'area superficiale specifica (espressa come m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>) è necessario conoscere il volume V<sub>m</sub> di gas adsorbito utile alla formazione del monolayer sulla superficie del catalizzatore. Conoscendo poi l'area occupata da una singola molecola di adsorbato, si può risalire al valore di SSA. Esistono diversi modi di valutare V<sub>m</sub>: lo si potrebbe semplicemente approssimare al valore assunto in prossimità del flesso, come precedentemente detto, ma risulta sicuramente più preciso adottare un modello matematico che tenga conto anche della formazione di multilayer. Tradizionalmente, il modello maggiormente utilizzato è conosciuto come modello BET, dal nome dei tre ricercatori che lo hanno sviluppato, ovvero Brunauer-Emmett-Teller (1938):

$$V = V_m \frac{c\left(\frac{p}{p^0}\right)}{\left[1 - \left(\frac{p}{p^0}\right)\right] \left[1 + (C-1)\left(\frac{p}{p^0}\right)\right]} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

in cui  $V$  rappresenta la quantità di gas adsorbita,  $p$  la pressione parziale del gas,  $p^0$  la tensione di vapore del gas alla temperatura alla quale è stata effettuata l'analisi e  $C$  è una costante relativa al calore di adsorbimento. Questo modello è comunque un'approssimazione, in quanto valido solo sulla base di tre assunzioni: le molecole gassose si fisisorbono sulla superficie del solido

in una serie infinita di layer, non interagenti fra loro e su ognuno dei quali è applicabile la teoria di Langmuir.  $V_m$  è ricavabile attraverso la linearizzazione dell'Eq. 5.3, eseguendo poi un'interpolazione dei dati sperimentali. Una volta ottenuto  $V_m$ , sfruttando la legge dei gas perfetti si ricava il numero di molecole di  $N_2$  adsorbite e sapendo che ognuna di esse occupa un'area pari a  $16.2 \text{ \AA}^2$ , si calcola l'area superficiale. Infine, dividendo per la massa del campione analizzato, si ottiene l'area superficiale specifica.

Le misure di adsorbimento/desorbimento di azoto a 77 K effettuate in questo lavoro di Tesi sono state effettuate utilizzando lo strumento *ASAP TRISTAR 3020*, in Fig.5.6. Prima dell'analisi, tutti i campioni hanno subito un pretrattamento a 200 °C per 2 h in flusso di azoto, per eliminare eventuali eventuali impurità gassose. Questo passaggio è stato effettuato in una stazione di pretrattamento dedicata, *Micromeritics FlowPrep 060*. Il numero di punti ottenuti per campione è pari a 50.



**Figura 5.7** Strumentazione *ASAP TRISTAR 3020* e *Micromeritics FlowPrep 060*.

### 5.2.3 Misure di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X, chiamata anche XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), è una tecnica di caratterizzazione dei primi strati atomici della superficie di un solido (alcuni nanometri), utilizzata per andare a determinarne la composizione chimica ed elementare nei punti analizzati. Il fascio di raggi X impiegato è monocromatico in quanto è importante che il campione venga irraggiato da una radiazione caratterizzata da un'energia ben definita. Esso viene prodotto nel cosiddetto “tubo a raggi X” costituito da un corpo centrale, o anodo, la cui estremità è ricoperta da uno strato di alluminio e da uno di magnesio. I filamenti metallici sono percorsi da corrente ed emettono un fascio elettronico grazie all'effetto termoionico. Gli elettroni collidono sull'anodo e producono fotoni, grazie ad una differenza di potenziale. Sia il tubo a raggi X, che il porta campioni sono posti in una camera di lavoro tenuta sotto un vuoto molto spinto (UHV).

Quando gli elettroni degli atomi più esterni vengono colpiti dalla radiazione incidente, si verifica l'espulsione di fotoelettroni dagli orbitali atomici. L'energia cinetica di quest'ultimi è strettamente correlata alla loro energia di legame secondo la seguente relazione, Eq. 5.4:

$$K = h \cdot \nu - E_b - \Phi \quad (\text{Eq. 5.4})$$

nella quale  $K$  rappresenta l'energia cinetica dell'elettrone espulso,  $h$  la costante di Planck,  $\nu$  la frequenza dei raggi X,  $E_b$  l'energia di legame e  $\Phi$  un fattore di correzione relativo allo strumento utilizzato. Il primo termine “ $h \cdot \nu$ ” rappresenta l'energia posseduta dai raggi incidenti sul campione e, volendo determinare  $E_b$ , è necessario sia un termine costante.

Quindi, dopo aver misurato l'energia cinetica degli elettroni espulsi, attraverso l'Eq. 5.4 è possibile determinare l'energia di legame precedentemente posseduta da questi elettroni con i loro atomi, la quale dipende da tre fattori distinti: l'elemento presente, il suo stato di ossidazione e l'intorno chimico.

I risultati ottenuti vengono riportati in uno spettro, nel quale è rappresentata l'intensità degli elettroni rilevati in funzione della loro energia di legame. Si ottengono quindi una serie di informazioni qualitative, come la tipologia di elementi presenti sulla superficie e il loro numero di ossidazione, semplicemente osservando i picchi presenti nello spettro e confrontandoli con i valori di  $E_b$  di riferimento in letteratura.

I catalizzatori oggetto di questa tesi sono stati sottoposti a spettroscopia fotoelettronica a raggi X utilizzando un'apparecchiatura *XPS PHI 5000 Versa Probe*, in Fig. 5.8, con energia di “Band-

pass” di 187.5 eV, angolo di incidenza di 45 ° e diametro dello spot dei raggi X di 100 µm. I valori ottenuti dall’analisi, sono stati shiftati rispetto al valore standard del picco dell’elettrone presente nell’orbitale 1 s del carbonio (284,8 eV) e sono stati elaborati tramite il software CasaXPS®.

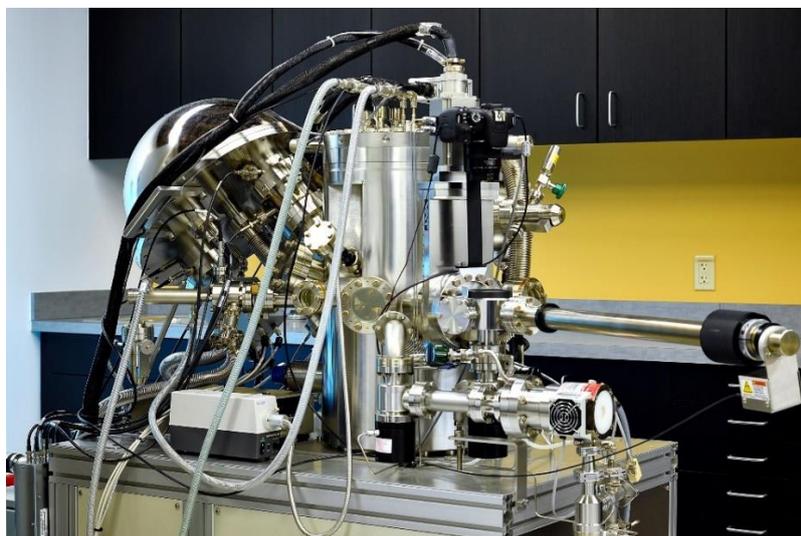


Figura 5.8 Strumentazione XPS PHI 5000 Versa Probe.

#### 5.2.4 Test in temperatura programmata (H<sub>2</sub>-TPR).

La riduzione in temperatura programmata (*Temperature-Programmed Reduction*, TPR) è una diffusissima tecnica di caratterizzazione utilizzata per molti catalizzatori o in generale per solidi riducibili. In una tipica analisi di questo tipo, il campione riducibile (o un suo precursore) viene esposto ad un flusso composto da una miscela di un gas riducente assieme a un inerte e nel mentre, la temperatura viene incrementata attraverso una rampa definita. Mantenendo monitorata la composizione del flusso gassoso uscente dal reattore, si valuta l’avanzamento della riduzione del campione. Valutando la quantità totale di agente riducente consumato, si può risalire al grado di riduzione e di conseguenza allo stato di ossidazione medio del solido in esame. In Fig. 5.9 è riportato lo schema di un classico impianto TPR, che può essere adattato anche allo svolgimento di prove TPD, ovvero prove di desorbimento in temperatura programmata. Lo strumento è composto da un reattore in quarzo (R) nel quale viene introdotto il campione; il forno (F) dotato di termocoppia, regolato in modo da poter seguire precisamente la rampa di temperatura preimpostata; un *massflow* per il dosaggio dei gas, in modo da ottenere la giusta miscela riducente; una trappola (T) posizionata prima del rivelatore (K), in modo da non danneggiarlo con l’acqua prodotta dalla riduzione ed infine un registratore (XY) utile all’operatore per la visualizzazione dei dati, in funzione della temperatura o del tempo. Il

rilevatore solitamente è costituito da un TCD che è in grado di captare le differenze di conducibilità termica fra una miscela di gas ed un altro flusso gassoso costituito da un solo gas di riferimento (*carrier*). Quest'ultimo va scelto opportunamente in modo che presenti differenze significative di conducibilità termica con gli altri componenti del flusso. Solitamente, viene utilizzata una miscela diluita di H<sub>2</sub> (5%) in Ar oppure N<sub>2</sub>. In un tipico grafico ottenuto da un'analisi TPR, viene riportata l'intensità del segnale TCD, in funzione della temperatura e si ottengono uno o più picchi, dovuti al consumo di idrogeno, a particolari valori di temperatura caratteristici delle specie che si riducono.

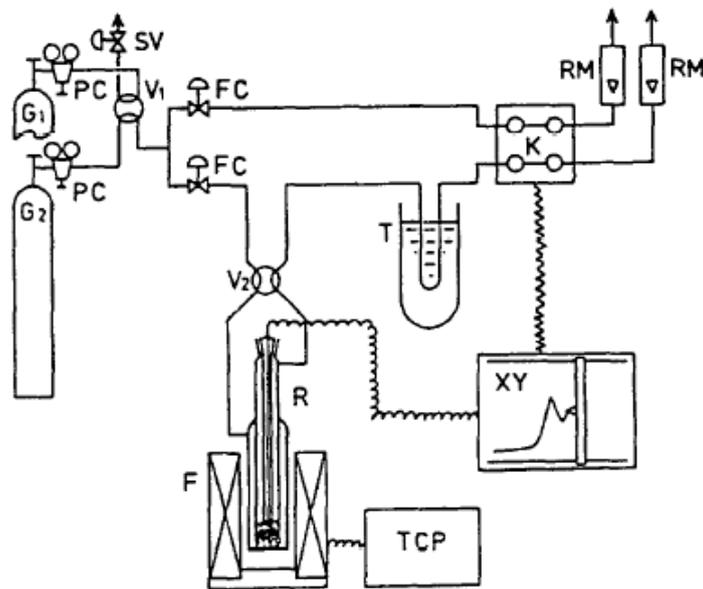


Figura 5.9 Schema impianto TPR e TPD.

Le analisi H<sub>2</sub>-TPR riportate in questo lavoro di Tesi, sono state effettuate in una apparecchiatura *Thermo Scientific 1100 TPDRO*, dotata di rivelatore TCD, come rappresentato in Fig. 5.10.



**Figura 5.10** Apparecchiatura *Thermo Scientific 1100 TPDRO*.

Il catalizzatore sottoforma di polvere, precedentemente calcinato, viene inserito all'interno del reattore tubolare e bloccato fra due strati di lana di quarzo, in quantità prossima a 50 mg. La prima fase dell'analisi consiste in un pretrattamento ossidativo attraverso un flusso di O<sub>2</sub>, con rampa di temperatura pari a 10 °C/min fino ad un setpoint fissato a 550 °C. Dopo 50 min a 550 °C, il reattore viene raffreddato in flusso di N<sub>2</sub> fino a temperatura ambiente. Segue la fase di riduzione, nella quale viene usato un flusso di 20 mL/min di H<sub>2</sub> in Ar (5%), seguendo una rampa di 10 °C/min da temperatura ambiente fino a 900 °C.

#### **5.2.4 Test in temperatura programmata (CO<sub>2</sub>-TPD).**

Le misure di desorbimento in temperatura programmata (*Temperature-Programmed Desorption*, TPD) vengono utilizzate per valutare i fenomeni che avvengono sulla superficie di un materiale solido al variare della temperatura, che viene fatta variare linearmente in modo controllato. Questa tecnica è comunemente impiegata per studiare i legami che le molecole adsorbite formano con la superficie del campione. All'aumentare dell'intensità di questi legami, aumenterà anche la temperatura alla quale si vedrà il picco di desorbimento. Ciò si verifica in quanto più un legame è forte, più richiederà energia per essere liso.

Risulta una potente tecnica di analisi, che permette la valutazione dei siti attivi sulla superficie di un catalizzatore (determinandone la forza acida/basicità) e, inoltre, consente di capire i vari meccanismi di reazione (adsorbimento, reazione catalitica superficiale e desorbimento). È

possibile la compresenza di diverse tipologie di siti attivi, che comporteranno diversi tipi di adsorbimento: il grafico risultante presenterà diversi picchi, uno per ogni tipo di adsorbimento. Tuttavia, la presenza di picchi multipli non indica sempre una eterogeneità dei siti attivi, ma è possibile che vengano a formarsi a seguito di interazioni laterali fra le molecole adsorbite.

In una tipica analisi TPD, una piccola quantità di campione viene inserita all'interno di un reattore in quarzo, dopo di che viene mandato un flusso contenente la molecola da adsorbire, fino a completa saturazione. Segue la parte di desorbimento, durante la quale il reattore viene alimentato da un flusso inerte e scaldato seguendo una programmata di temperatura. A valle dello strumento è posizionato un analizzatore (solitamente un TCD), in modo da valutare le variazioni della composizione del flusso gassoso.

Le analisi CO<sub>2</sub>-TPD riportate in questo lavoro di Tesi, sono state effettuate attraverso due diverse strumentazioni: nella medesima apparecchiatura utilizzata per le analisi H<sub>2</sub>-TPR, *Thermo Scientific 1100 TPDRO* (utilizzando come gas sonda la CO<sub>2</sub>, essendo l'adsorbimento di questa molecola uno dei fattori critici di questo studio) e anche attraverso il setup reattoristico utilizzato per i successivi test di metanazione.

Per quanto riguarda il *Thermo Scientific 1100 TPDRO*, una quantità pari a 100 mg di catalizzatore è stata inserita nel reattore utilizzato per l'analisi, fra due strati di lana di quarzo. Inizialmente, si procede con il pretrattamento del campione, portato a 550 °C per 2 h in flusso di He. Segue la fase di adsorbimento, nella quale viene flussata CO<sub>2</sub> pura, con una portata di 30 ml/min a temperatura ambiente, per 30 min. Alla fine di questa fase, si effettua una purga con He (30 min a 50 °C) con lo scopo di eliminare la CO<sub>2</sub> fissoorbita sul solido. Infine si esegue il desorbimento, riscaldando il campione in analisi fino a 600 °C, seguendo una rampa di temperatura pari a 10 °C/min, sempre sotto costante flusso di He.

I test CO<sub>2</sub>-TPD in reattore sono stati effettuati per caratterizzare, in modo quantitativo, i catalizzatori impregnati con il Ru nelle medesime condizioni operative mantenute durante le prove di attività. Una quantità pari a 0.4 g di campione sono posti all'interno del reattore a "U" in quarzo e pretrattati a 500 °C in flusso di N<sub>2</sub> per 2h. Si procede quindi con la riduzione della fase attiva in flusso di H<sub>2</sub> (5% in N<sub>2</sub>) e successivamente la fase di adsorbimento della CO<sub>2</sub> (8% in N<sub>2</sub>). Infine si procede con una rampa di temperatura pari a 10 °C/min, da temperatura ambiente fino a 900 °C, mantenendo monitorato il desorbimento della CO<sub>2</sub>.

### 5.3 Test di adsorbimento/desorbimento della CO<sub>2</sub>.

In questa prima fase sperimentale sono state effettuate diverse prove di adsorbimento/desorbimento (ADS/DES) in reattore, con il fine di andare a determinare la miglior combinazione fase adsorbente e fase disperdente, fra i vari campioni sintetizzati. Come detto in precedenza, inizialmente non è stato utilizzato il metallo attivo.

Le misure di ADS e DES sono state performatte attraverso l'uso del seguente setup sperimentale: un reattore con un letto fisso di fase adsorbente, un sistema di massflow per regolare le portate dei gas di bombola, un forno e un analizzatore di gas (FTIR Gas Analyzer). In questo sistema, il materiale adsorbente è stato posto in un reattore a "U" in quarzo, depositato su di un letto poroso fisso, come mostrato in Fig. 5.11.



**Figura 5.11** Particolare della fase adsorbente caricata nel reattore ad "U".

Il reattore, posizionato all'interno del forno *Tube Furnace Lenton*® (LTF) (Fig. 5.12), viene collegato all'inlet dei gas attraverso un tubo in acciaio Inox, con diametro esterno pari a 1/6".



**Figura 5.12** Reattore collegato al forno LTF.

Per la determinazione della quantità di gas in uscita, è stato impiegato l'analizzatore *HARTMANN & BRAUN*® *Advance Optima*, il quale quantifica la frazione in volume di  $\text{CO}_2$ , espressa come % v/v, nel gas in uscita ogni 10 secondi. Una termocoppia di tipo K mantiene monitorata la temperatura durante la prova, mentre il flusso di gas in ingresso viene mantenuto costante tramite il controllore *Bronkhorst*®.

I test di ADS sono stati condotti con una miscela all' 8% di  $\text{CO}_2$  in  $\text{N}_2$  (sulla base della composizione del gas) a tre diverse temperature (150, 200 e 250 °C) in modo da valutare anche l'effetto di questa variabile operativa sul processo. Prima dell'inizio della prova, 300 mg di catalizzatore sono stati frantumati e successivamente pellettizzati con una dimensione compresa fra 250 e 500  $\mu\text{m}$ , impiegando mortaio e setacci. Una volta caricato il reattore, si procede con la fase di pretrattamento a 400 °C per 2 h in flusso di  $\text{N}_2$ , seguendo una rampa di riscaldamento di 5 °C/min. Esaurito il tempo di pretrattamento, segue una fase di raffreddamento fino alla temperatura della prova. Il flusso totale della miscela gassosa è stato fissato a 40 ml/min.

Dopo aver ottenuto la giusta composizione della miscela  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (essendo la  $\text{CO}_2$  proveniente da una bombola al 20 % in  $\text{N}_2$ , necessita una diluizione), si procede con la fase di ADS vera e

propria. Il flusso gassoso è inviato al reattore (cambiando la condizione di by-pass che viene mantenuta durante la preparazione della miscela) e si nota il quasi immediato adsorbimento della CO<sub>2</sub>. La durata di questa fase risulta leggermente variabile, in quanto una volta osservato il picco di adsorbimento, si attende inizialmente che la frazione volumica di CO<sub>2</sub> nel gas in uscita coincida con quella in ingresso, poi successivamente si mantiene in saturazione il reattore per un periodo di 30 min.

Risulta necessario sottolineare una problematica di questa fase: nel momento in cui si inizia a fluxare la miscela al reattore per l'ADS, l'analizzatore vedrà per prima cosa una certa quantità di N<sub>2</sub> puro. Questo accade in quanto, nella fase di diluizione, il reattore a "U" viene isolato dai gas e di conseguenza rimane in atmosfera di N<sub>2</sub>. Questo "tappo" di N<sub>2</sub>, una volta tolto il by-pass, arriverà all'analizzatore. Per tener conto di quanto detto, sono state effettuate delle prove di "bianco", utilizzando il solo reattore senza catalizzatore, per quantificare e successivamente sottrarre ai risultati di ADS questo ritardo.

In ogni esperimento eseguito, la quantità adsorbita di CO<sub>2</sub> viene calcolata usando le seguenti equazioni:

$$V_{CO_2adsorbed} = \int_{t_0+\Delta t}^{t_f} \left(1 - \frac{C_{CO_2out}}{C_0}\right) d(Q_{out}t) \quad (\text{Eq. 5.5})$$

$$Q_{out} = Q_{in} \frac{1 - y_{CO_2}}{1 - y_{CO_2} \frac{C_{CO_2out}}{C_0}} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

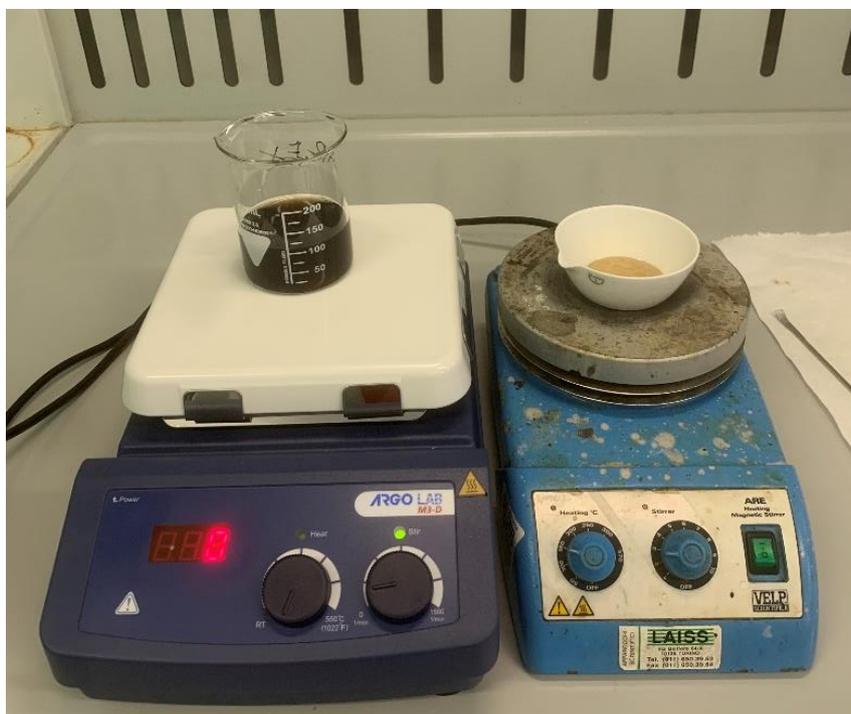
$$n_{CO_2out(t)} = \frac{y_{CO_2}PV}{RT} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

nelle quali  $C_{CO_2out}$  rappresenta la concentrazione volumetrica di CO<sub>2</sub> registrata dall'analizzatore,  $Q_{out} \left(\frac{m^3}{s}\right)$  è la portata volumetrica inviata al reattore,  $y_{CO_2}$  è la frazione molare di CO<sub>2</sub> all'ingresso,  $C_0$  rappresenta la concentrazione iniziale di CO<sub>2</sub> e  $\Delta t$  (s) corrisponde al tempo utile di adsorbimento. Inoltre, viene determinata la capacità di adsorbimento del materiale rispetto al peso del catalizzatore stesso come segue:

$$\alpha_{material} = \frac{n_{CO_2adsorbed}}{m_{sorbent}} \quad (\text{Eq. 5.8})$$

## 5.4 Test di attività.

Nell'ultima fase sperimentale si è valutata l'attività catalitica nel processo di metanazione. I due campioni selezionati come ottimali, per quanto riguarda l'adsorbimento della  $\text{CO}_2$ , sono stati impregnati con il rutenio, secondo quanto riportato in letteratura [59]. Si è eseguita una sintesi per impregnazione dry, durante la quale 100 ml di una soluzione di  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{y,x+y=3}$  sono stati depositati, goccia a goccia, su 1 g dei campioni selezionati (Fig. 5.13). La molarità della soluzione è stata calcolata in modo da depositare il 2% w/w di Rutenio sulla fase adsorbente. Tutti i campioni sono stati essiccati in stufa a  $60^\circ\text{C}$  e successivamente calcinati a  $500^\circ\text{C}$  per 3h.



**Figura 5.13** Impregnazione campione 30CEAL con soluzione  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{y,x+y=3}$ .

Le misure di attività sono state effettuate attraverso il seguente setup sperimentale, schematizzato in figura 5.14: un reattore con un letto fisso di materiale catalitico (lo stesso utilizzato durante i test di ADS/DES), un massflow per regolare le portate dei gas di bombola, un forno e due diversi analizzatori di gas (TCD). Il reattore a “U” in quarzo viene posto all'interno della fornace (Fig. 5.15) e collegato all'inlet dei gas attraverso un tubo in acciaio Inox, con diametro esterno pari a 1/6”.

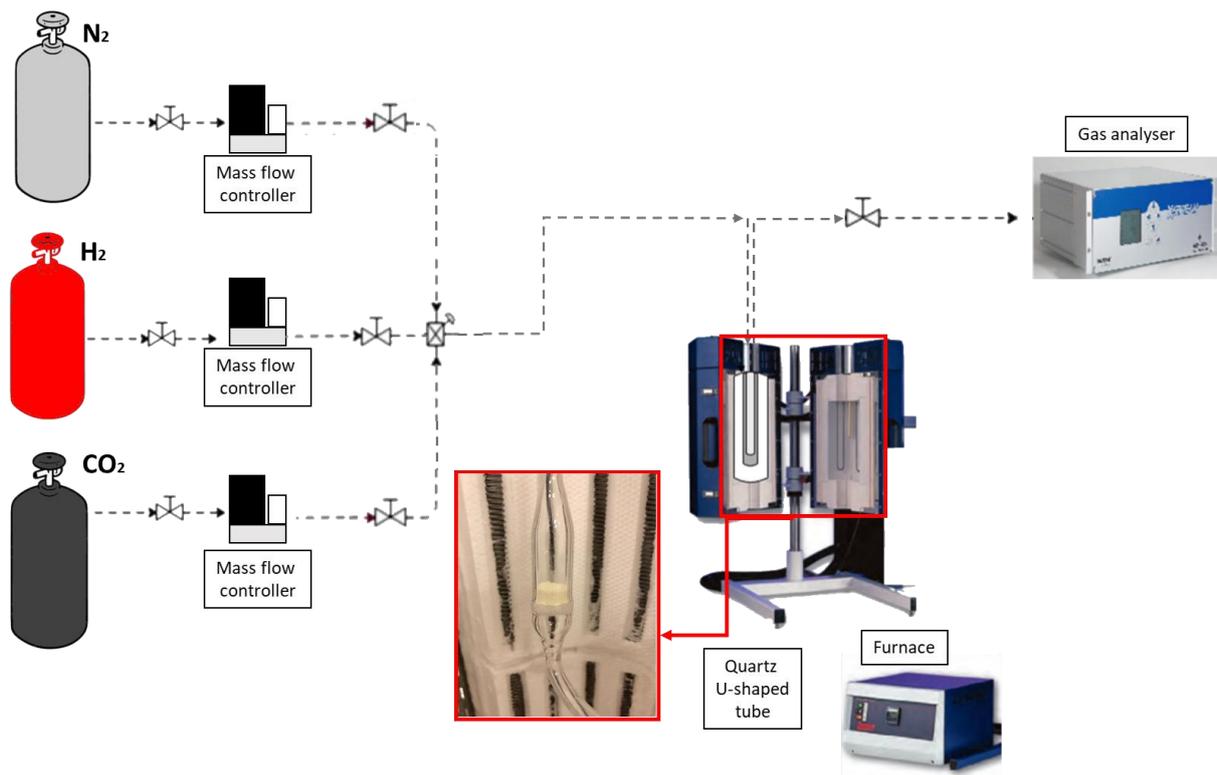


Figura 5.14 Schematizzazione impianto di metanazione.



Figura 5.15 Reattore collegato al forno.

Per la determinazione della quantità di gas in uscita, sono stati impiegati due diversi analizzatori di gas FTIR, in modo da tener monitorata la frazione volumica di CO<sub>2</sub> e degli altri componenti gassosi presenti, ovvero metano, idrogeno e ossigeno. I valori vengono riportati come percentuale volumica oppure in parti per milione (ppm), con un tempo di campionamento fissato ogni 10 secondi. Una termocoppia di tipo K mantiene monitorata la temperatura durante la prova, mentre il flusso di gas in ingresso viene mantenuto in setpoint tramite il massflow controller.

I test di metanazione presentano diverse fasi:

- Fase di pretrattamento.
- Fase di attivazione della fase metallica, utile alla riduzione delle specie ossidate (RuO<sub>2</sub>) naturalmente presenti in un'atmosfera ossidante.
- Fase di adsorbimento della CO<sub>2</sub>, utile alla sua cattura dall'affluente gassoso e successiva attivazione sulla superficie del catalizzatore.
- Fase di idrogenazione, nella quale l'idrogeno si adsorbe in maniera dissociativa sul metallo nobile, in modo da poter effettuare la metanazione della CO<sub>2</sub>

Inizialmente, si è proceduto a una fase di ottimizzazione della procedura, effettuando due test diversi sullo stesso campione, in modo da determinare la sequenza di passaggi più efficace allo scopo. Il test numero **1** prevedeva, dopo il pretrattamento, l'adsorbimento della CO<sub>2</sub> seguita dalle fasi di attivazione e idrogenazione in concomitanza. Questa soluzione limita il numero di cambi della miscela in ingresso evitando eccessiva permeazione di ossigeno nel sistema. Il test numero **2**, al contrario, prevedeva uno step in più: riduzione del catalizzatore dopo il pretrattamento, quindi la fase di adsorbimento della CO<sub>2</sub> e, infine, la fase di idrogenazione. Effettuando questo doppio test, è stato possibile anche valutare l'effetto del Rutenio, sia in forma ridotta, sia ossidata, sull'adsorbimento.

Il catalizzatore viene preparato con la stessa metodica dei test di ADS/DES. Per questi test 400 mg di campione (contro i 300 mg) vengono frantumati, successivamente pellettizzati, con dimensione compresa fra 250 e 500 µm, e caricati nel reattore in quarzo. Successivamente si procede con la fase di pretrattamento a 400 °C per 2h in flusso di N<sub>2</sub>, seguendo una rampa di riscaldamento di 5 °C/min. La portata totale è stata fissata a 150 ml/min, in modo da rendere le varie fasi del test più veloci.

La fase di adsorbimento viene condotta con una miscela all' 8% di CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, alla temperatura di 250 °C, mentre le fasi di riduzione e idrogenazione vengono effettuate con una miscela al 5% di H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, sempre alla temperatura di 250 °C. La durata di queste fasi risulta variabile, in

quanto si attende che il componente che viene prodotto/consumato ritorni al valore di setpoint fissato. Anche per le fasi di riduzione e idrogenazione, è richiesta la sottrazione di un “bianco” dai risultati, per la stessa problematica esposta nel paragrafo precedente.

Oltre all’attività intrinseca dei sistemi catalitici preparati, ne è stata valutata anche la stabilità durante prove di metanazione cicliche. Sono stati condotti diversi test in sequenza, in due modalità: effettuando il pretrattamento in ogni ciclo catalitico oppure effettuando un solo pretrattamento iniziale. Evitando di pretrattare il catalizzatore ad ogni ciclo, si cerca di avvicinarsi ad una condizione applicativa industriale, nella quale non risulterebbe possibile effettuarlo.

In ogni prova, la quantità adsorbita di CO<sub>2</sub> viene calcolata con le equazioni citate precedentemente, Eq. 5.5, Eq. 5.6 e Eq. 5.7. La stessa procedura, con le giuste correzioni, viene applicata al calcolo dell’idrogeno consumato. Per quanto riguarda la quantificazione del metano prodotto, viene effettuata tramite l’integrale della curva “concentrazione in uscita vs. tempo”, Eq. 5.9.

$$V_{CH_4_{prodotto}} = \int_{t_0}^{t_f} (C_{CH_4_{out}}) dt \quad (\text{Eq. 5.9})$$

nella quale  $V_{CH_4_{prodotto}}$  indica il volume di metano prodotto dalla metanazione,  $C_{CH_4_{out}}$  rappresenta la concentrazione volumetrica di CH<sub>4</sub> registrata dall’analizzatore, mentre  $t_0$  e  $t_f$  coincidono con il tempo di inizio e fine della fase di metanazione.

Sono state definite due diverse rese del processo, nel modo seguente:

$$\eta_{CH_4_{prodotto}} = \frac{mmol_{CH_4_{prodotto}}}{mmol_{CO_2_{adsorbita}}} \quad (\text{Eq. 5.10})$$

nelle quali,  $mmol_{CH_4_{prodotto}}$  indica le millimoli di metano prodotte durante la metanazione,  $mmol_{CO_2_{adsorbita}}$  rappresenta le millimoli di CO<sub>2</sub> adsorbita dalla fase adsorbente, sottratte della quantità fisisorbita che non partecipa alla fase di metanazione.

Inoltre, è possibile quantificare l’idrogeno stechiometrico richiesto per la riduzione dell’ossido di Rutenio e per la metanazione della CO<sub>2</sub>, come segue:

$$mmol_{H_2\_Riduzione} = mmol_{Ru\_depositato} * 2 \quad (\text{Eq. 5.11})$$

$$mmol_{H_2\_Metanazione} = mmol_{CH_4\_prodotto} * 4 \quad (\text{Eq. 5.12})$$

nelle quali i fattori stechiometrici “2” e “4” derivano dalle seguenti reazioni:



in modo da confrontarlo con l'idrogeno effettivamente consumato, calcolato integrando la curva sperimentale. La differenza fra i due valori permette di comprendere il verificarsi di reazioni secondarie.

## 6. Risultati e discussione.

Il presente capitolo racchiude quelli che sono i risultati ottenuti attraverso la sperimentazione, sia riguardanti la caratterizzazione chimico-fisica dei campioni, sia i test di adsorbimento e di attività catalitica.

### 6.1 Caratterizzazioni chimico-fisiche e test di attività.

#### - XRD

Attraverso l'utilizzo della diffrazione a raggi X per polveri (PXRD), è stato possibile investigare le fasi cristalline dei catalizzatori preparati. Tutti i picchi più rilevanti nei diffrattogrammi ottenuti sono stati identificati tramite il *PDF-2 Release 2004 database*, come mostrato in Fig. 6.1.

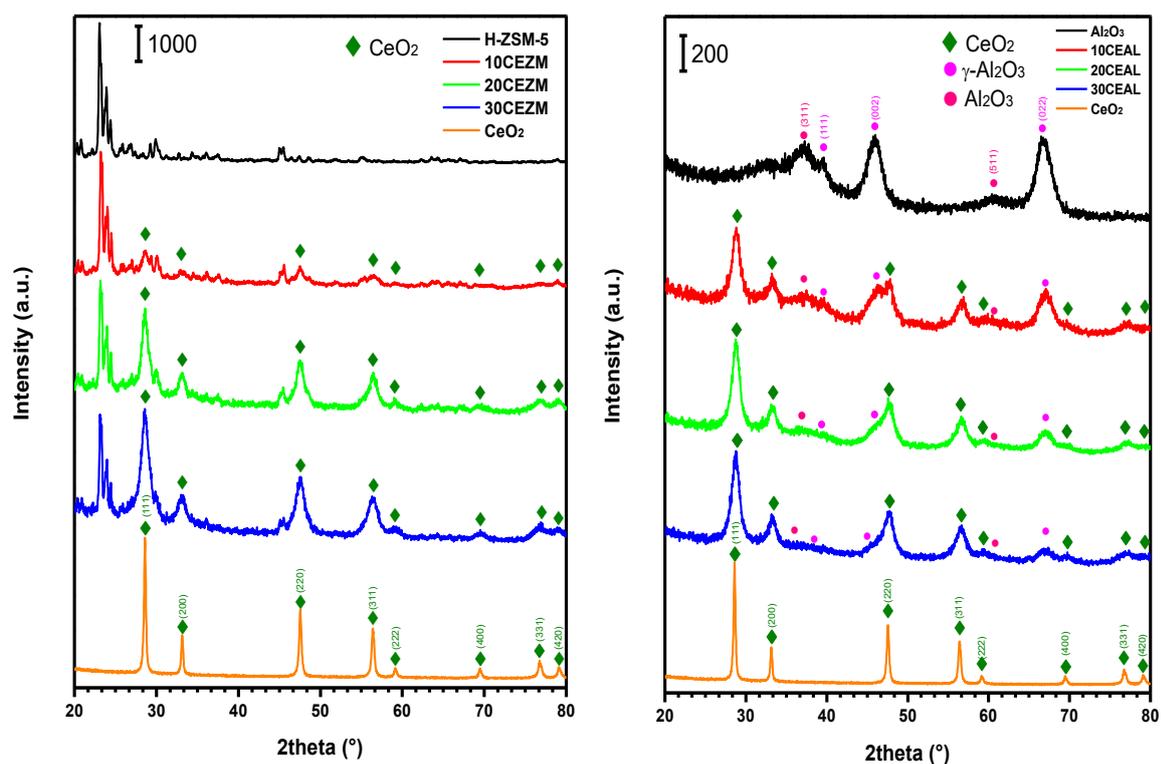


Figura 6.1 Patterns XRD dei materiali sintetizzati A) con la ZSM-5 come supporto e B) con l' $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  come supporto.

Nella figura di sinistra, si effettua un confronto fra i diffrattogrammi dei materiali a base di ossido di cerio depositato sulla zeolite ZSM-5 e quelli dei materiali puri, quindi la sola zeolite e  $\text{CeO}_2$  pura. Come rappresentato, nei materiali compositi è possibile riconoscere gli specifici picchi della ceria, a valori di  $2\theta$  pari a  $29^\circ$  (111),  $33^\circ$  (200),  $47^\circ$  (220),  $56^\circ$  (311),  $59^\circ$  (222),  $69^\circ$  (400),  $76^\circ$  (331) e  $79^\circ$  (420). Vi sono altre riflessioni correlabili alla zeolite.

Nella figura di destra invece, il confronto viene ovviamente fatto fra i campioni ceria depositata su allumina e i diffrattogrammi delle due singole sostanze pure. Anche per questi campioni, i materiali assemblati mostrano i picchi che suggeriscono la presenza della fase adsorbente depositata sul supporto. Come ci si poteva aspettare, un incremento della concentrazione di ceria durante la fase di preparazione del catalizzatore, porta a delle riflessioni molto più accentuate. Questo può farci dedurre come la superficie del supporto venga maggiormente ricoperta dalla ceria ed allo stesso tempo, di conseguenza, decresce l'intensità delle riflessioni del supporto.

In Fig. 6.2 sono riportati i pattern XRD dei campioni 2Ru30CEZM (A) e 2Ru30CEAL (B), messi a confronto con i campioni 30CEZM e 30CEAL. Sono evidenziati i picchi specifici del RuO<sub>2</sub>, a valori di 2θ pari a 28° (110), 35° (101), 40° (020), 54° (211), 58° (220), 65° (130) e 66° (310), che naturalmente non sono presenti nei campioni di partenza non impregnati.

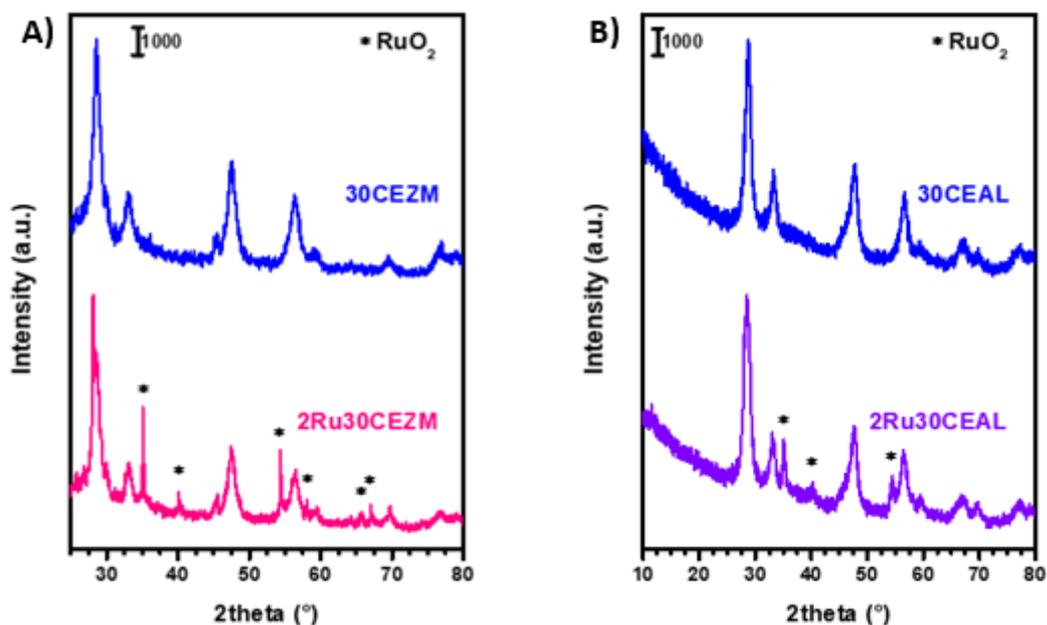


Figura 6.2 Patterns XRD dei campioni 2Ru30CEZM e 2Ru30CEAL, confrontati con il campione non impregnato.

In tabella 6.1 è riportata la dimensione media dei cristalliti, calcolata attraverso l'equazione di Scherrer (Eq. 6.1)

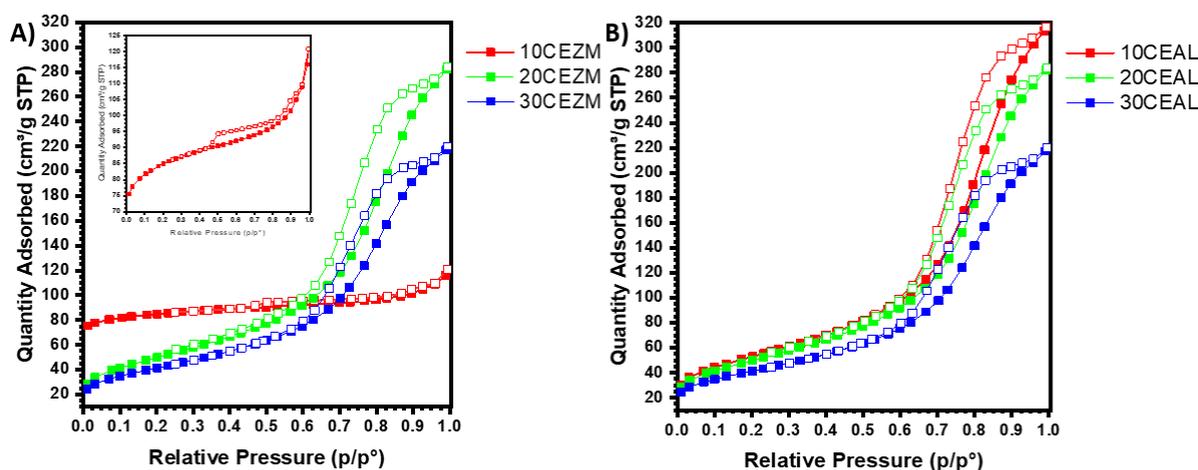
$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon * \cos\theta} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

utilizzata per mettere in relazione l'ampiezza dei picchi di diffrazione alla dimensione dei cristalliti.  $t$  rappresenta la dimensione media,  $\lambda$  la lunghezza d'onda dell'onda incidente,  $\varepsilon$  la larghezza integrale del picco più intenso e  $\theta$  la metà dell'angolo incidente. Per la dimensione

dei cristalli di ceria viene utilizzato il picco a 29°, mentre per il Ru il picco a 35°, essendo quello a 30° - ovvero il più intenso – sovrapposto ai riflessi dei due diversi supporti.

#### - BET

In Fig. 6.3 sono riportate le misure di adsorbimento e desorbimento di azoto per tutti i campioni supportati sia da zeolite (A), sia da allumina (B). Secondo la nomenclatura IUPAC [60], le curve BET sono classificabili come isoterme di tipo IVa. Questa tipologia di curve è attribuibile a solidi mesoporosi; il comportamento di queste sostanze durante l'adsorbimento è governato dalle interazioni adsorbente-adsorbato e anche dall'influenza delle molecole in stato condensato. La presenza di un ciclo di isteresi suggerisce che si verifica il fenomeno della condensazione capillare all'interno dei pori. Tutti i materiali esibiscono un ciclo di isteresi di tipo H3, rispettivamente nel range di pressione parziale 0.45-0.90  $p/p^0$  per i campioni supportati sulla zeolite e nel range 0.60-0.90  $p/p^0$  per i campioni supportati su allumina.



**Figura 6.3** Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> per A) campioni xCeO<sub>2</sub>@ZSM-5 e B) campioni xCeO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In Fig. 6.4, sono riportate le misure di adsorbimento e desorbimento di azoto per i due campioni impregnati con Rutenio, 2Ru30CEZM (A) e 2Ru30CEAL (B). Le curve BET sono entrambi classificabili come isoterme di tipo IVa. Il ciclo di isteresi, di tipologia H3, si riporta anche per questi campioni agli stessi valori di  $p/p^0$ .

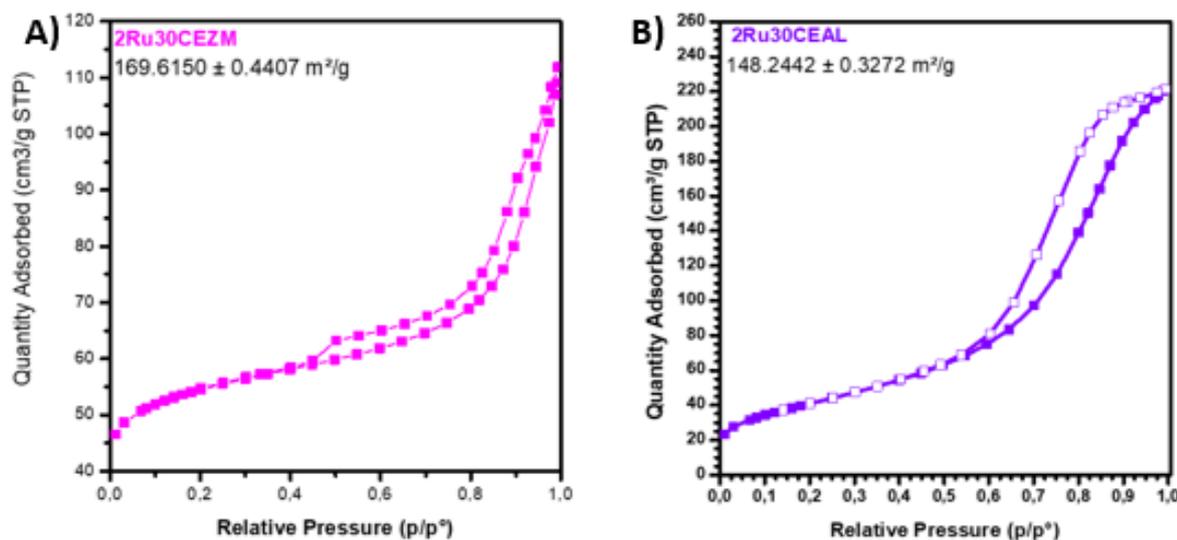


Figura 6.4 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di  $\text{N}_2$  per campioni 2Ru30CEZM e 2Ru30CEAL.

In tabella 6.1 è riportato un sommario dei valori di area superficiale specifica (SSA) ottenuti dalle misure di adsorbimento-desorbimento di azoto. I valori riportati sono stati calcolati attraverso il modello Brunauer-Emmett-Taller (BET). All'aumentare della percentuale in massa di ceria depositata sul supporto, si riscontra una diminuzione della area superficiale specifica, per entrambi i supporti. Questo fatto conferma quanto detto in precedenza, ovvero che l'ossido di Cerio va a ricoprire la superficie del supporto, riducendo quindi la quantità di sostanza ad alta area superficiale esposta. La SSA diminuisce in modo apprezzabile per entrambi i campioni impregnati con il Rutenio.

#### - XPS

Per effettuare un'analisi chimica superficiale dei catalizzatori preparati è stata utilizzata la tecnica XPS. In figura 6.5 sono riportati gli spettri XPS dei campioni 20CEAL, 20CEZM, 30CEAL e 30 CEZM. Lo spettro deconvoluto del campione presenta i picchi relativi al Ce  $3d_{3/2,5/2}$  (Fig 6.5, colonna di sinistra) sottoforma di due multipletti, chiamati  $v$  e  $u$ , corrispondenti rispettivamente allo splitting spin-orbita e alle vacanze nucleari. La coppia di doppietti di questi orbitali genera sei picchi che caratterizzano lo spettro della ceria, in accordo con altri autori [61] [62].  $U'''$  e  $V'''$  corrispondono ai picchi con la maggior energia di legame e sono situati a valori di energia pari, rispettivamente, a 916 e 898 eV, come risultato dello stato finale Ce  $3d^9 4f^0$  O  $2p^6$ . È possibile confermare la presenza del Cerio tetravalente (ioni  $\text{Ce}^{4+}$ ), grazie al caratteristico picco satellite  $U''''$ , associato al Ce  $3d_{3/2}$ . Gli stati a più bassa energia di legame,  $u$ ,  $v$ ,  $u''$ ,  $v''$  (901, 882, 907 e 888 eV) sono i valori risultanti degli stati finali del Ce  $3d^9 4f^2$  O  $2p^4$  e del Ce  $3d^9 4f^1$  O  $2p^5$ .

Dopo la deconvoluzione dello spettro, la presenza del Ce (III) può essere confermata grazie all'esistenza dei picchi a più alta energia,  $u'$  e  $v'$ , riscontrabili a valori di energia di legame pari a 903 e 885 eV (aree evidenziate negli spettri), i quali sono correlabili agli stati finali del Ce  $3d^9 4f^1 O 2p^6$  [63].

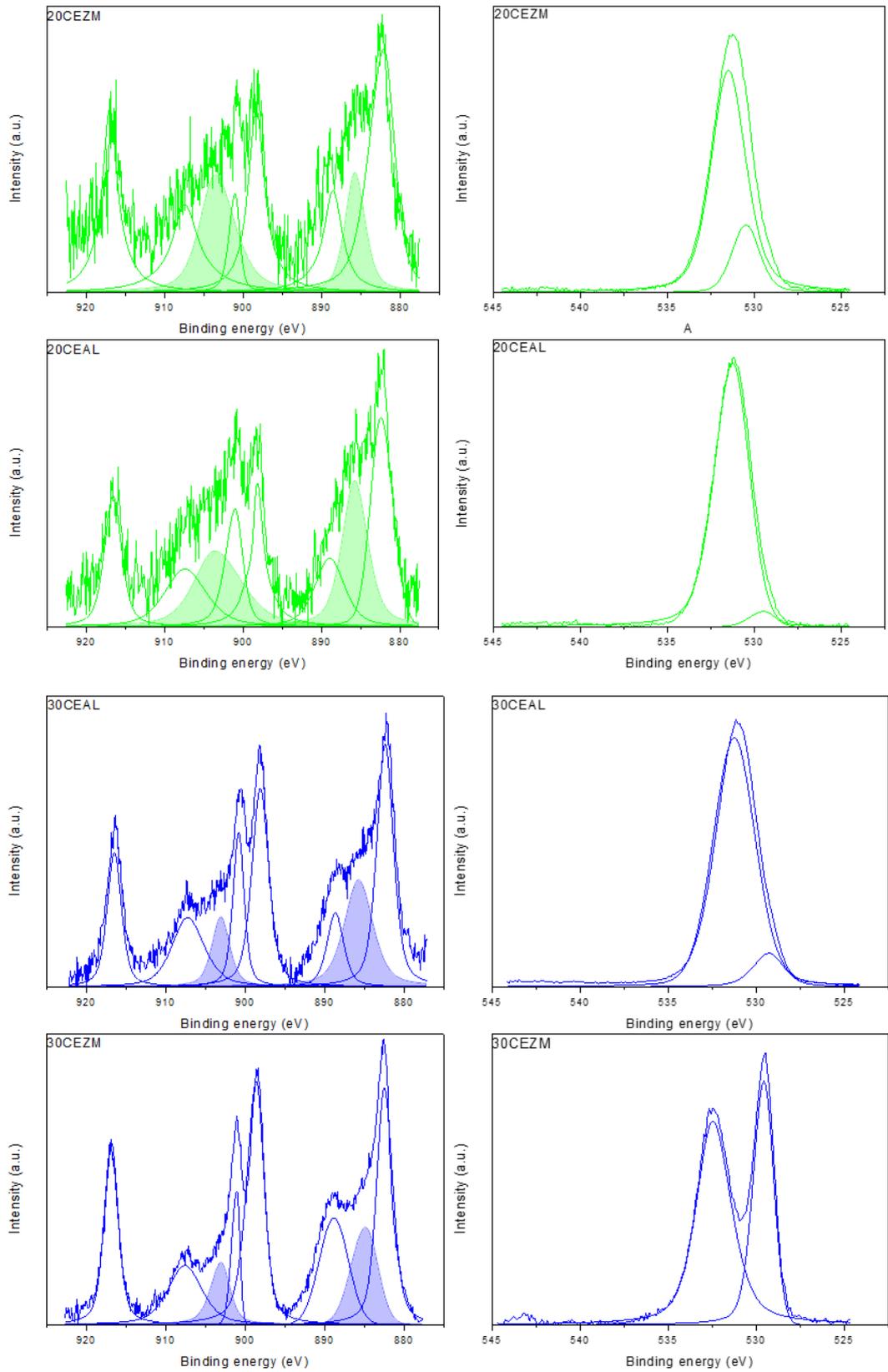
Lo spettro O 1s dei campioni 30CEAL e 30CEZM sono riportati in Fig. 6.5 (colonna di destra). Per quanto riguarda il catalizzatore supportato dall'ossido di alluminio, si riscontra un ampio picco. Questo segnale indica principalmente l'ossigeno del reticolo dell'allumina, la cui energia di legame è centrata attorno ai valori prossimi a 531 eV. Attraverso la deconvoluzione, è possibile osservare il contributo dell'ossigeno del reticolo della ceria a 529 eV. Diversamente, lo spettro riferito al campione 30CEZM, è composto da due diversi contributi, rispettivamente a 529 e 532 eV. Il picco a valori di energia di legame più bassi è attribuibile all'ossigeno della struttura della ceria, mentre il segnale a 532 eV è associabile al più alto numero di ossigeni presenti nella struttura cristallina della zeolite, assieme al contributo di una modesta quantità di ossigeno chemisorbito, o debolmente legato, alla struttura del supporto [59] [64].

La composizione semiquantitativa degli strati atomici più esterni dei campioni è riportata in tabella 6.1. Il rapporto atomico superficiale fra  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  è stato calcolato in accordo con le aree dei picchi corrispondenti dello spettro XPS. Si osserva un aumento della specie  $Ce^{4+}$  superficiale al crescere della concentrazione di ceria, confermato anche dalla diminuzione del rapporto  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ . All'aumentare della concentrazione di specie  $Ce^{3+}$ , aumenta anche la densità di difettività superficiale del catalizzatore.

È possibile stimare la concentrazione dei due cationi attraverso le due seguenti equazioni, Eq. 6.1 e Eq. 6.2, nelle quali  $[Ce^{3+}]$  e  $[Ce^{4+}]$  sono calcolate a partire dalla somma degli integrali delle aree dei picchi associati al segnale XPS.

$$[Ce^{3+}] = v' + u' \quad \text{Eq. 6.1}$$

$$[Ce^{4+}] = v + v'' + v''' + u + u'' + u''' \quad \text{Eq. 6.2}$$



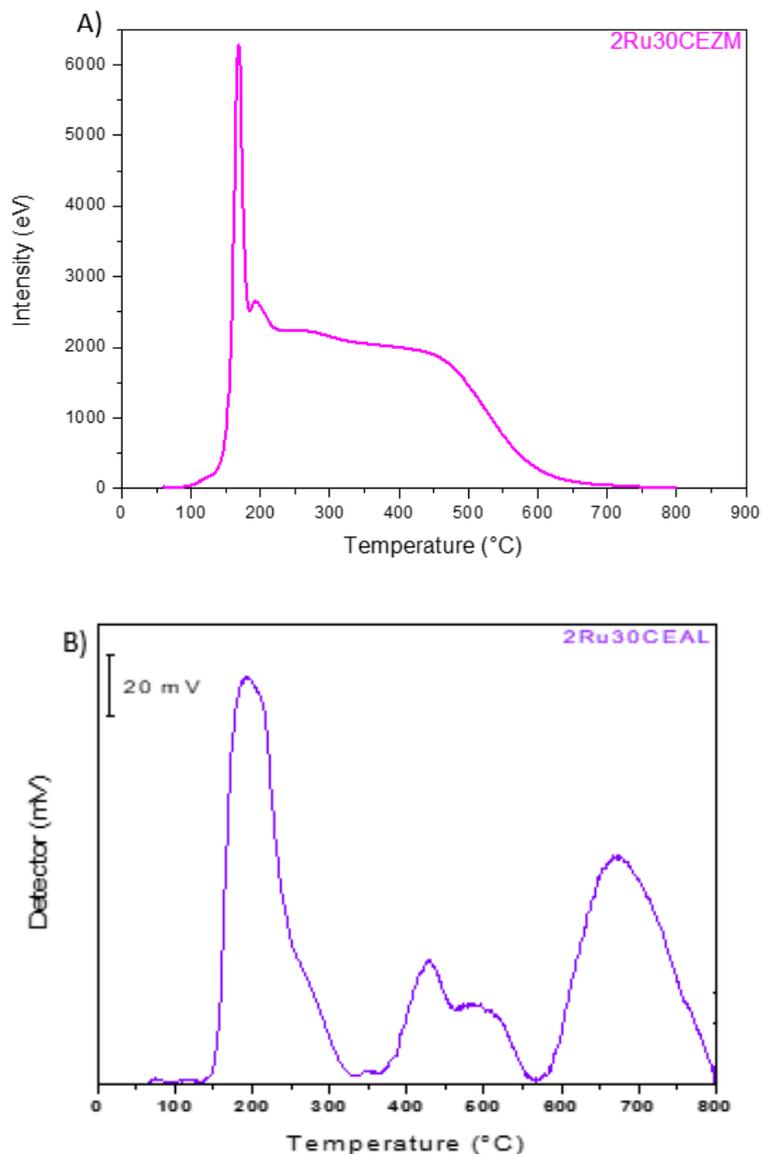
**Figura 6.5** Spettri XPS di Ce 3d (a sinistra) e O 1s (a destra) dei vari campioni  $x\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $x\text{CeO}_2/\text{ZSM-5}$ .

**Tabella 6.1** Sommario delle proprietà strutturali e chimico-fisiche dei catalizzatori preparati, derivanti da analisi XRD, BET e XPS.

Campione	t (Sherrer,nm)	BET SSA (m <sup>2</sup> /g)	Specie Ce superficiali %	Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+(b)</sup>
H-ZSM-5 (23:1)	----	288	----	----
10CEZM	9.3	270		
20CEZM	6.0	271	64.04 (4+)	0.324
			35.96 (3+)	
30CEZM	6.0	218	83.94 (4+)	0.200
			16.06 (3+)	
2Ru30CEZM	52.3 (Ru)	170	83.94 (4+)	0.200
			16.06 (3+)	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	----	200	----	----
10CEAL	6.8	192		
20CEAL	6.7	183	58.98 (4+)	0.391
			41.02 (3+)	
30CEAL	6.3	150	82.32 (4+)	0.215
			17.68 (3+)	
2Ru30CEAL	22.8 (Ru)	148	82.32 (4+)	0.215
			17.68 (3+)	

## - H<sub>2</sub>-TPR

In Fig. 6.6 sono riportati gli spettri H<sub>2</sub>-TPD dei campioni 2Ru30CEZM (A) e 2RU30CEAL (B).



**Figura 6.6** Spettro H<sub>2</sub>-TPR dei campioni 2Ru30CEZM (A) e 2Ru30CEAL (B).

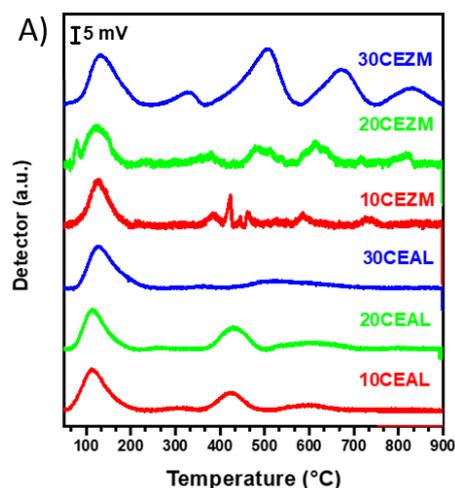
In accordo con altri autori [65], sono distinguibili tre diversi range di temperatura nei profili H<sub>2</sub>-TPR: bassa temperatura (< 180°C), media temperatura (180 °C – 600 °C) e alta temperatura (> 600°C). Le specie RuO<sub>x</sub> si riducono sotto i 180 °C e il consumo quantitativo di H<sub>2</sub> dipende ovviamente dal carico (%wt) di Ru. Se si aumentasse quest'ultimo, il picco verrebbe traslato a temperature più basse. Da notare che il picco nel profilo di riduzione mostri una spalla sotto i 180 °C, evidenziando quindi la presenza di differenti tipi di specie cationiche del Ru. Il

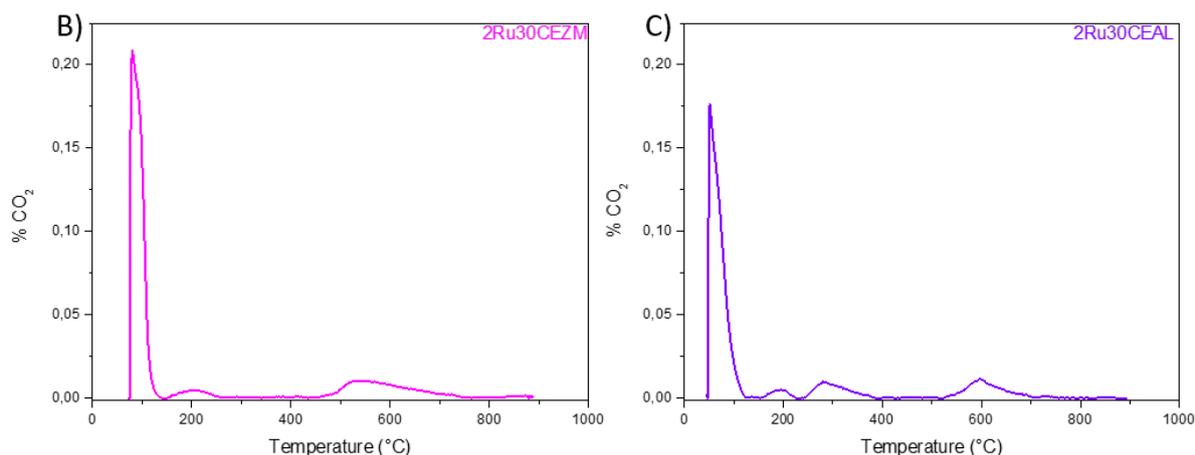
consumo di H<sub>2</sub> nel range di media temperatura è attribuibile alla riduzione dei cationi superficiali Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>. Infine, l'ultima specie a ridursi corrisponde ai cationi Ce<sup>4+</sup> di bulk, ai quali sono correlati i picchi a più alta temperatura.

L'effetto del supporto risulta differente nei due casi. La zeolite ZSM-5 non produce picchi di riduzione, mentre nel campione supportato da allumina, si osserva un largo picco ad alta temperatura, dovuto all'interazione fra la ceria e il supporto, che porta alla formazione di specie CeAlO<sub>3</sub> [66].

#### - CO<sub>2</sub>-TPD

La quantità e tipologia di siti basici è stata investigata attraverso le prove di desorbimento in temperatura programmata della CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD). Tipicamente, possiamo osservare tre diversi range di temperatura che vengono denominati regimi di “bassa, media e alta temperatura”, rispettivamente < 200 °C, 200-500 °C e > 500°C. Queste tre diverse zone sono caratterizzate dalla presenza di picchi riferiti a siti basici di diversa intensità, che cresce in valore al crescere della temperatura, come mostrato in Fig 6.7A [67] [68]. Questi campioni sono stati caratterizzati attraverso lo strumento *Thermo Scientific 1100 TPDRO*. Gli ossidi metallici possono adsorbire la CO<sub>2</sub> sui siti basici con varia intensità grazie alla presenza di specie superficiali OH, O<sup>2-</sup> o cationi che portano alla formazione di diverse specie carbonato, per esempio bicarbonato, carbonati mono/di/polidentati o carbossilati metallici [61] [69]. Il primo picco attorno a 100 °C, composto da due diversi contributi, è riferito probabilmente alla decomposizione di specie meno stabili formate dall'adsorbimento di CO<sub>2</sub>, come i carbonati monodentati. Le altre grandi bande da 250 °C fino a 600 °C possono essere correlate alla presenza di altre specie molto più stabili. Infine, possiamo osservare i picchi derivanti dai carbonati più fortemente adsorbiti, ma solo ad alta temperatura [61] [67].





**Figura 6.7** Spettro CO<sub>2</sub>-TPD dei campioni A) XCEZM e XCEAL, B) 2Ru30CEZM e C) 2Ru30CEAL.

Nelle Fig. 6.7B e 6.7C sono riportati gli spettri di desorbimento della CO<sub>2</sub> dei due campioni impregnati con il Ru. Queste due analisi sono state effettuate con il setup reattoristico utilizzato per i test di metanazione. L'utilità di questi test consiste nello stimare la quantità di CO<sub>2</sub> effettivamente desorbita nei range di temperatura utili alle prove catalitiche (<300 °C). Inoltre, separando i vari contributi osservati nell'intero range di temperatura, è stata effettuata una verifica sul bilancio in massa della CO<sub>2</sub>. In questo modo è stato verificato che la quantità adsorbita durante la fase di adsorbimento – sottraendo il bianco sperimentale – coincidesse con la quantità desorbita entro i 900°C – sottraendo il bianco “empirico”, calcolato come volume di CO<sub>2</sub> contenuto all'interno del tubo ad “U”. Inoltre è stato determinato come circa il 95% della CO<sub>2</sub> totale adsorbita durante un classico test di metanazione, venga desorbita entro i 250 °C. Ciò significa che la CO<sub>2</sub> adsorbita risulti per la quasi totalità utile al processo di metanazione.

#### - Test di adsorbimento

Le prove di adsorbimento della CO<sub>2</sub> sono state effettuate a tre diverse temperature (150, 200 e 250 °C) ed a pressione atmosferica, valutando le differenze nei valori di uptake di gas (riportati in Tab. 6.2), in modo da poter selezionare il campione che presentasse le migliori prestazioni di adsorbimento. Le curve di *breakthrough*, calcolate dagli esperimenti di adsorbimento, assieme ai valori finali di uptake sono mostrati in Fig 6.8. Una curva di *breakthrough* consiste in una rappresentazione, in funzione del tempo, dell'andamento della quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita, normalizzata rispetto al suo valore di setpoint.

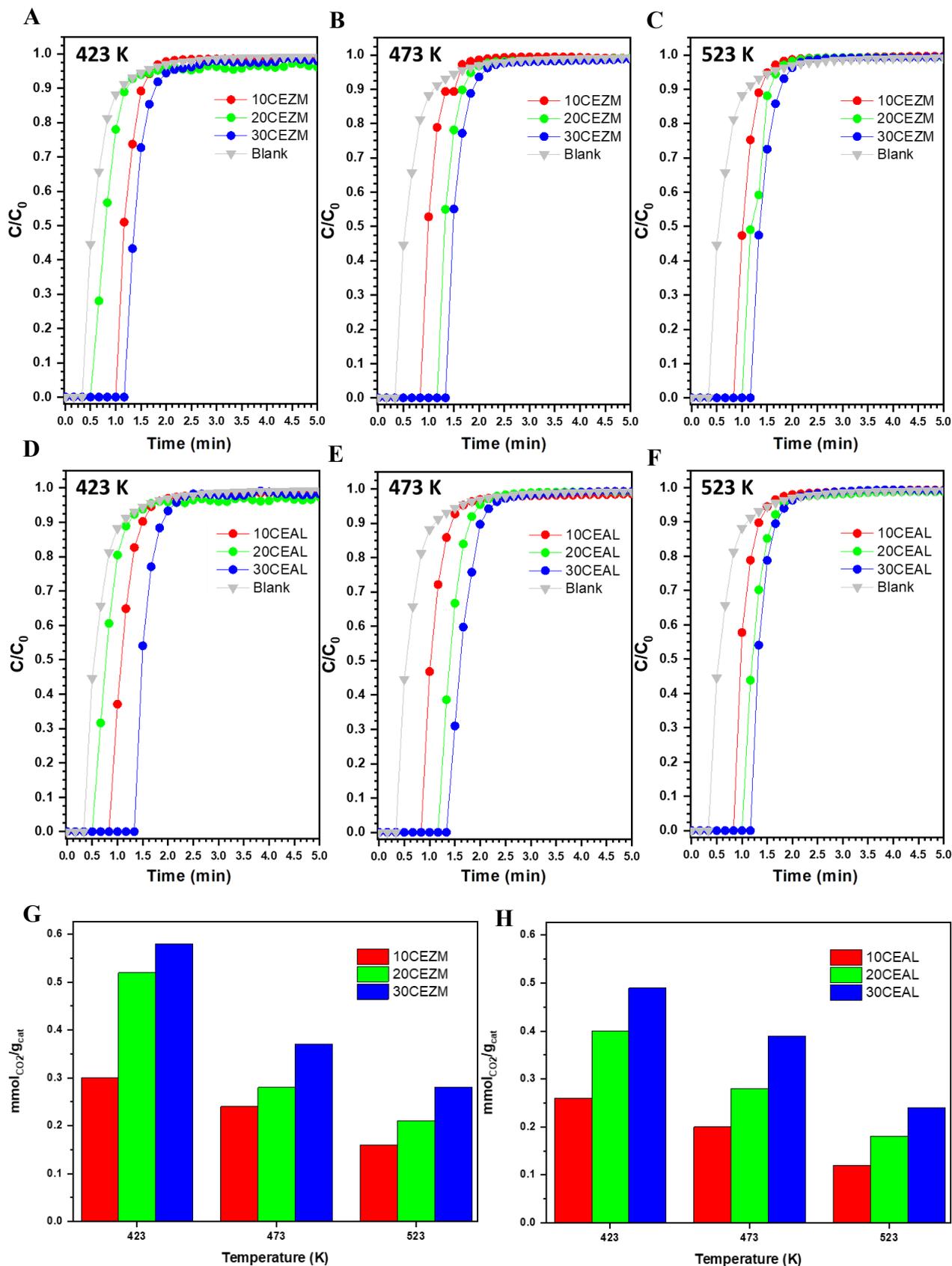
In generale, i valori di uptake di CO<sub>2</sub> seguono un andamento ben definito, ovvero crescono all'aumentare della quantità di ceria depositata sul supporto e diminuiscono all'aumentare della temperatura, in quanto l'adsorbimento è un fenomeno esotermico. È possibile sottolineare inoltre che i campioni xCEZM presentino performance migliori rispetto ai campioni xCEAL (Fig. 6.8 G/H). La motivazione più plausibile è che la zeolite ZSM-5 compartecipi assieme alla

ceria al processo di adsorbimento. Questo avviene in quanto i materiali zeolitici mostrano proprietà adsorbenti anche se utilizzati t.q. . Al contrario, l'allumina è un supporto inerte che non partecipa a processi di questo tipo, ma assume esclusivamente il ruolo di fase disperdente. Osservando le curve di breakthrough, si riscontra quanto detto: i campioni che adsorbono quantità minori di CO<sub>2</sub>, raggiungono la saturazione molto più velocemente (Fig. 6.8 B/C/E/F). L'unica eccezione si riscontra a bassa temperatura (Fig. 6.8 A/D), in quanto i campioni 20CEZM e 20CEAL presentano una risalita a tempi inferiori dei campioni 10CEZM e 10CEAL, ma non raggiungono subito il plateau di CO<sub>2</sub>. Questo fatto è segnale di un adsorbimento più prolungato nel tempo, dovuto ad un effetto di diffusione superficiale, che però non influisce sul risultato finale di adsorbimento.

**Tabella 6.2** Sommario dei valori di uptake di CO<sub>2</sub> per i vari campioni testati.

<b>Campione</b>	<b>150 °C (423 K)</b>	<b>200 °C (473 K)</b>	<b>250 °C (523 K)</b>	
<b>H-ZSM-5 (23:1)</b>	0.120	0.08	0.10	mmol <sub>CO2</sub> /g <sub>cat</sub>
<b>10CEZM</b>	0.299	0.240	0.156	mmol <sub>CO2</sub> /g <sub>cat</sub>
<b>20CEZM</b>	0.524	0.281	0.209	mmol <sub>CO2</sub> /g <sub>cat</sub>
<b>30CEZM</b>	0.581	0.324	0.276	mmol <sub>CO2</sub> /g <sub>cat</sub>
<b>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.159	0.110	0.088	mmol <sub>CO2</sub> /g <sub>cat</sub>
<b>10CEAL</b>	0.263	0.199	0.120	mmol <sub>CO2</sub> /g <sub>cat</sub>
<b>20CEAL</b>	0.396	0.282	0.179	mmol <sub>CO2</sub> /g <sub>cat</sub>
<b>30CEAL</b>	0.486	0.395	0.245	mmol <sub>CO2</sub> /g <sub>cat</sub>

Quindi a conclusione della prima parte di test sull'adsorbimento della CO<sub>2</sub>, sono stati selezionati i due campioni 30CEAL e 30CEZM per essere testati nel reattore di metanazione, previa impregnazione con il precursore del Rutenio.



**Figura 6.8** Curve di breakthrough per l'adsorbimento della  $\text{CO}_2$  calcolate per i campioni  $x\text{CeO}_2@\text{ZSM-5}$  A) a 150 °C, B) a 200 °C, C) a 250 °C. Curve di breakthrough per l'adsorbimento della  $\text{CO}_2$  calcolate per i campioni  $x\text{CeO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  D) a 150 °C, E) a 200 °C, F) a 250 °C. Portata totale di gas = 40 ml/min; composizione = 8 %  $\text{CO}_2$  in  $\text{N}_2$ . Confronto dei valori di uptake di gas per i campioni G)  $x\text{CeO}_2@\text{ZSM-5}$  e H)  $x\text{CeO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  alle tre diverse temperature.

### - Test di metanazione

A titolo di esempio, nelle Fig. 6.9, 6.10, 6.11 sono riportati i grafici degli andamenti delle varie componenti gassose durante i primi test di attività catalitica dei due campioni selezionati, ovvero il 2Ru30CEAL e 2Ru30CEZM. Sono state evidenziate le varie fasi della prova ed è stato effettuato un taglio temporale nella fase di pretrattamento, per facilitarne la comprensione. Nella fase di invio della CO<sub>2</sub>, si osserva il picco di adsorbimento del gas, lo stesso andamento è osservabile per l'H<sub>2</sub>, il quale viene consumato sia nella fase di riduzione del catalizzatore, sia nella fase di metanazione. Ogni qual volta si osserva un incremento della concentrazione di O<sub>2</sub>, è dovuto ad uno switch delle portate fra bypass e reattore, in quanto l'ossigeno permea le linee e le valvole. Per completezza è riportata la curva relativa alla concentrazione di CO.

Si possono notare le principali differenze fra le curve relative alla concentrazione di metano prodotto ottenute con una sola fase di idrogenazione dopo l'adsorbimento di CO<sub>2</sub> (Fig. 6.9 – test *one step*) e con due fasi di idrogenazione prima e dopo l'invio dell'anidride carbonica (Fig. 6.10 – test *two step*). Con una sola fase di idrogenazione i picchi durante la metanazione risultano più allargati, prova delle due diverse azioni che l'H<sub>2</sub> svolge quando entra in contatto con il catalizzatore; al contrario, il particolare sulla metanazione *two step* mostra un picco di consumo di H<sub>2</sub> più stretto, in quanto ne viene consumata solo la quantità richiesta per produrre CH<sub>4</sub> e acqua come sottoprodotto. La quantità di metano ottenuto risulta maggiore nel secondo caso. Questo fatto può essere spiegato in quanto i supporti riducibili aumentano l'attività catalitica fornendo una via per l'attivazione della CO<sub>2</sub> attraverso l'interazione con le vacanze di ossigeno, che però necessitano di essere ripristinate attraverso la riduzione della superficie dell'ossido, in modo da chiudere il ciclo catalitico.

La prova *two step* effettuata sul campione 2Ru30CEZM ha portato ad una minor quantità di CH<sub>4</sub> prodotto.

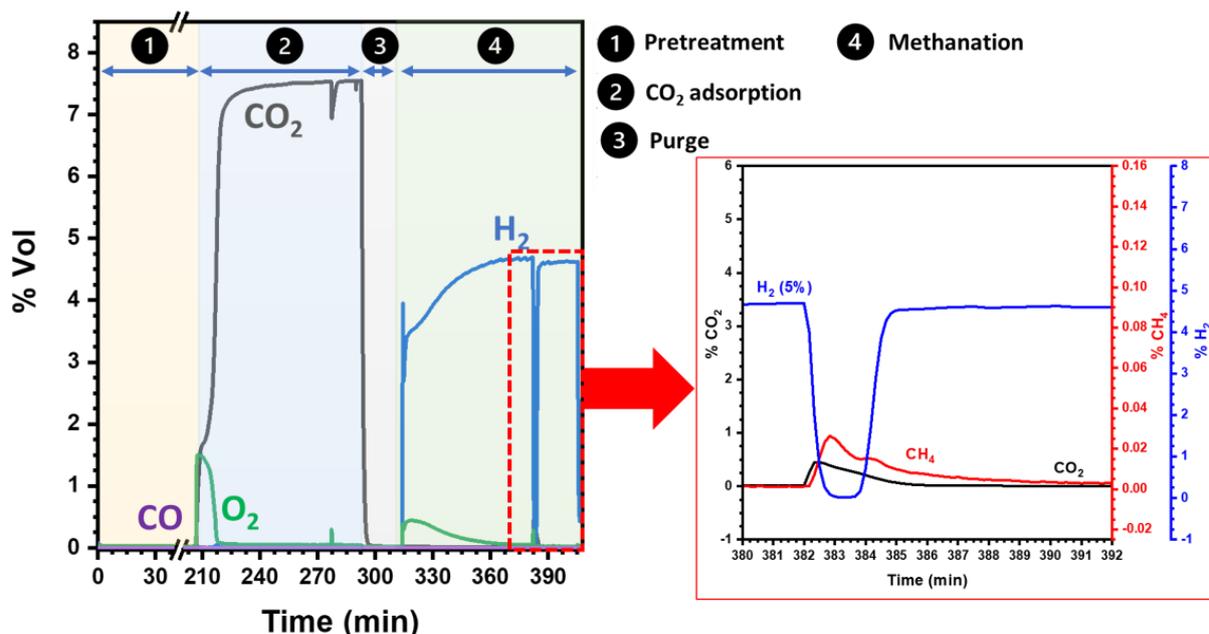


Figura 6.9 Prova di attività del campione 2Ru30CEAL eseguita con un solo step di idrogenazione, con particolare sulla fase di metanazione.

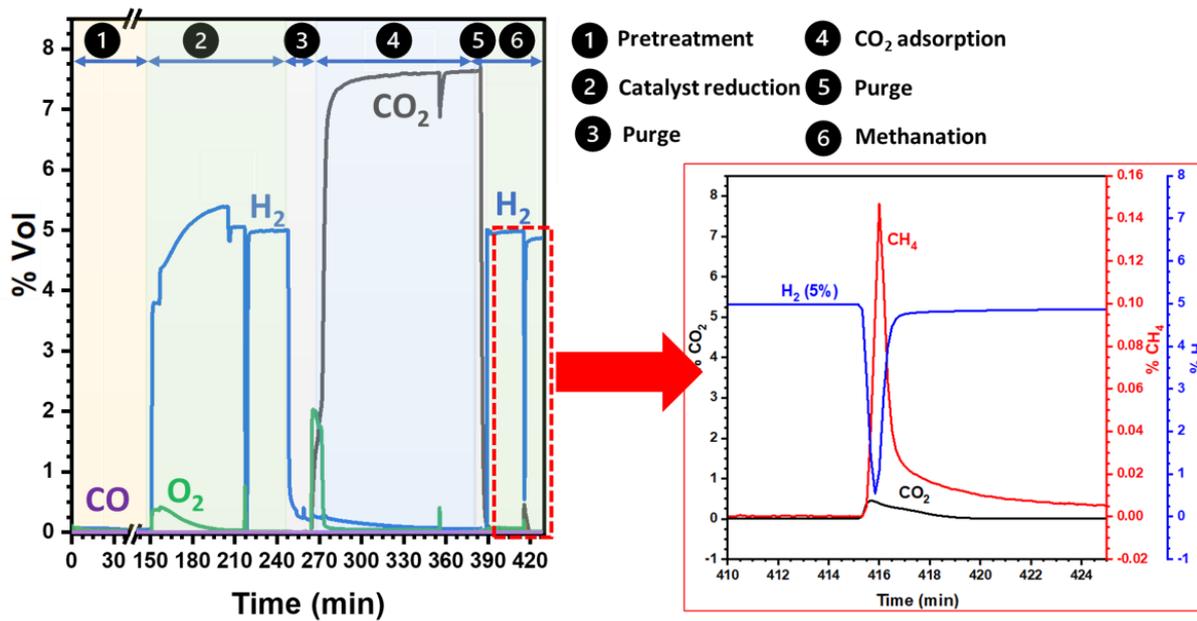


Figura 6.10 Prova di attività del campione 2Ru30CEAL eseguita con due step di idrogenazione, con particolare sulla fase di metanazione.

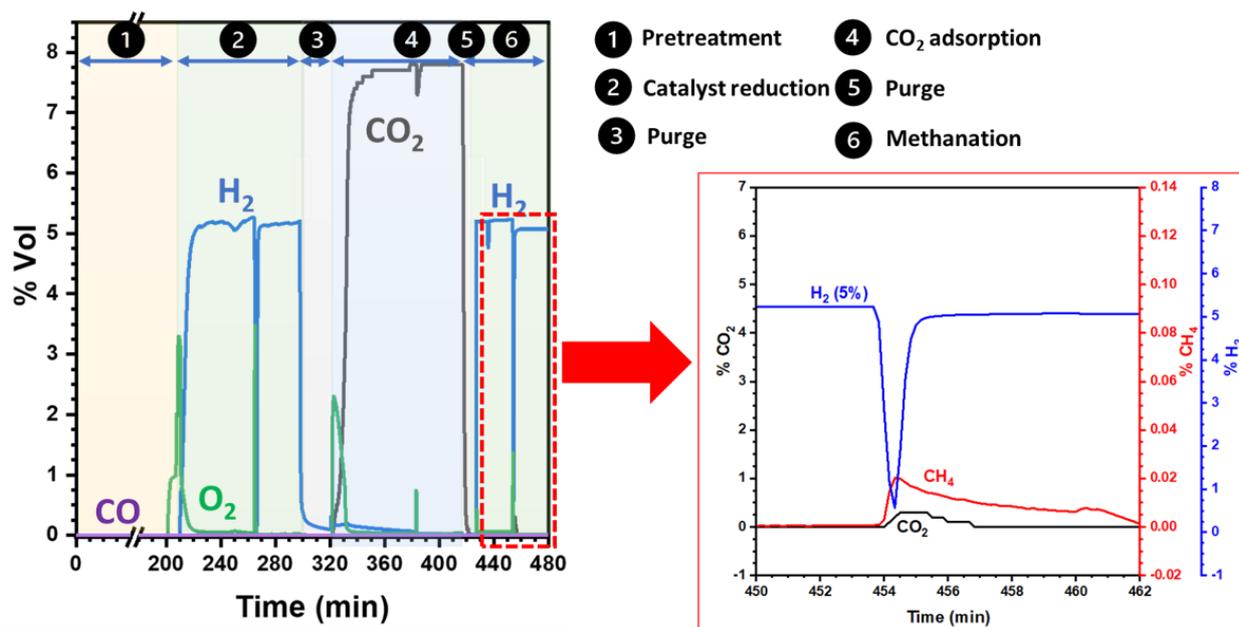


Figura 6.11 Prova di attività del campione 2Ru30CEZM eseguita con due step di idrogenazione, con particolare sulla fase di metanazione.

In tabella 6.3 sono riportate le quantità di metano prodotto dai singoli test di metanazione ed è stata calcolata la resa a metano, calcolata attraverso l'Eq. 5.10. Inoltre è riportata la quantità di H<sub>2</sub> teorico richiesto per la fase di riduzione della fase attiva e idrogenazione della CO<sub>2</sub> e l'H<sub>2</sub> effettivamente consumato durante la prova catalitica.

Tabella 6.3 Resoconto test metanazione.

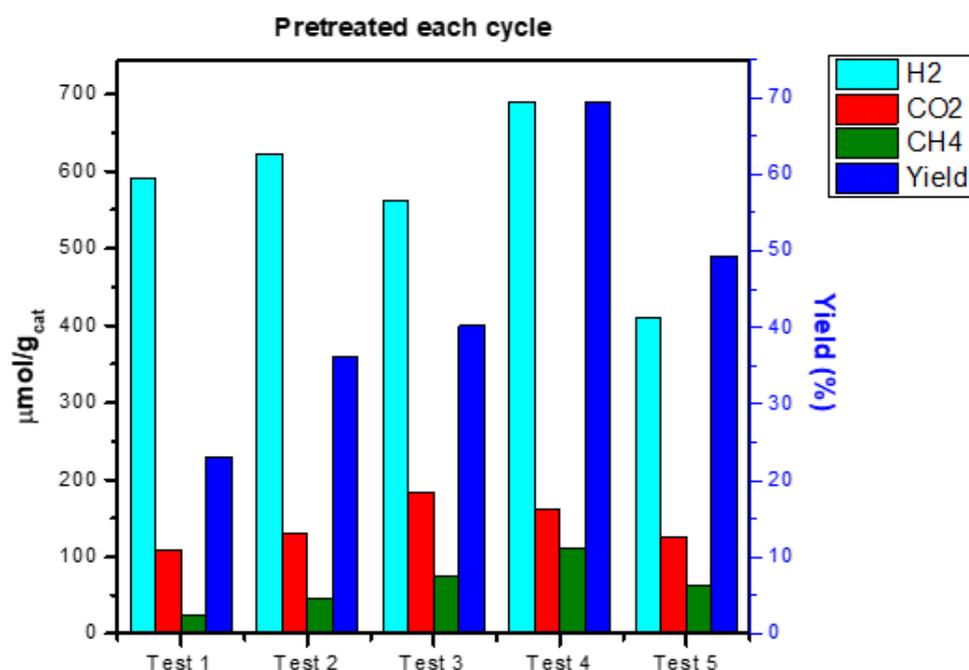
CAMPIONE	TIPOLOGIA TEST	CH <sub>4</sub> prodotto [μmol]	$\eta_{CH_4\text{prodotto}}$	H <sub>2</sub> teorico [mmol]	H <sub>2</sub> effettivo [mmol]
2Ru30CEAL	One step	7.50	7.9 %	0.19	0.91
2Ru30CEAL	Two step	9.98	22.9 %	0.20	0.92
2Ru30CEZM	Two step	5.80	28.7 %	0.18	0.94

Si può osservare come la quantità di metano prodotto sia maggiore con il campione 2Ru30CEAL durante il test a due step di idrogenazione. Inoltre anche la resa a metano, rispetto alla quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita, risulta migliore in questa tipologia di test.

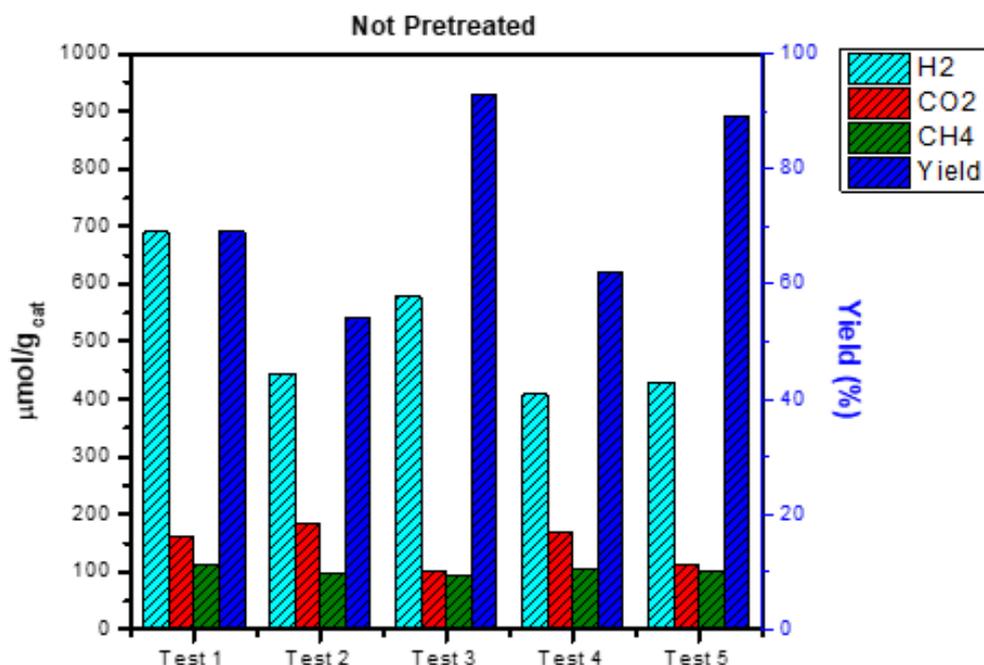
È osservabile una differenza marcata fra l'H<sub>2</sub> teorico richiesto e quello effettivamente consumato, sicuramente correlabile all'instaurarsi di reazioni secondarie. Sicuramente si verificherà la formazione di acqua (non quantificata sperimentalmente), data la presenza di O<sub>2</sub>.

In Fig. 6.12 e 6.13 sono riportati i risultati dei test ciclici di metanazione del campione 2Ru30CEAL. Attraverso questa procedura è possibile andare a valutare la stabilità del catalizzatore. Sono riportate le quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita (sottratta della quantità fisisorbita che non partecipa alla reazione), la quantità di metano prodotto e la quantità di H<sub>2</sub> consumato durante la metanazione, rispetto al peso del catalizzatore impiegato. È graficata anche la resa di ogni singolo ciclo (valori riferiti all'asse di destra). Rispetto ai primi test effettuati, si raggiungono risultati migliori, in termini di quantità di metano ottenuto e resa di conversione della CO<sub>2</sub>. L'andamento dell'adsorbimento, come anche quello della quantità di metano prodotto e della resa, risultano essere crescenti nei primi 4 cicli di test, per poi subire un peggioramento durante la quinta prova catalitica. In realtà, la quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita inizia a diminuire già durante il quarto test, ma si arriva comunque ad un'ottima quantità di metano, come mostrato dalla resa.

Nel caso delle prove cicliche con un unico pretrattamento eseguito nel primo test, il trend risulta diverso per tutte le grandezze riportate. La quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita e il metano ottenuto risultano circa costanti durante tutti i test catalitici. L'idrogeno consumato è circa pari a quattro volte il metano prodotto. Si ottengono anche ottime rese di conversione.

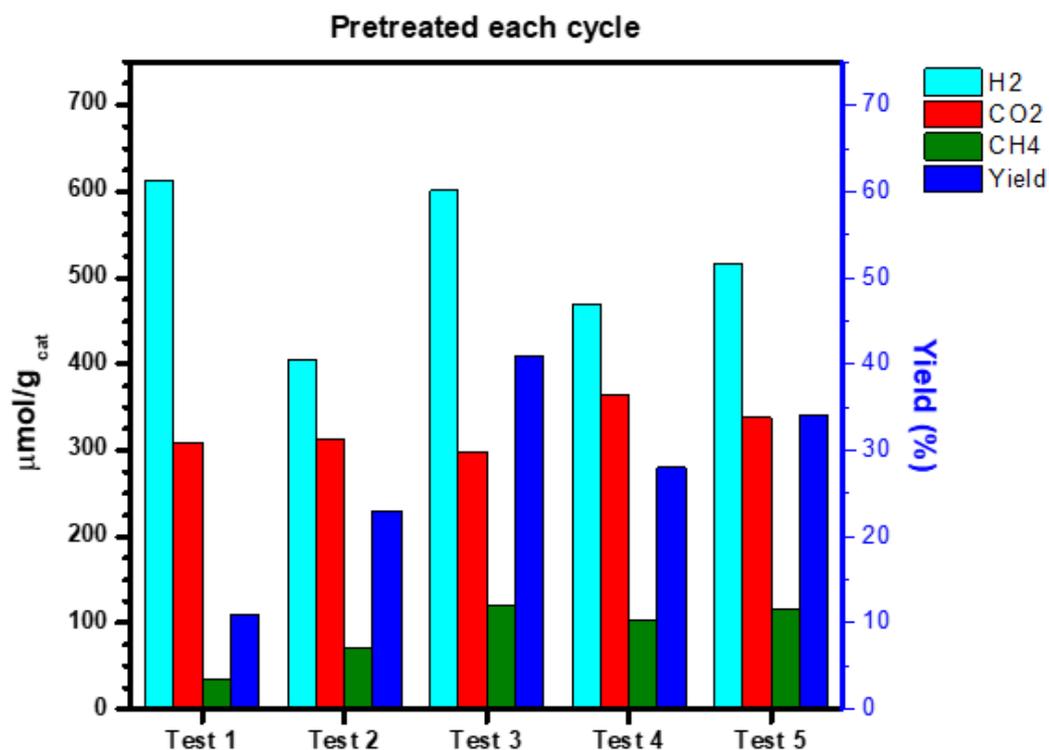


**Figura 6.12** Quantità di H<sub>2</sub> consumato (azzurro, asse sx), quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita (rosso, asse sx), quantità di metano prodotto (verde, asse sx) e resa di conversione (blu, asse dx) durante i test ciclici di metanazione (con pretrattamento in ogni ciclo) del campione 2Ru30CEAL

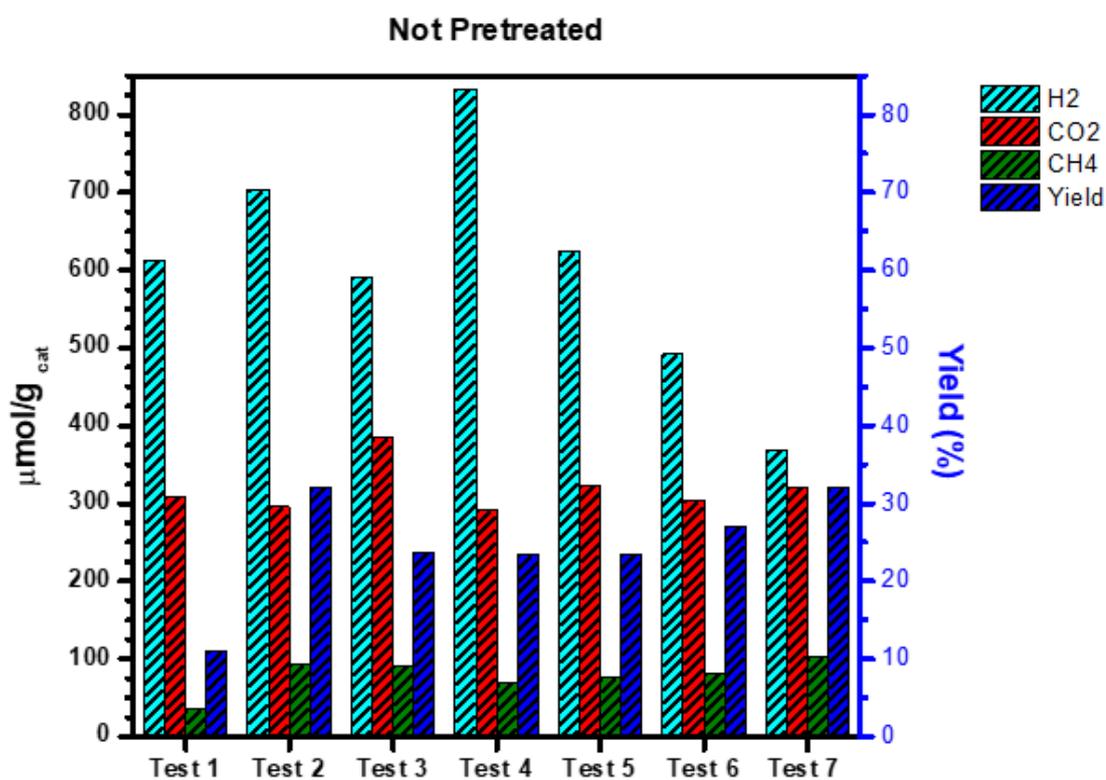


**Figura 6.13** Quantità di H<sub>2</sub> consumato (azzurro, asse sx), quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita (rosso, asse sx), quantità di metano prodotto (verde, asse sx) e resa di conversione (blu, asse dx) durante i test ciclici di metanazione (con singolo pretrattamento) del campione **2Ru30CEAL**.

Infine, in Fig. 6.14 e Fig. 6.15 sono rappresentati i risultati delle due diverse tipologie di test ciclico per il campione 2Ru30CEZM. Per quanto riguarda Fig. 6.14, la quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita si mantiene pressoché costante, a differenza del metano prodotto che aumenta nei primi tre cicli per poi raggiungere una condizione stazionaria. L'idrogeno consumato è di gran lunga in eccesso nei primi cicli, per poi assestarsi ad un valore circa pari al quadruplo del CH<sub>4</sub> prodotto. Osservando Fig. 6.15 si può notare come anche con questo sistema catalitico, le prestazioni migliorino effettuando un singolo pretrattamento. Le grandezze si assestano dopo un solo ciclo catalitico ad un valore pressoché stazionario, fatta eccezione per l'idrogeno consumato, che risulta sempre in eccesso.



**Figura 6.14** Quantità di H<sub>2</sub> consumato (azzurro, asse sx), quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita (rosso, asse sx), quantità di metano prodotto (verde, asse sx) e resa di conversione (blu, asse dx) durante i test ciclici di metanazione (con pretrattamento in ogni ciclo) del campione **2Ru30CEZM**.



**Figura 6.15** Quantità di H<sub>2</sub> consumato (azzurro, asse sx), quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita (rosso, asse sx), quantità di metano prodotto (verde, asse sx) e resa di conversione (blu, asse dx) durante i test ciclici di metanazione (con singolo pretrattamento) del campione **2Ru30CEZM**.

La differenza sostanziale fra il campione supportato da allumina e quello supportato da zeolite risiede nella capacità di convertire tutta la CO<sub>2</sub> adsorbita. Nel primo caso si raggiungono rese anche superiori all'80%, mostrando quindi come la CO<sub>2</sub> venga convertita per la quasi totalità. Nel secondo caso, nonostante si raggiungano quantità di metano paragonabili al primo campione, la resa di conversione è per lo più inferiore al 40%. La CO<sub>2</sub> viene adsorbita in quantità maggiore, ma non tutta viene idrogenata a metano.

## 7. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato affrontato lo studio su diversi catalizzatori bifunzionali utilizzati per l'idrogenazione termica della CO<sub>2</sub> a metano. Lo scopo di questo studio è stato quello di valutare, fra i diversi sistemi catalitici preparati, quello con le performance migliori durante il processo di metanazione. Tutti i campioni dei catalizzatori in esame sono stati caratterizzati mediante misure di diffrazione di raggi X per polveri (PXRD), misure di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> in isoterma (BET), misure di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e test in temperatura programmata (H<sub>2</sub>-TPR, CO<sub>2</sub>-TPD). In una prima fase sperimentale, è stata valutata la capacità di adsorbimento e desorbimento della CO<sub>2</sub> attraverso un reattore in quarzo. I test sono stati effettuati a pressione atmosferica, a tre diverse temperature (150 °C, 200 °C e 250 °C) e con una miscela all'8% di CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Dalla valutazione delle curve di breakthrough, sono stati selezionati due campioni (30 wt% CeO<sub>2</sub> supportato su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 30 wt% CeO<sub>2</sub> supportato su zeolite ZSM-5) per essere successivamente testati per la metanazione, previa impregnazione (2 wt%) con un precursore di Rutenio. Le prove sono state effettuate sia come test singolo, sia in cicli ripetuti, in modo da standardizzare la procedura in un primo momento e valutarne la stabilità successivamente.

Dai test di metanazione, effettuati in un reattore in quarzo con miscele di CO<sub>2</sub> all'8% in N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> al 5% in N<sub>2</sub>, è emerso come entrambi i sistemi catalitici raggiungano ottimi risultati in termini di quantità di metano prodotta per grammo di catalizzatore. La differenza sostanziale fra i due campioni la si osserva per la resa di conversione. Nel campione supportato da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, circa l'80 % della CO<sub>2</sub> adsorbita viene convertita a metano, mentre nel campione supportato da zeolite, la resa risulta inferiore al 40%. Quest'ultimo riesce ad adsorbire un maggior quantitativo di CO<sub>2</sub>, ma non a convertirla per la quasi totalità.

Il consumo di H<sub>2</sub> è nella maggior parte dei casi in eccesso rispetto al quantitativo richiesto per la riduzione della fase attiva e idrogenazione della CO<sub>2</sub>.

Le strade percorribili in questo ramo di ricerca sono molteplici. Si potrebbe effettuare una diversa sintesi del sistema catalitico, in modo da ottimizzarne la struttura e incrementare i difetti superficiali. Inoltre, l'aggiunta di un promotore elettronico migliorerebbe le capacità redox della ceria, incrementando le performance del catalizzatore.

Si dovrebbe allo stesso tempo cambiare le condizioni operativa del test di metanazione. In un'ottica applicativa industriale, i gas da trattare ricchi di CO<sub>2</sub> sono composti da una miscela gassosa di CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, uniti a diverse impurità e inquinanti. Quindi bisognerebbe studiare il comportamento dei catalizzatori bifunzionali in presenza di queste sostanze.

## 8. Sitografia.

[S1]<https://gazenergie.ch/it/sapere/dettaglio/knowledge-topic/4-le-reti-energetiche-si-integrano-tra-loro/>

[S2][https://www.researchgate.net/figure/Figura-61-Tipologia-di-isoterme-di-assorbimento-Sing-KSW-e-al\\_fig10\\_305903962](https://www.researchgate.net/figure/Figura-61-Tipologia-di-isoterme-di-assorbimento-Sing-KSW-e-al_fig10_305903962)

## 9. Bibliografia.

- [1] I. Hussain, «Recent advances in catalytic systems for CO<sub>2</sub> conversion to substitute natural gas (SNG): Perspective and challenges», *J. Energy Chem.*, p. 31, 2021.
- [2] W. Ahmad, «An experimental and thermodynamic study for conversion of CO<sub>2</sub> to CO and methane over Cu-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», *J. Environ. Chem. Eng.*, p. 11, 2016.
- [3] X. Jia, «Structural effect of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst on CO<sub>2</sub> methanation with enhanced activity», p. 11, 2019.
- [4] M. Boaro, «Ceria-Based Materials in Hydrogenation and Reforming Reactions for CO<sub>2</sub> Valorization», *Front. Chem.*, vol. 7, p. 24, 2019.
- [5] K. Liu, X. Xu, J. Xu, X. Fang, L. Liu, e X. Wang, «The distributions of alkaline earth metal oxides and their promotional effects on Ni/CeO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation», *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 38, pp. 113–124, mag. 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.01.016.
- [6] A. I. Tsiotsias, N. D. Charisiou, I. V. Yentekakis, e M. A. Goula, «The Role of Alkali and Alkaline Earth Metals in the CO<sub>2</sub> Methanation Reaction and the Combined Capture and Methanation of CO<sub>2</sub>», *Catalysts*, vol. 10, fasc. 7, p. 812, lug. 2020, doi: 10.3390/catal10070812.
- [7] L.-P. Merkouri, T. R. Reina, e M. S. Duyar, «Closing the Carbon Cycle with Dual Function Materials», *Energy Fuels*, vol. 35, fasc. 24, pp. 19859–19880, dic. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02729.
- [8] F. Hussin e M. K. Aroua, «Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews (2014–2018)», *J. Clean. Prod.*, vol. 253, p. 119707, apr. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119707.
- [9] J. F. D. Tapia, J.-Y. Lee, R. E. H. Ooi, D. C. Y. Foo, e R. R. Tan, «A review of optimization and decision-making models for the planning of CO<sub>2</sub> capture, utilization and storage (CCUS) systems», *Sustain. Prod. Consum.*, p. 15, 2018.
- [10] S. E. Hosseini e M. A. Wahid, «Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 850–866, mag. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.112.
- [11] M. N. Anwar, «CO<sub>2</sub> utilization: Turning greenhouse gas into fuels and valuable products», *J. Environ. Manage.*, p. 14, 2020.
- [12] G. Leonzio, «State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation», p. 29, 2018.
- [13] P. Battaglia, «Methanol synthesis through CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment», p. 16, 2021.
- [14] I. Ganesh, «Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review)», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 221–257, mar. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.11.045.
- [15] «ChemSusChem - 2011 - Quadrelli - Carbon Dioxide Recycling Emerging Large-Scale Technologies with Industrial Potential.pdf».

- [16] Y. Zhang, D. Li, S. Zhang, K. Wang, e J. Wu, «CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether over CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 prepared by combustion route», *RSC Adv*, vol. 4, fasc. 32, pp. 16391–16396, 2014, doi: 10.1039/C4RA00825A.
- [17] K. Hashimoto *et al.*, «Global CO<sub>2</sub> recycling—novel materials and prospect for prevention of global warming and abundant energy supply», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 267, fasc. 2, pp. 200–206, lug. 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00092-1.
- [18] I. Hussain, «Thermodynamic and experimental explorations of CO<sub>2</sub> methanation over highly active metal-free fibrous silica-beta zeolite (FS@SiO<sub>2</sub>-BEA) of innovative morphology», *Chem. Eng. Sci.*, p. 14, 2021.
- [19] M. C. Bacariza, I. Graça, J. M. Lopes, e C. Henriques, «Enhanced activity of CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>4</sub> over Ni based zeolites through the optimization of the Si/Al ratio», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 267, pp. 9–19, set. 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.03.010.
- [20] P. Garbis, C. Kern, e A. Jess, «Kinetics and Reactor Design Aspects of Selective Methanation of CO over a Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Rich Gases», p. 15, 2019.
- [21] M. R. Singh, C. Xiang, e N. S. Lewis, «Evaluation of flow schemes for near-neutral pH electrolytes in solar-fuel generators», *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, fasc. 3, pp. 458–466, 2017, doi: 10.1039/C7SE00062F.
- [22] I. Kuznecova e J. Gusca, «Property based ranking of CO and CO<sub>2</sub> methanation catalysts», p. 6.
- [23] I. Fuentes, «The reduction of Fe-bearing copper slag for its use as a catalyst in carbon oxide hydrogenation to methane. A contribution to sustainable catalysis», *J. Hazard. Mater.*, p. 9, 2020.
- [24] N. Fischer, R. Henkel, B. Hettel, M. Iglesias, G. Schaub, e M. Claeys, «Hydrocarbons via CO<sub>2</sub> Hydrogenation Over Iron Catalysts: The Effect of Potassium on Structure and Performance», *Catal. Lett.*, vol. 146, fasc. 2, pp. 509–517, feb. 2016, doi: 10.1007/s10562-015-1670-9.
- [25] S. E. Olesen, K. J. Andersson, C. D. Damsgaard, e I. Chorkendorff, «Deactivating Carbon Formation on a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst under Methanation Conditions», *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, fasc. 29, pp. 15556–15564, lug. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b03754.
- [26] X. Jia, N. Rui, X. Zhang, X. Hu, e C. Liu, «Ni/ZrO<sub>2</sub> by dielectric barrier discharge plasma decomposition with improved activity and enhanced coke resistance for CO methanation», *Catal. Today*, vol. 334, pp. 215–222, ago. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.11.020.
- [27] Z. Bian, «Effect of MoO<sub>3</sub> on catalytic performance and stability of the SBA-16 supported Ni-catalyst for CO methanation», p. 9, 2016.
- [28] «vecchio.pdf».
- [29] E. Kok, J. Scott, N. Cant, e D. Trimm, «The impact of ruthenium, lanthanum and activation conditions on the methanation activity of alumina-supported cobalt catalysts», *Catal. Today*, vol. 164, fasc. 1, pp. 297–301, apr. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.011.
- [30] R. Mutschler, E. Moioli, W. Luo, N. Gallandat, e A. Züttel, «CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction over pristine Fe, Co, Ni, Cu and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ru: Comparison and determination of the activation energies», *J. Catal.*, vol. 366, pp. 139–149, ott. 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.08.002.
- [31] G. Garbarino, «A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure», *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, p. 9.
- [32] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, R. R. Mukti, Y. H. Taufiq-Yap, e M. R. Sazegar, «Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO<sub>2</sub> methanation», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 359–368, apr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.09.015.

- [33] Q. Zheng, R. Farrauto, e A. Chau Nguyen, «Adsorption and Methanation of Flue Gas CO<sub>2</sub> with Dual Functional Catalytic Materials: A Parametric Study», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, fasc. 24, pp. 6768–6776, giu. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b01275.
- [34] N. Thakur, «Synthesis and biomedical applications of nanoceria, a redox active nanoparticle», p. 27, 2019.
- [35] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, e G. Dolcetti, «CO and CO<sub>2</sub> Hydrogenation under Transient Conditions over Rh-CeO<sub>2</sub>: Novel Positive Effects of Metal-support Interaction on Catalytic Activity and Selectivity», p. 2.
- [36] F. Wang *et al.*, «Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO<sub>2</sub> Catalyst toward CO<sub>2</sub> Methanation», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, fasc. 19, pp. 6298–6305, mag. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b02762.
- [37] M. Shamzhy, M. Opanasenko, P. Concepción, e A. Martínez, «New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, fasc. 4, pp. 1095–1149, 2019, doi: 10.1039/C8CS00887F.
- [38] J. Terreni, O. Sambalova, A. Borgschulte, S. Rudić, S. F. Parker, e A. J. Ramirez-Cuesta, «Volatile Hydrogen Intermediates of CO<sub>2</sub> Methanation by Inelastic Neutron Scattering», *Catalysts*, vol. 10, fasc. 4, p. 433, apr. 2020, doi: 10.3390/catal10040433.
- [39] A. Petala e P. Panagiotopoulou, «Methanation of CO<sub>2</sub> over alkali-promoted Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts: I. Effect of alkali additives on catalytic activity and selectivity», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 919–927, mag. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.048.
- [40] S. Cimino, F. Boccia, e L. Lisi, «Effect of alkali promoters (Li, Na, K) on the performance of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation to methane», *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 37, pp. 195–203, apr. 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2019.12.010.
- [41] T. A. Le, T. W. Kim, S. H. Lee, e E. D. Park, «Effects of Na content in Na/Ni/SiO<sub>2</sub> and Na/Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO and CO<sub>2</sub> methanation», *Catal. Today*, vol. 303, pp. 159–167, apr. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.09.031.
- [42] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, e W. Ding, «Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen», *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 21, fasc. 6, pp. 703–707, nov. 2012, doi: 10.1016/S1003-9953(11)60422-2.
- [43] P. Mierczynski, M. Mosinska, W. Maniukiewicz, M. Nowosielska, A. Czyłkowska, e M. I. Szyrkowska, «Oxy-steam reforming of methanol on copper catalysts», *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 127, fasc. 2, pp. 857–874, ago. 2019, doi: 10.1007/s11144-019-01609-6.
- [44] W. J. Lee *et al.*, «Recent trend in thermal catalytic low temperature CO<sub>2</sub> methanation: A critical review», *Catal. Today*, vol. 368, pp. 2–19, mag. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.02.017.
- [45] M. A. Cauqui e J. M. Rodríguez-Izquierdo, «Application of the sol-gel methods to catalyst preparation», *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 147–148, pp. 724–738, gen. 1992, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80707-0.
- [46] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, D. Gao, S. Wang, e S. Wang, «CO<sub>2</sub> methanation on Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalysts for the production of synthetic natural gas», *Fuel Process. Technol.*, vol. 123, pp. 166–171, lug. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.01.004.
- [47] N. M. Deraz, «The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. Precipitation and impregnation methods.», vol. 2, fasc. 1, p. 3, 2018.
- [48] «ChemSusChem - 2011 - Quadrelli - Carbon Dioxide Recycling Emerging Large-Scale Technologies with Industrial Potential.pdf».
- [49] S. Hwang, «Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni–Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by a coprecipitation method: Effect of precipitation agent», *J. Ind. Eng. Chem.*, p. 6, 2013.
- [50] C. H. Bartholomew, «Mechanisms of catalyst deactivation», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 212, fasc. 1–2, pp. 17–60, apr. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.

- [51] W. Boll *et al.*, «Gas Production, 3. Gas Treating», in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, A c. di Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, p. o12\_o02. doi: 10.1002/14356007.o12\_o02.
- [52] I. S. Omodolor, H. O. Otor, J. A. Andonegui, B. J. Allen, e A. C. Alba-Rubio, «Dual-Function Materials for CO<sub>2</sub> Capture and Conversion: A Review», *Ind Eng Chem Res*, p. 20, 2020.
- [53] A. H. Berger e A. S. Bhowan, «Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption», *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 562–567, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.01.089.
- [54] M. S. Duyar, «Dual function materials for CO<sub>2</sub> capture and conversion using renewable H<sub>2</sub>», p. 7, 2015.
- [55] B. Shao *et al.*, «CO<sub>2</sub> capture and in-situ conversion: recent progresses and perspectives», *Green Chem. Eng.*, vol. 3, fasc. 3, pp. 189–198, set. 2022, doi: 10.1016/j.gce.2021.11.009.
- [56] S. Tada, O. J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, e H. Kameyama, «Promotion of CO<sub>2</sub> methanation activity and CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures over Ru/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, fasc. 19, pp. 10090–10100, giu. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.133.
- [57] C. Wu e P. T. Williams, «Ni/CeO<sub>2</sub>/ZSM-5 catalysts for the production of hydrogen from the pyrolysis–gasification of polypropylene», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, fasc. 15, pp. 6242–6252, ago. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.121.
- [58] P. P. Tumkur *et al.*, «Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization for Biosafe Applications», p. 14, 2021.
- [59] S. Tada, O. J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, e H. Kameyama, «Promotion of CO<sub>2</sub> methanation activity and CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures over Ru/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, fasc. 19, pp. 10090–10100, giu. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.133.
- [60] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, fasc. 9–10, pp. 1051–1069, ott. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [61] E. Sartoretti *et al.*, «Nanostructured ceria-based catalysts doped with La and Nd: How acid-base sites and redox properties determine the oxidation mechanisms», *Catal. Today*, vol. 390–391, pp. 117–134, mag. 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.11.040.
- [62] J. Zhang, H. Wong, D. Yu, K. Kakushima, e H. Iwai, «X-ray photoelectron spectroscopy study of high-k CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stacked dielectrics», *AIP Adv.*, vol. 4, fasc. 11, p. 117117, nov. 2014, doi: 10.1063/1.4902017.
- [63] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, e S.-W. Chan, «Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy», *Surf. Sci.*, vol. 563, fasc. 1–3, pp. 74–82, ago. 2004, doi: 10.1016/j.susc.2004.05.138.
- [64] B. Dou, G. Lv, C. Wang, Q. Hao, e K. Hui, «Cerium doped copper/ZSM-5 catalysts used for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia», *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 549–556, giu. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.02.004.
- [65] S. López-Rodríguez, A. Davó-Quñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, e A. Bueno-López, «Effect of Ru loading on Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation», *Mol. Catal.*, vol. 515, p. 111911, ott. 2021, doi: 10.1016/j.mcat.2021.111911.
- [66] M. Jiang *et al.*, «A comparative study of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support prepared with different methods and its application on MoO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for sulfur-resistant methanation», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, pp. 267–277, nov. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.08.049.

- [67] N. D. Charisiou, A. Iordanidis, K. Polychronopoulou, I. V. Yentekakis, e M. A. Goula, «Studying the stability of Ni supported on modified with CeO<sub>2</sub> alumina catalysts for the biogas dry reforming reaction», *Mater. Today Proc.*, vol. 5, fasc. 14, pp. 27607–27616, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.09.081.
- [68] S. Wang *et al.*, «Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO<sub>2</sub> with methanol», *Nanoscale*, vol. 5, fasc. 12, p. 5582, 2013, doi: 10.1039/c3nr00831b.
- [69] B. Azambre, L. Zenboury, J. V. Weber, e P. Burg, «Surface characterization of acidic ceria–zirconia prepared by direct sulfation», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, fasc. 14, pp. 4570–4581, mag. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.02.049.