

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Studio di catalizzatori a base di Ni modificati  
con La per la metanazione della CO<sub>2</sub>

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Raffaele Antinori

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Giuseppe Fornasari

**CORRELATORE**

**Prof.ssa** Patricia Benito Martin

**Dott.** Giancosimo Sanghez de Luna

---

Anno Accademico 2018-2019

---



## **Parole chiave**

Metanazione

CO<sub>2</sub>

Composti idrotalcitici

Nichel

Lantanio



## Sommario

1. SCOPO DEL LAVORO .....	1
2. INTRODUZIONE.....	2
2.1 L'effetto serra .....	2
2.2 Il ciclo del carbonio .....	3
2.3 Cattura e separazione della CO <sub>2</sub> .....	6
2.3.1 Sistemi di cattura della CO <sub>2</sub> .....	7
2.4 Trasformazioni della CO <sub>2</sub> .....	10
2.4.1 Attivazione della CO <sub>2</sub> .....	11
2.4.2 Produzione di idrogeno .....	14
2.4.3 Valorizzazione chimica della CO <sub>2</sub> .....	15
2.5 Metanazione della CO <sub>2</sub> .....	18
2.5.1 Aspetti termodinamici .....	18
2.5.2 Meccanismo di reazione.....	20
2.5.3 Fasi attive della metanazione .....	21
2.5.4 Catalizzatori a base di Nichel.....	22
2.5.5 Reattori industriali.....	28
2.5.6 Esempi applicativi della metanazione .....	31
3. PARTE SPERIMENTALE .....	33
3.1 Preparazione dei catalizzatori.....	33
3.2 Metodi di caratterizzazione .....	34
3.2.1 Diffrazione ai Raggi X (XRD).....	34
3.2.2 Spettroscopia Raman.....	35
3.2.3 Adsorbimento/desorbimento di N <sub>2</sub> .....	36
3.2.4 HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy).....	38
3.2.5 Analisi di riduzione in programma di temperatura in H <sub>2</sub> .....	38
3.3 Prove catalitiche .....	39
4. RISULTATI E DISCUSSIONI.....	42
4.1 Catalizzatori NiLaAl.....	42
4.1.1 Caratterizzazione dei catalizzatori calcinati.....	42
4.1.2 Prove catalitiche .....	45
4.1.3 Caratterizzazione dei catalizzatori dopo le prove catalitiche .....	53
4.2 Catalizzatori NiLaAl modificati con Mg e Zn.....	55
4.2.1 Caratterizzazione dei catalizzatori calcinati.....	55

4.2.2	Prove catalitiche .....	59
4.2.3	Caratterizzazione dei campioni dopo le prove catalitiche.....	62
5.	CONCLUSIONI .....	67
	Bibliografia.....	68

# 1. SCOPO DEL LAVORO

Negli ultimi anni è cresciuto notevolmente l'interesse nei confronti della valorizzazione chimica della CO<sub>2</sub>, guidato dall'esigenza di ridurre le emissioni in atmosfera che rappresentano la principale causa del surriscaldamento globale. Particolare importanza stanno assumendo nuove tecnologie sostenibili note come *Power-to-Gas* (PtG) che consentono di mettere in collegamento la rete elettrica con la rete del gas mediante tre step ben precisi: produzione di elettricità da fonti rinnovabili, produzione di H<sub>2</sub> mediante elettrolisi dell'acqua ed infine produzione di metano dalla combinazione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> rinnovabile. Il metano prodotto, se possiede requisiti di purezza adeguati, può essere introdotto direttamente nella rete del gas.

Sistemi catalitici a base di Nichel sono attualmente i più studiati su scala industriale per la loro economicità e selettività, ma risultano essere poco attivi a basse temperature, dove la reazione invece è favorita dal punto di vista termodinamico. Per questo motivo è importante cercare di modificare questi catalizzatori per renderli attivi e stabili a basse temperature.

In questo lavoro di tesi si è studiata l'attività catalitica di catalizzatori derivati da composti tipo idrotalcite a base di Ni, modificati con La, per la reazione di metanazione della CO<sub>2</sub>. I catalizzatori sono stati preparati per coprecipitazione a pH costante, sottoposti a calcinazione ed infine caratterizzati e ridotti ad un'opportuna temperatura prima delle prove catalitiche.

La prima parte del lavoro è stata dedicata allo studio di catalizzatori Ni/La/Al per valutare l'effetto del La sulle prestazioni catalitiche (conversione in CO<sub>2</sub> e selettività in CH<sub>4</sub>) rispetto al catalizzatore senza La.

Nella seconda parte del lavoro invece sono stati studiati gli effetti dell'aggiunta di Zn e Mg, che modificano il supporto, ed anche dell'influenza della temperatura di riduzione della fase attiva.

## 2. INTRODUZIONE

Sin dalla sua nascita, il pianeta Terra ha subito nel corso del tempo numerosi cambiamenti climatici naturali. Dopo l'ultima era glaciale verificatasi 11700 anni fa, il clima ha subito un periodo di stabilità che sussiste sino ai giorni nostri [1]. Tuttavia, osservazioni scientifiche e modelli indicano che il clima terrestre sta cambiando come conseguenza delle attività umane [2].

### 2.1 L'effetto serra

La nostra atmosfera contiene dei gas noti come “*gas serra*” che, sebbene presenti in piccole quantità, sono trasparenti alla radiazione solare incidente ma sono capaci di assorbire la radiazione infrarossa riemessa dalla superficie della Terra. Questo assorbimento di radiazione infrarossa aumenta la temperatura media del pianeta da -18 a +15°C, rendendo il nostro pianeta compatibile allo sviluppo di forme vitali. Il principio fisico di questo effetto è simile a ciò che accade in una serra agricola: il materiale polimerico di cui è composta la serra è trasparente alla radiazione incidente ma assorbe la radiazione diffusa dalla superficie del terreno ad una lunghezza d'onda maggiore con conseguente aumento della temperatura interna (da qui il nome “*effetto serra*”) [3]

In figura 2.1 è illustrato il principio di funzionamento dell'effetto serra.

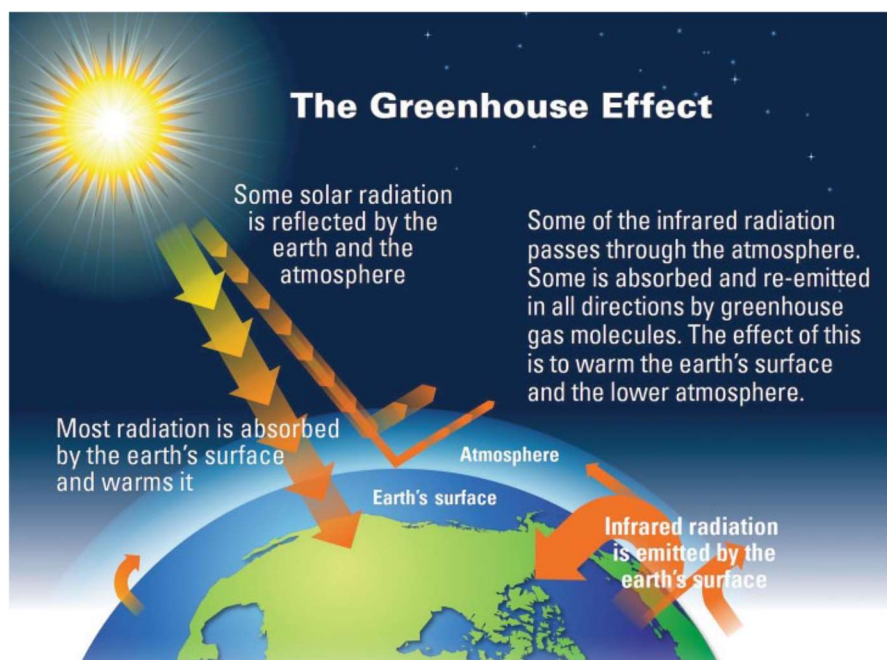


Figura 2.1 – L'effetto serra [4]



I principali gas che contribuiscono a questo fenomeno sono: il vapore acqueo (H<sub>2</sub>O), l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), il metano (CH<sub>4</sub>), l'ossido nitroso (N<sub>2</sub>O), l'ozono (O<sub>3</sub>) e composti alogenati come i clorofluorocarburi (CFC) [5].

Le fonti di emissione di questi gas possono essere di origine naturale, come nel caso delle eruzioni vulcaniche [6], o di origine antropogenica [5].

I gas serra permettono quindi lo sviluppo della vita sulla terra, ma se la loro concentrazione in atmosfera aumenta a causa di fonti antropogeniche, allora si possono verificare fenomeni di aumento della temperatura media terrestre (*Global Warming*) con conseguente cambiamenti climatici e potenziali disastri ambientali [7]. Negli ultimi anni l'utilizzo dei combustibili fossili ha alterato il naturale ciclo del carbonio portando ad un aumento costante della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera.

## 2.2 Il ciclo del carbonio

Il carbonio è uno dei componenti principali di tutte le sostanze organiche, piante e animali. Possiamo trovare il carbonio nelle acque sotto forma di ioni carbonato in forma libera come CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> oppure complessati con metalli come Ca<sup>2+</sup> per formare i sedimenti. I carbonati disciolti in acqua sono in equilibrio con l'anidride carbonica presente in atmosfera. Le creature non vegetali sulla terra o in acqua rilasciano CO<sub>2</sub> attraverso il processo di respirazione (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + 6O<sub>2</sub> → 6CO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O). La CO<sub>2</sub> emessa dalla respirazione viene in parte assorbita dagli oceani oppure assorbita dalle piante per la fotosintesi clorofilliana (6CO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O → C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + 6O<sub>2</sub>) convertendola in carboidrati ed ossigeno che servono a loro volta nella respirazione degli organismi viventi. La decomposizione degli organismi viventi e delle piante contribuisce al rilascio della CO<sub>2</sub> in atmosfera e alla formazione nel tempo di grandi depositi organici nel sottosuolo sotto forma di combustibili fossili. In figura 2.2 è illustrato il ciclo del carbonio.

Questo ciclo aveva stabilito il suo equilibrio nel corso di milioni di anni sino alla rivoluzione industriale [8] [9]. Da allora, il consumo di combustibili fossili per esigenze energetiche, ha portato ad un rapido aumento della CO<sub>2</sub> in atmosfera, interrompendo il ciclo globale del carbonio e determinando perciò un forte impatto nel riscaldamento planetario [10] come mostrato in figura 2.3.

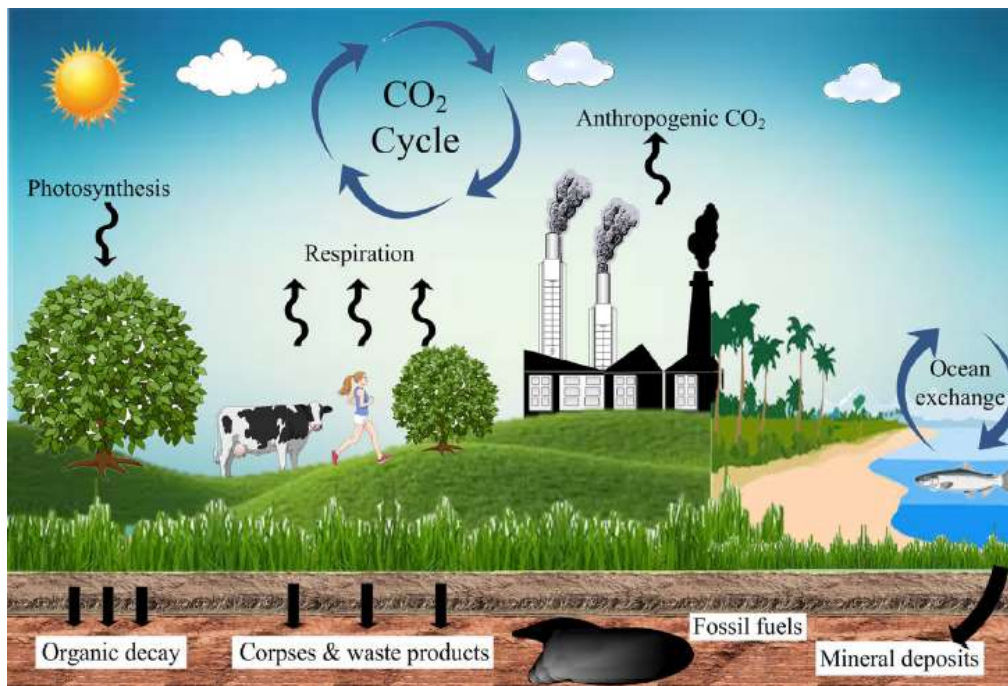


Figura 2.1 - Ciclo del carbonio [8]

Nel 2015 a Parigi si è svolta la “United Nations Climate Change Conference”, una conferenza internazionale sul cambiamento climatico, in cui 195 paesi del mondo hanno aderito al piano di riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> e degli altri gas serra, in modo da limitare l’incremento della temperatura media terrestre sotto i 2°C rispetto ai valori precedenti la rivoluzione industriale del 1850 [7], [10].

La fonte più ampia di analisi sui potenziali impatti dei cambiamenti climatici può essere trovata in un recente rapporto dell’IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) pubblicato nel 2018 [11].

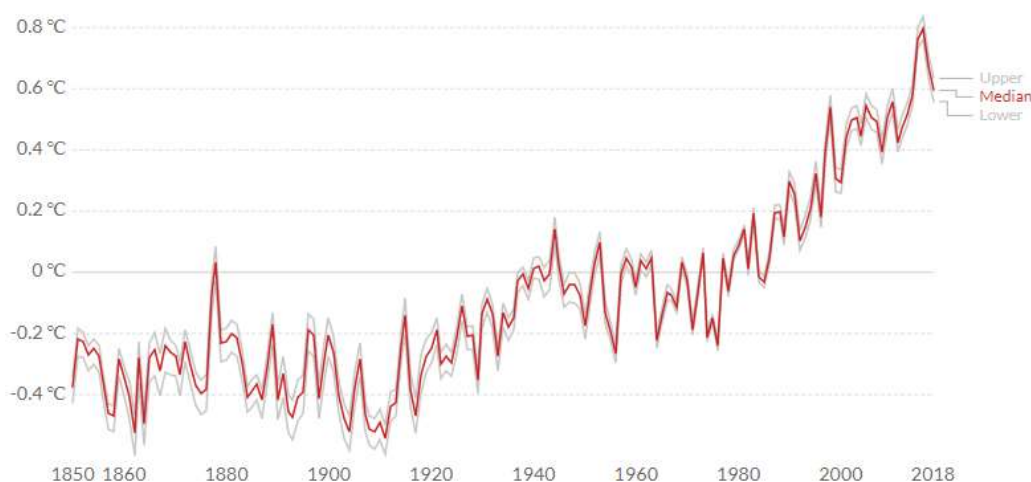


Figura 2.2 - Andamento della temperatura media terrestre tra 1850-2018 (Fonte: Met Office Hadley Centre) [10]

La “PBL Netherlands Environmental Assessment Agency” in un suo report del 2018 ha riportato invece le percentuali di gas serra emessi da fonti antropogeniche a livello mondiale in riferimento all’anno 2017 (figura 2.4) [12].

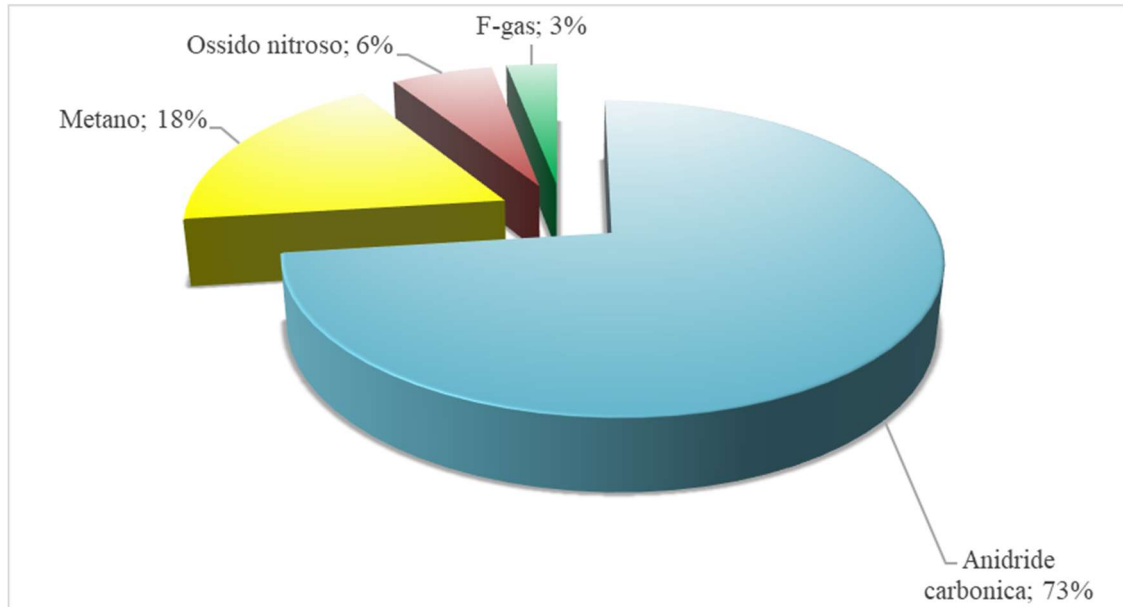


Figura 2.3 - Emissioni globali di gas serra [12]

Come si può notare, la CO<sub>2</sub> è il principale gas serra da fonti antropogeniche con oltre due terzi delle emissioni totali a livello globale.

Queste sono dovute all’utilizzo di combustibili fossili come materia prima per la produzione di energia con il rilascio in atmosfera di differenti quantità di anidride carbonica, acqua, ossido nitroso a seconda del tipo di combustibile che viene bruciato [5].

I principali settori responsabili dell’emissioni di CO<sub>2</sub> (figura 2.5) riguardano la produzione di elettricità e di calore, i mezzi di trasporto, le industrie manifatturiere e per l’edilizia. In piccola percentuale ci sono anche le attività residenziali, commerciali, pubblici servizi e tutto ciò che riguarda le attività agricole e l’uso del suolo [13].

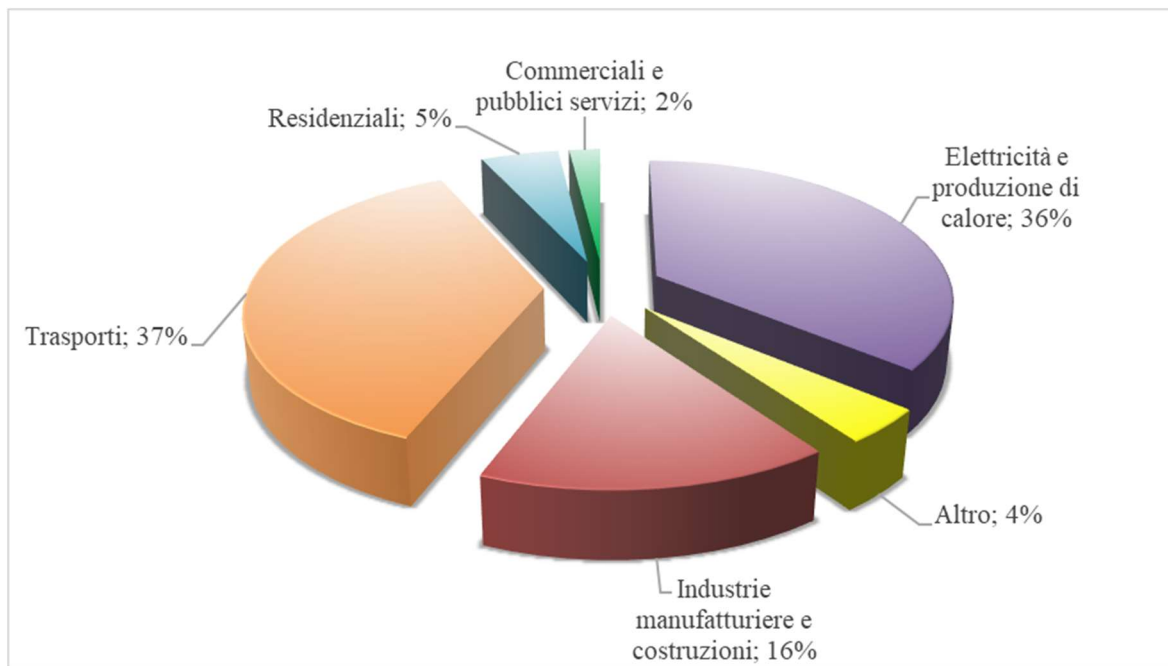


Figura 2.5 - Emissioni di CO<sub>2</sub> per settore economico (Fonte IEA) [13]

### 2.3 Cattura e separazione della CO<sub>2</sub>

La strategia energetica dell'Unione Europea (UE) prevede per il 2030 e il 2050 obiettivi specifici per la transizione dell'attuale sistema energetico europeo verso un sistema a basse emissioni di CO<sub>2</sub> (riduzione del 40%) e gas serra ed un aumento della quota di energie prodotte da fonte rinnovabile (almeno del 27%) [14].

Nonostante gli sforzi, il continuo aumento delle emissioni ha indotto l'IPCC a proporre nuove soluzioni tecnologiche che permettano di catturare la CO<sub>2</sub> emessa da impianti ad alta intensità energetica come ad esempio centrali elettriche, raffinerie di petrolio e impianti per la fabbricazione di ferro, acciaio e cemento [15].

Queste tecnologie vanno sotto il nome di CCS (Carbon Capture and Storage) e il processo si sviluppa in tre fasi: cattura della CO<sub>2</sub>, trasporto e successivo stoccaggio in grandi formazioni geologiche sotterranee.

Recentemente, un'alternativa al CCS, ovvero il Carbon Capture and Utilization (CCU) risulta un'opzione interessante per valorizzare la CO<sub>2</sub> come reagente di partenza per la sintesi di sostanze chimiche, plastiche e combustibili (figura 2.6) [16].

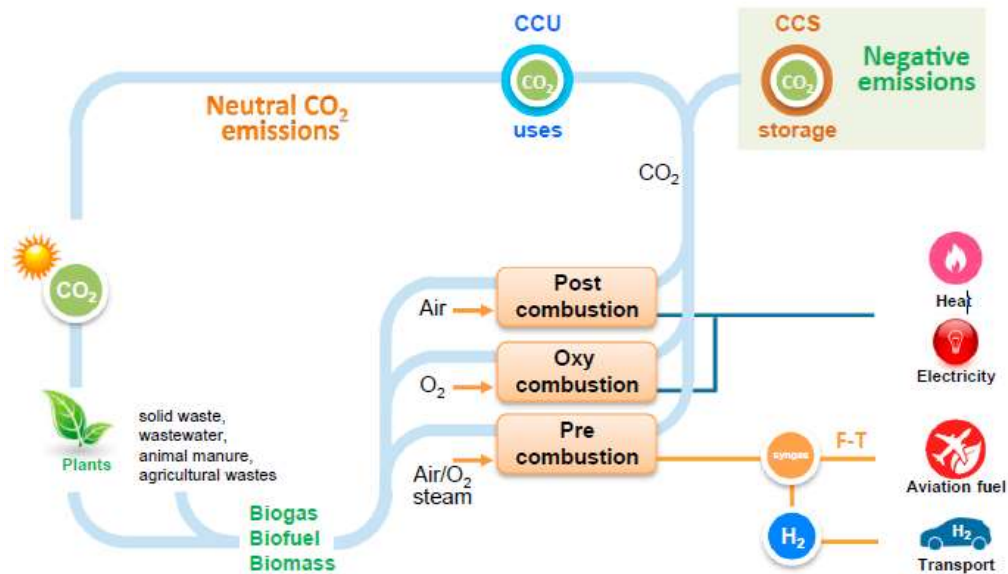


Figura 2.6 - Carbon capture utilization and storage [17]

### 2.3.1 Sistemi di cattura della CO<sub>2</sub>

Data la diversità dei processi industriali che generano CO<sub>2</sub>, esistono una grande varietà di sistemi di cattura, compatibili con un determinato tipo di processo [18].

I più comuni sistemi di cattura di sono:

#### A. ASSORBIMENTO CON SOLVENTE

Questo processo si basa sull'affinità chimica di un solvente che sia in grado di sciogliere selettivamente le CO<sub>2</sub> ma non ossigeno, azoto o altri componenti della corrente gassosa.

A tal fine, si accoppia l'assorbimento fisico con reazione chimica, usando come fluido di processo soluzioni acquose basiche. Un esempio di solvente basico molto utilizzato è la monoetanoloammina (MEA). Successivamente, la soluzione ricca in CO<sub>2</sub> viene desorbita mediante un processo di stripping con rigenerazione del solvente (figura 2.7).

Le condizioni ottimali per l'assorbimento sono basse temperature e alte pressioni. Solitamente la corrente gassosa che giunge nell'apparato di assorbimento viene pre-trattata per rimuovere impurezze come SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e particolato che possono compromettere il funzionamento dell'apparecchiatura [19] [20].

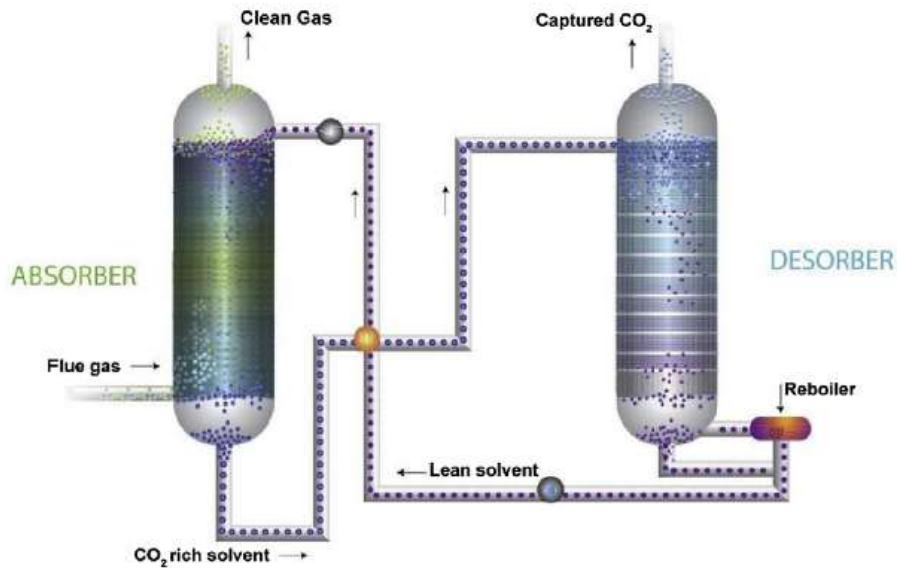


Figura 2.7 - Processi di assorbimento e stripping della CO<sub>2</sub> [8]

## B. SOLIDI ASSORBENTI

Un'alternativa all'assorbimento della CO<sub>2</sub> con solventi basici è la cattura della CO<sub>2</sub> con solidi assorbenti come ossidi di metalli alcalino terrosi. La differenza con la tecnica precedente sta nel fatto che l'assorbimento non avviene più con un liquido ma con un solido che è in grado di reagire con la CO<sub>2</sub>. Il solido più utilizzato per la sua abbondanza ed economicità è il CaO. Questo ossido metallico è in grado di assorbire fino a 0.78g<sub>CO2</sub>/g<sub>ADSORBENTE</sub>. La CO<sub>2</sub> viene catturata dal CaO attraverso la reazione reversibile di carbonatazione [21] :  $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3\text{(s)}$

Le temperature di esercizio di questi solidi assorbenti sono molto alte (800°C per l'assorbimento e 1000°C circa per il desorbimento) ma gli assorbimenti sono molto veloci. Una volta terminato il processo di assorbimento, il solido viene appunto rigenerato in un reattore secondario e riciclato nel reattore di partenza [20].

## C. ADSORBIMENTO

In questo processo la corrente gassosa viene fatta passare attraverso un materiale poroso che, in base alla dimensione dei pori, è in grado di adsorbire selettivamente determinate molecole. L'adsorbimento può essere eseguito su materiali artificiali come carboni attivi, setacci molecolari e zeoliti [20].

I due metodi più importanti per l'adsorbimento sono il Pressure Swing Adsorption (PSA) e il Temperature Swing Adsorption (TSA). In entrambi i casi l'adsorbimento dipende da

temperatura, pressione parziale di CO<sub>2</sub>, forze superficiali (energia di interazione tra CO<sub>2</sub> e materiale adsorbente) e dimensioni dei pori o area superficiale disponibile dell'adsorbente [22].

#### D. MEMBRANE

Le membrane sono materiali porosi che permettono la permeazione selettiva di un gas (figura 2.8). La selettività della membrana ai diversi gas è legata alla natura del materiale che la compone, mentre il flusso di gas attraverso la membrana è guidato da una differenza di pressione tra monte e valle della stessa. Perciò i flussi ad alta pressione sono preferiti per la separazione a membrana.

Ci sono diversi tipi di materiali utilizzati come membrana: polimerici, metallici, ceramici, che possono trovare applicazione nei sistemi di cattura della CO<sub>2</sub> [19]. Solitamente lo spessore dello strato diffusivo gioca un ruolo molto importante nel grado di permeazione del sistema [20].

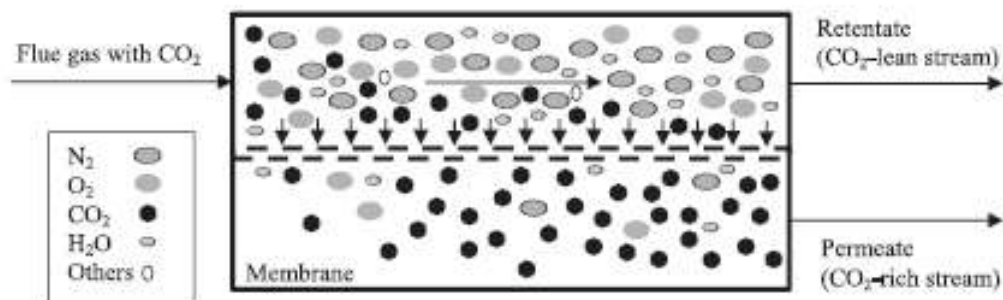


Figura 2.8 - schema di una membrana per la separazione della CO<sub>2</sub> [23]

Attualmente stanno emergendo sistemi a membrana che sono in grado di accoppiare in un unico apparato reazione e separazione. Un esempio applicativo di questo sistema è nella reazione accoppiata tra Steam Reforming del Metano e Water Gas Shift (figura 2.9). A mano a mano che le reazioni decorrono, viene sottratto l'H<sub>2</sub> prodotto attraverso una membrana selettiva con il vantaggio non solo di spostare l'equilibrio verso i prodotti (quindi conversioni maggiori) ma anche di avere in uscita dal reattore una corrente già privata di H<sub>2</sub> e ricca in CO<sub>2</sub> senza bisogno di ulteriori apparati di separazione a valle [19].

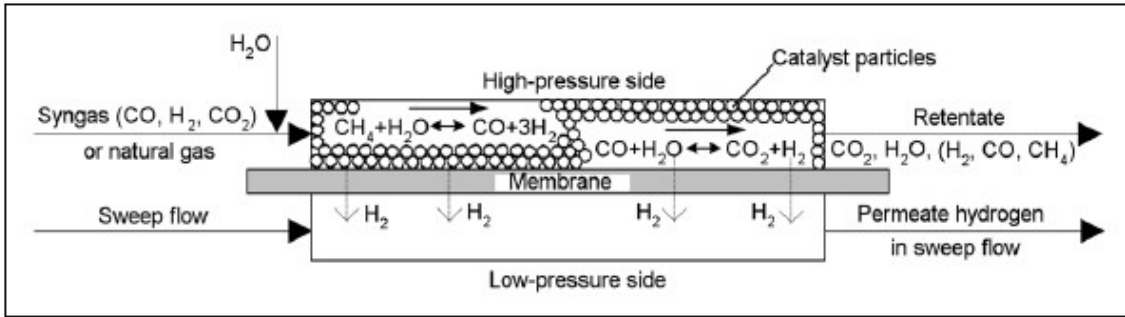


Figura 2.9 - Membrana selettiva al passaggio dell' $H_2$  [19]

## E. SEPARAZIONE CRIOGENICA

La separazione criogenica si basa sul presupposto che tutti i componenti della fase gas eccetto  $CO_2$  e  $N_2$  siano stati rimossi prima del raffreddamento. Una volta rimossi i componenti indesiderati, il gas rimanente è inviato in una camera criogenica dove vengono impostati valori di temperatura e pressione in grado di liquefare selettivamente la  $CO_2$  (il punto triplo della  $CO_2$  è a  $T \sim -56^\circ C$  e  $P \sim 5 \text{ atm}$ ) che esce dal fondo della camera mentre l' $N_2$  esce dall'alto come incondensabile (figura 2.10) [20].

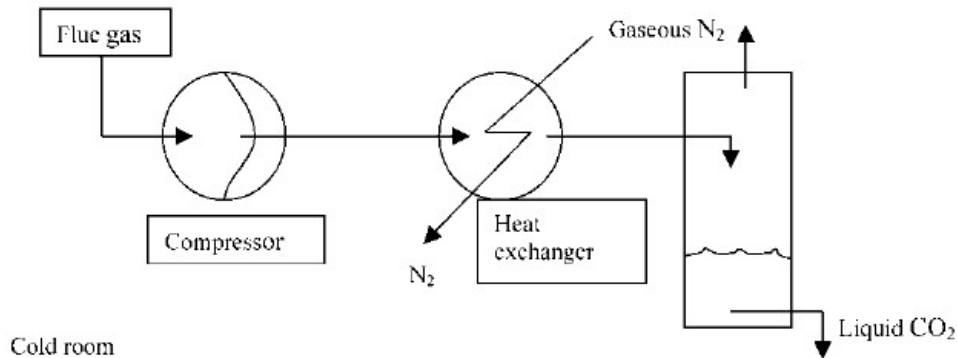


Figura 2.10 - separazione criogenica della  $CO_2$  [20]

### 2.4 Trasformazioni della $CO_2$

Una volta catturata, la  $CO_2$  può trovare numerose applicazioni dal punto di vista industriale. Le forme di valorizzazione della  $CO_2$  possono essere suddivise in due categorie (figura 2.11) [8]:

- *Valorizzazione fisica*: oltre ad essere utilizzato nell'industria alimentare come gas per bevande e germicida, la  $CO_2$  trova applicazioni nella produzione di ghiaccio



secco, estintori, solventi supercritici, refrigeranti, fluidi di processo, o in allevamenti di alghe per la fotosintesi

- *Valorizzazione chimica*: la CO<sub>2</sub> può essere usata come materia prima per la sintesi di numerosi composti chimici come metano, metanolo, idrocarburi tramite Fischer-Tropsch, dimetiletere (DME), dimetilcarbonato (DMC), poliuretani e altri composti che verranno discussi in questo paragrafo.

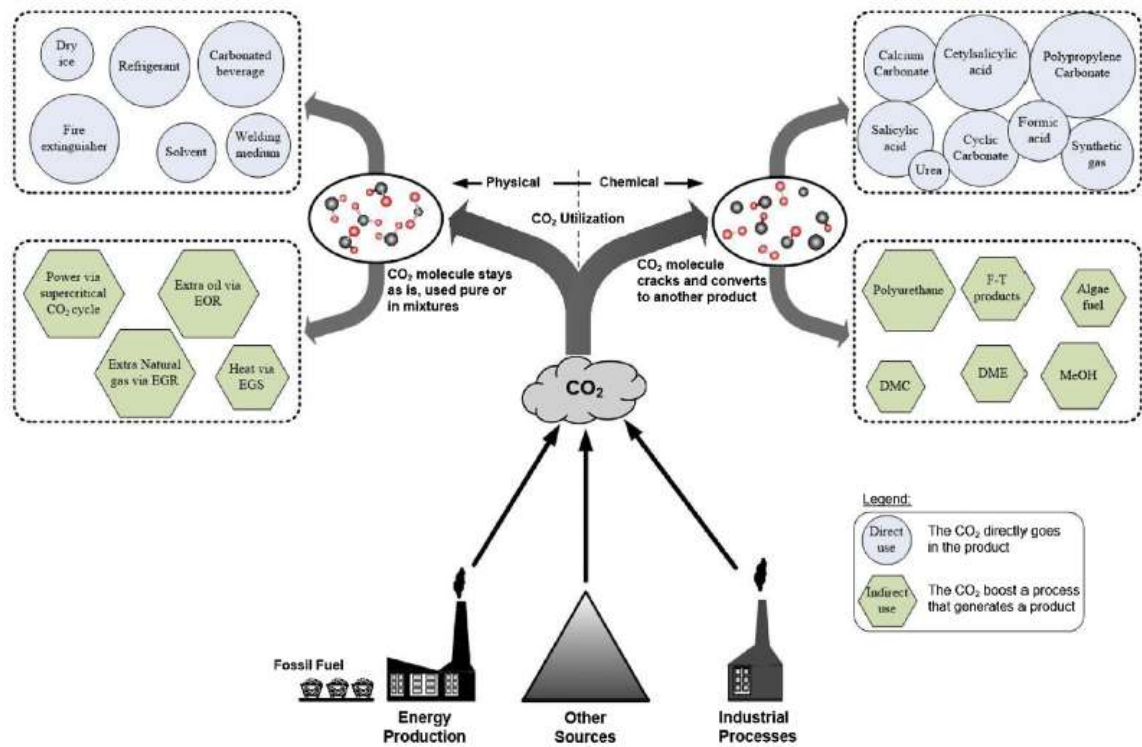


Figura 2.11 - Utilizzi della CO<sub>2</sub> [8]

### 2.4.1 Attivazione della CO<sub>2</sub>

La CO<sub>2</sub>, nel suo stato fondamentale, è una molecola lineare non polare con lunghezze di legame C-O molto corte (0,117 nm). La CO<sub>2</sub> presenta il più alto stato di ossidazione del carbonio (+4) ed è spesso il prodotto finale della maggior parte dei processi di ossidazione, il che la rende una molecola termodinamicamente molto stabile ( $\Delta H_f^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ). L'attivazione della CO<sub>2</sub> richiede pertanto energie molto elevate [24].

Nello stato fondamentale, l'orbitale occupato a più alta energia (HOMO) è centrato sugli atomi di ossigeno che di conseguenza assumono carattere nucleofilo. L'orbitale non occupato a più bassa energia (LUMO) è invece centrato sull'atomo di carbonio, il che lo rende un centro elettrofilo. Quando la CO<sub>2</sub> è coordinata con un metallo, avviene un cambiamento di geometria della molecola, ossia si riduce l'angolo O-C-O con la

conseguente diminuzione in energia del LUMO. In questa situazione è più facile per il metallo trasferire un elettrone alla  $CO_2$  complessata per formare il radical anione  $CO_2^- \cdot$  (specie attivata) [25].

Attualmente esistono quattro principali vie per la sua attivazione (figura 2.12): termica, fotocatalitica, elettrocatalitica e con plasma [26].

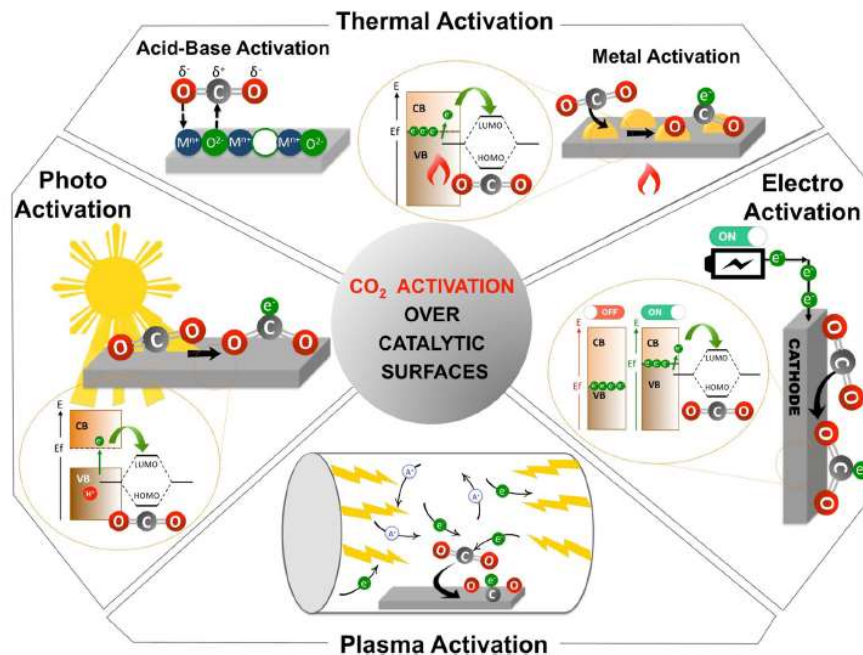


Figura 2.12 - metodi più comuni di attivazione della  $CO_2$  [26]

### A. ATTIVAZIONE TERMICA

L'attivazione consiste in un trasferimento elettronico dalla banda di conduzione (CB) del catalizzatore metallico all'orbitale LUMO della  $CO_2$  adsorbita sulla superficie, mediante energia termica. Si forma sulla superficie il radicale  $CO_2^- \cdot$ . La configurazione di questo anione dipende dal tipo di metallo perché gli orbitali atomici di quest'ultimo differiscono tra loro. Metalli come Fe, Co, Ni e Cu, riescono a legare fortemente il radicale sulla superficie con basse barriere energetiche per l'attivazione della  $CO_2$ . Inoltre la  $CO_2$  presenta caratteristiche anfotere, il che permette l'interazione con ossidi metallici che possiedono siti basici (es. MgO), mediante il carbonio elettrone-povero, e con ossidi metallici che possiedono siti acidi (es.  $\gamma-Al_2O_3$ ) mediante l'ossigeno elettrone-ricco.

### B. ATTIVAZIONE FOTOCATALITICA

I fotocatalizzatori sono dei materiali semiconduttori che assorbono la radiazione luminosa di lunghezza d'onda caratteristica con sufficiente energia da promuovere una separazione

di carica interna. Gli elettroni foto-eccitati infatti vengono promossi dalla banda di valenza (VB) alla banda di conduzione (CB) e successivamente trasferiti alla  $\text{CO}_2$  adsorbita sulla superficie del catalizzatore stesso. Anche in questo caso abbiamo la formazione della specie radicalica anionica  $\text{CO}_2^- \cdot$ . Indipendentemente dalle conoscenze acquisite nel corso degli anni, l'efficienza della foto-conversione della  $\text{CO}_2$  rimane bassa rispetto agli altri sistemi. Il vantaggio sta nella possibilità di utilizzare la luce solare come fonte rinnovabile per l'attivazione della  $\text{CO}_2$ .

### **C. ATTIVAZIONE ELETTROCATALITICA**

Il principio di funzionamento può essere considerato simile alla fotocatalisi. L'attivazione della  $\text{CO}_2$  adsorbita sulla superficie del metallo avviene per trasferimento di carica all'interfaccia metallica. Il potenziale applicato dipende dal tipo di metallo ma solitamente si aggira intorno ai 1,90 V vs NHE (Normal Hydrogen Electrode). Nella realtà capita spesso che i potenziali siano ancora più negativi rispetto a quelli teorici. Ciò dipende dal tipo di elettrodo, pH, elettrolita, concentrazione di  $\text{CO}_2$ , pressione e temperatura. Anche in questo caso un vantaggio importante riguarda la possibilità di utilizzare elettricità prodotta da fonti rinnovabili.

### **D. ATTIVAZIONE CON PLASMA**

E' una tecnica emergente ma in grado di guidare la conversione della  $\text{CO}_2$  con alte produttività, selettività ed input energetici più bassi. Il plasma è lo stato in cui l'elettrone non è legato a nessun atomo o molecola ma esiste come gas ionizzato. Molecole e atomi in questo stato sono molto reattivi e permettono perciò la rottura di legami con più facilità. Questa tecnica viene molto utilizzata per dissociare  $\text{CO}_2$  a CO e  $\text{O}_2$ , la presenza di un catalizzatore oltretutto facilita l'aumento della conversione.

La maggior parte delle reazioni della  $\text{CO}_2$  catalizzate da metalli sono svolte in presenza di idrogeno. E' stato scoperto infatti che la  $\text{CO}_2$  può venire continuamente attivata, grazie alla riduzione costante dell'idrogeno. Questi intermedi possiedono una reattività ancora maggiore rispetto al radical anione di partenza. Essi sono fondamentali per la produzione di prodotti chimici di interesse industriale come CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

## 2.4.2 Produzione di idrogeno

L'idrogeno da usare per l'attivazione della CO<sub>2</sub> deve essere prodotto da risorse energetiche rinnovabili, acqua e biomasse attraverso una varietà di processi come termolisi, fotolisi ed elettrolisi dell'acqua, e trattamenti termochimici e biochimici delle biomasse (figura 2.13). L'elettrolisi dell'acqua è la tecnologia più semplice per la produzione di grandi quantità di idrogeno utilizzando energia elettrica prodotta da fonte rinnovabile, senza l'ausilio dei tradizionali metodi che utilizzano i combustibili fossili [27].

La reazione di elettrolisi dell'acqua per dare idrogeno e ossigeno può essere suddivisa nelle due seguenti semi-reazioni (reaz. 1 e 2) [28]:



Dalla loro combinazione si ottiene la reazione totale (reaz. 3)

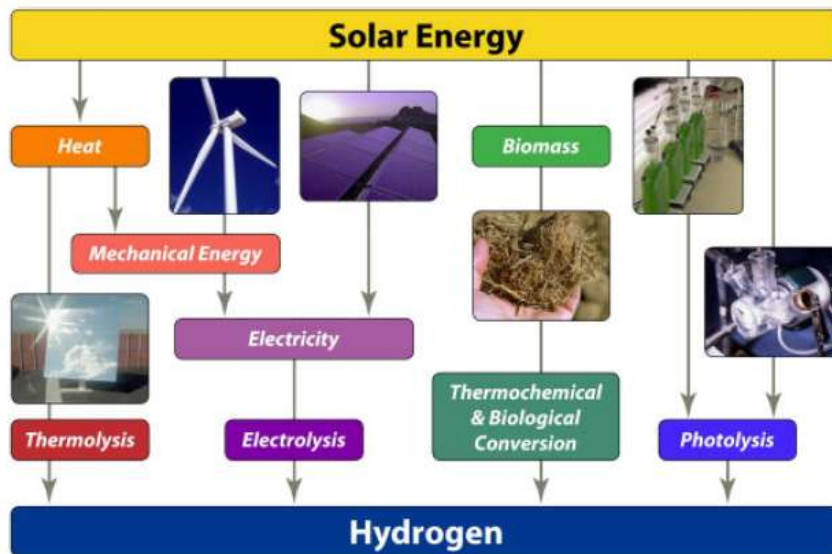


Figura 2.13 - metodi di produzione di H<sub>2</sub> da fonti rinnovabili [27]

I processi per la produzione di idrogeno che coinvolgono le biomasse, come la pirolisi, gassificazione e fermentazione, sono meno sviluppati rispetto all'elettrolisi ma permettono di ottenere idrogeno da materiali di scarto lignocellulosici.

La gassificazione consiste nel trattamento termico della biomassa in difetto di ossigeno in modo da ottenere una componente gassosa nota come syngas in cui è presente H<sub>2</sub>. Nella pirolisi invece la biomassa viene trattata termicamente in assenza di ossigeno in modo da

ottenere tre frazioni: una solida (il char), una liquida contenente prodotti chimici ad alto valore aggiunto e una gassosa contenente H<sub>2</sub>.

La fermentazione anaerobica di biomasse come zuccheri, amminoacidi e acidi grassi ad opera di batteri che possiedono l'enzima idrogenasi, porta anch'essa alla produzione di gas contenenti H<sub>2</sub>.

L'energia solare può essere utilizzata quindi non solo per produrre energia elettrica tramite il fotovoltaico e promuovere l'elettrolisi dell'acqua, ma può essere utilizzata come fonte di calore per i processi di termolisi (scissione termica dell'acqua) o per i processi di fotolisi (scissione dell'acqua tramite radiazione elettromagnetica) [27].

### 2.4.3 Valorizzazione chimica della CO<sub>2</sub>

La CO<sub>2</sub> può essere convertita, attraverso reazioni esotermiche o endotermiche, in un certo numero di composti chimici di base, combustibili e altri prodotti.

Alcuni importanti esempi di reazioni chimiche in cui è coinvolta la CO<sub>2</sub> sono:

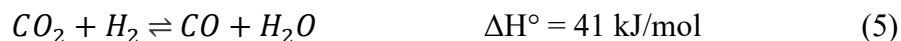
#### A. PRODUZIONE DI SYNGAS

La CO<sub>2</sub> può reagire con il metano tramite una reazione ormai ben nota, il Dry Reforming del Metano (DRM – reaz. 4), favorita ad alte temperature. Il prodotto di reazione è il gas di sintesi, con un rapporto H<sub>2</sub>/CO = 1 che può essere utilizzato per la sintesi di metanolo o la reazione di Fischer-Tropsch per produrre idrocarburi [8]. Catalizzatori a base di metalli nobili (e.g. Rh e Ru) manifestano alte attività, selettività e stabilità per il DRM [29].



#### B. PRODUZIONE DI CO

Oltre al Dry Reforming del Metano, si può produrre CO anche attraverso la reazione di Water Gas Shift inversa (RWGS – reaz. 5):



Siccome la RWGS è leggermente endotermica, risulta termodinamicamente favorita a temperature sopra i 750°C [31]. La RWGS è attualmente studiata con sistemi catalitici a base di Cu, Pt a Rh immobilizzati su vari supporti [32].

### C. PRODUZIONE DI METANOLO

Il metanolo è attualmente prodotto su larga scala da partendo da syngas ricco in CO<sub>2</sub>, cioè da CO (reaz. 6) e CO<sub>2</sub> (reaz. 7) utilizzando catalizzatori eterogenei. La reazione è esotermica e perciò termodinamicamente favorita a basse temperature.



Il costo del processo partendo da CO<sub>2</sub> è maggiore rispetto a quello con CO ma il vantaggio sta nell'utilizzo di una materia prima presente nei gas emessi dalla maggior parte processi industriali.

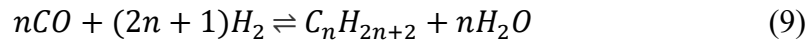


Catalizzatori a base di Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono attualmente studiati per la sintesi del metanolo sia da syngas che partendo direttamente da CO<sub>2</sub> anche se si stanno cercando delle formulazioni alternative per la conversione di miscele pure di CO<sub>2</sub> [33].

### D. SINTESI DI FISCHER-TROPSCH

La conversione del syngas in idrocarburi a catena lunga fu studiata per la prima volta da Fischer e Tropsch (F-T) all'inizio del '900. Il syngas è convertito in una miscela liquida di idrocarburi in presenza di catalizzatori eterogenei a base di Fe o Co.

La CO<sub>2</sub> è direttamente collegata alla sintesi di idrocarburi F-T attraverso lo stadio iniziale di produzione di CO mediante la RWGS (reaz. 8) e successiva reazione catalizzata del CO con H<sub>2</sub> (reaz. 9) per produrre i relativi idrocarburi [34] [8].



La reazione Fischer-Tropsch non si limita alla produzione dei singoli alcani a catena lunga, ma produce una miscela di composti nota come "crude oil" in cui sono presenti alcani, alcheni, alcoli, carbonili, acidi carbossili, la cui composizione dipende dal tipo di catalizzatore che viene utilizzato. E' molto importante perciò studiare i parametri operativi che governano la selettività dei prodotti F-T [35].

Le attuali tecnologie sostenibili per la produzione di idrocarburi F-T e di metanolo vanno sotto il nome di *Power-to-Liquids* (PtL). Queste tecnologie coinvolgono la produzione di elettricità da fonti rinnovabili, cattura della CO<sub>2</sub> dalle fonti di emissione, produzione di H<sub>2</sub> mediante elettrolisi dell'acqua ed infine sintesi dei combustibili liquidi [36].

## E. PRODUZIONE DI METANO

Il metano è un vettore energetico molto importante. Oltre ad essere il principale componente del gas naturale, il metano può essere prodotto per via sintetica mediante l'idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> (reaz. 10) [37].



Attualmente si stanno sviluppando tecnologie sostenibili note come *Power-to-Gas* (PtG) che, come nel PtL, consentono di mettere in collegamento la rete elettrica con la rete del gas mediante tre step ben precisi: produzione di elettricità da fonti rinnovabili, produzione di H<sub>2</sub> mediante elettrolisi dell'acqua ed infine produzione di metano dalla combinazione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> rinnovabile (figura 2.14) [28].

Il metano prodotto, se possiede requisiti di purezza adeguati, può essere introdotto direttamente nella rete del gas [38].

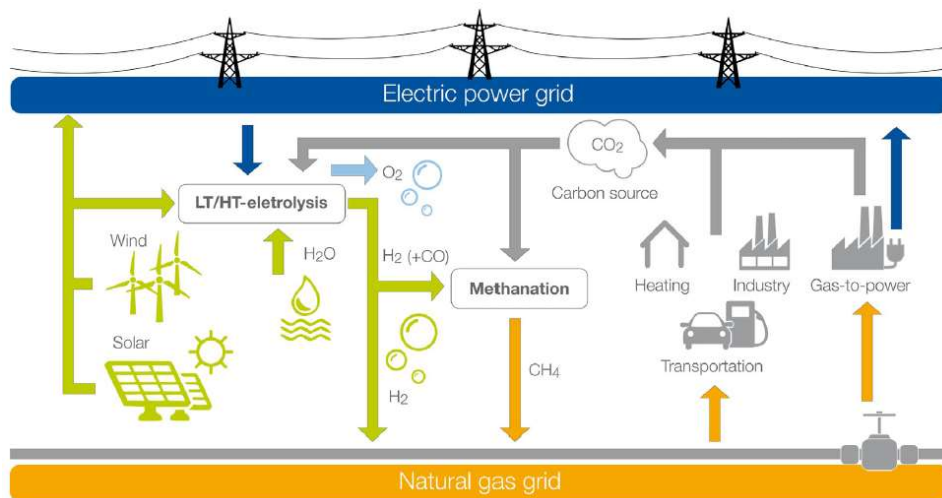


Figura 2.14 - Tecnologia Power-to-Gas [38]

## F. ALTRI PRODOTTI DERIVANTI DALLA CO<sub>2</sub>

La CO<sub>2</sub> viene utilizzata normalmente anche per la produzione di altri composti chimici molto importanti dal punto di vista industriale. Ad esempio, la CO<sub>2</sub> reagisce prontamente con l'ammoniaca per dare l'urea, prodotta ormai in larga scala.

Alcuni esempi di sostanze chimiche prodotte da CO<sub>2</sub> sono: acido formico, dimetilcarbonato (DMC) o carbonati ciclici, poliuretani, acidi carbossilici, carbonati inorganici (es: CaCO<sub>3</sub>) e dimetil etere (DME). Quest'ultimo viene prodotto per disidratazione di due molecole di metanolo ottenute da syngas [8].

In figura 2.15 sono schematizzate le principali reazioni in cui è coinvolta la CO<sub>2</sub>.

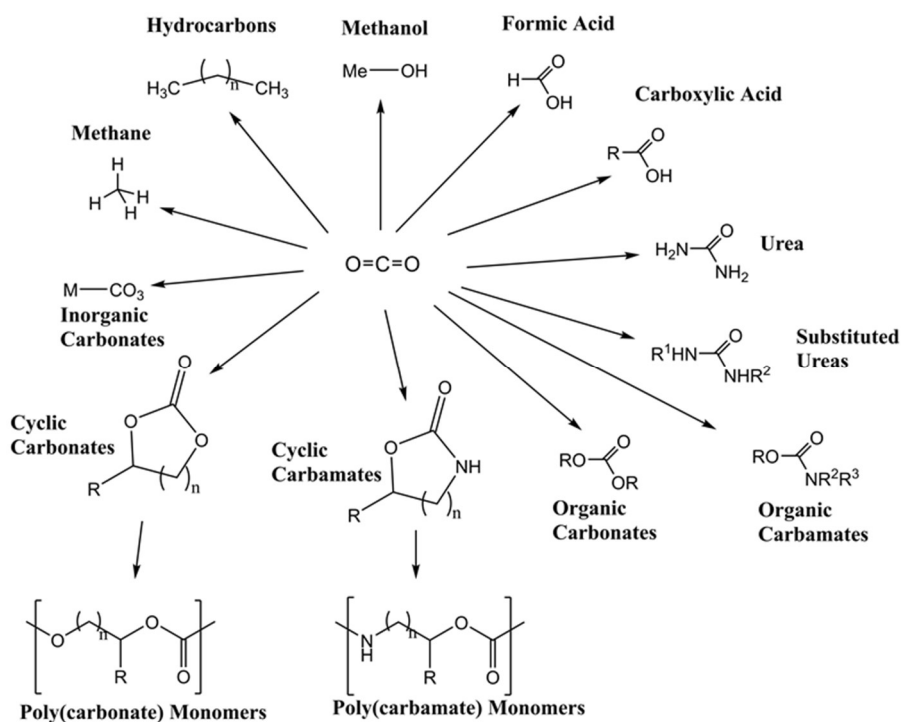


Figura 2.15- Schema delle principali trasformazioni della  $\text{CO}_2$  (Fonte: <https://www.chemistryworld.com>)

## 2.5 Metanazione della $\text{CO}_2$

L'idrogenazione dell'anidride carbonica a metano (reaz. 10), nota anche come reazione di Sabatier, è un importante processo catalitico per la valorizzazione chimica della  $\text{CO}_2$  [39]. Storicamente, la principale applicazione industriale della metanazione era quella di rimuovere tracce di  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  dall'alimentazione ricca di  $\text{H}_2$  negli impianti di produzione dell'ammoniaca. Dopo la crisi petrolifera degli anni '70, la metanazione della  $\text{CO}_2$  è stata studiata come alternativa alla metanazione del  $\text{CO}$ , nel tentativo di sfruttare effluenti gassosi diversi dal syngas [40].

### 2.5.1 Aspetti termodinamici

La metanazione della  $\text{CO}_2$  è una reazione reversibile, esotermica e termodinamicamente favorita a basse temperature ( $\Delta G^\circ = -130,8 \text{ kJ/mol}$ ). Il processo è favorito da basse temperature, alte pressioni e ad alti rapporti  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . A parità di pressione, la composizione all'equilibrio dipende sostanzialmente dalla temperatura e dal rapporto tra i due reagenti. All'aumentare della temperatura, per effetto dell'endotermicità della RWGS, il  $\text{CO}$  è il prodotto maggiormente favorito dall'idrogenazione della  $\text{CO}_2$  rispetto al  $\text{CH}_4$ . L'aumento del rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ha invece effetti positivi sulla selettività in  $\text{CH}_4$ , mentre rapporti bassi implicano una significativa ed indesiderata formazione di carbone sulla superficie



catalitica e l'ossidazione del catalizzatore [37]. Lavorare con un largo eccesso di  $H_2$  favorisce perciò la reazione di metanazione, ma aumenta anche la sua quantità nel gas in uscita dal reattore e ciò implica la necessità di processi di purificazione a valle, per rendere il metano idoneo all'immissione nella rete del gas. In definitiva, la metanazione della  $CO_2$  è vantaggiosa a temperature inferiori a  $300-350^\circ C$ , alte pressioni e rapporto  $H_2/CO_2 = 4$  [38].

In figura 2.16 sono riportate le composizioni all'equilibrio dei componenti in funzione della temperatura di reazione, a pressione 1 bar e a differenti rapporti  $H_2/CO_2$  [37].

Dal punto di vista dell'equilibrio termodinamico, al fine di ottenere una resa migliore di  $CH_4$  da  $CO_2$  e  $H_2$ , si dovrebbe lavorare in condizioni tali da evitare la formazione di composti secondari indesiderati come  $CO$  e carbone [37]. Inoltre, considerando che la riduzione completa del carbonio, dal suo massimo stato di ossidazione è un processo ad otto elettroni con notevoli limitazioni cinetiche, è necessario l'utilizzo di catalizzatori per avere un'apprezzabile conversione dell'anidride carbonica e selettività in metano [38].

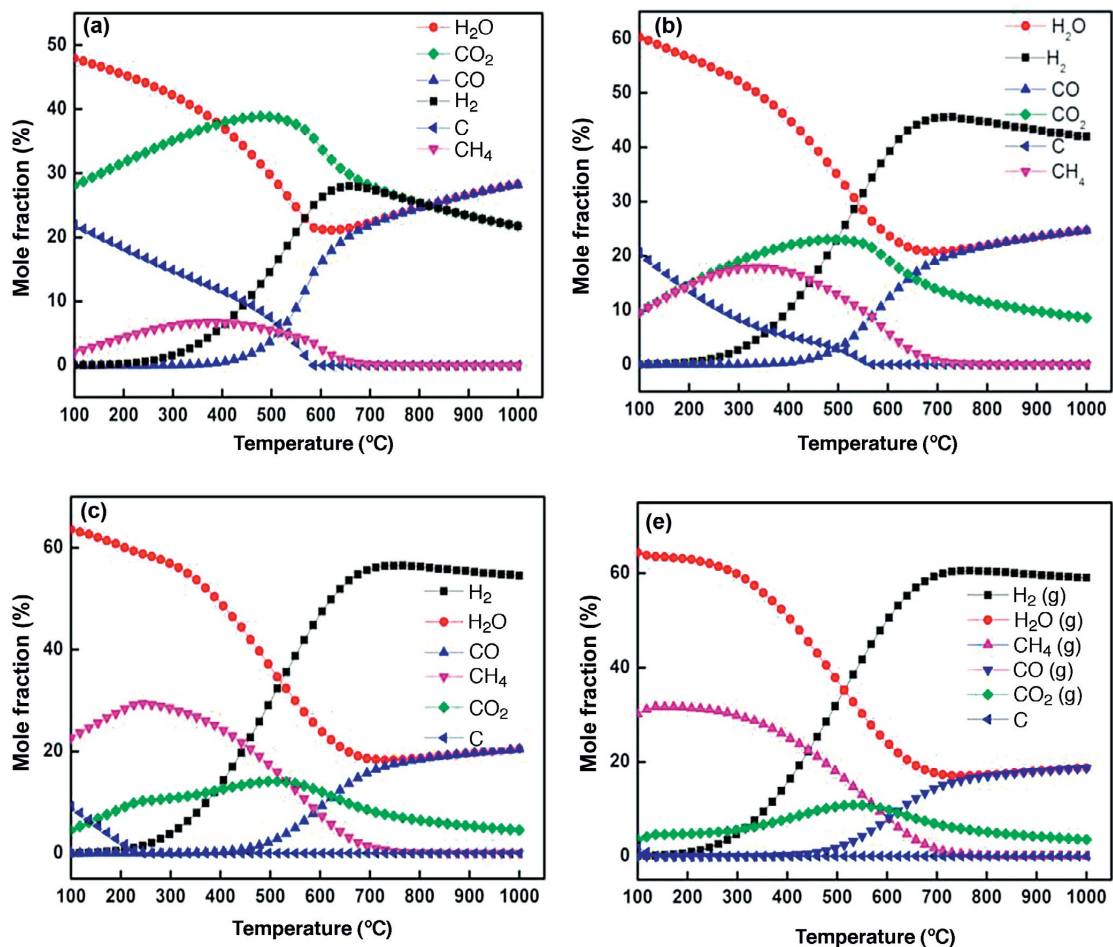


Figura 2.16 – Composizioni all'equilibrio dei componenti in funzione della temperatura di reazione al variare del rapporto  $H_2/CO_2$ . (a)  $H_2/CO_2 = 1/1$ , (b)  $H_2/CO_2 = 2/1$ , (c)  $H_2/CO_2 = 3/1$ , (e)  $H_2/CO_2 = 4/1$  [37]

### 2.5.2 Meccanismo di reazione

Sebbene la metanazione della  $\text{CO}_2$  sia una reazione chimicamente semplice, il suo meccanismo è difficile da definire con esattezza. Esistono diverse opinioni sulla natura dell'intermedio coinvolto nello stadio cineticamente determinante della reazione [39].

I meccanismi fino ad ora proposti si possono suddividere in due categorie [38]:

#### A. MECCANISMO ASSOCIATIVO

Nello schema associativo (figura 2.17) la  $\text{CO}_2$  in fase gas viene adsorbita sul supporto come carbonato, bicarbonato o  $\text{CO}_{3\text{ad}}$  (mono- o bidentato) e reagisce con gli atomi di idrogeno adsorbiti (preventivamente attivati sulla fase metallica) per formare specie ossigenate intermedie come formiati  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ , e formili  $\text{CHO}_{\text{ad}}$ . Il formiato è in grado di formare il metano per ulteriori idrogenazioni. L'interfaccia metallo-supporto è perciò la sede del sito attivo. L'idrogeno molecolare viene scisso, sulla superficie del metallo, nelle due specie atomiche adsorbite  $\text{H}_{\text{ad}}$  e trasferito al supporto. L'interfaccia metallo-supporto dovrebbe rafforzare il legame delle specie  $\text{H}_x\text{CO}$  per facilitare la scissione del legame C-O e ottenere metano con alta selettività.

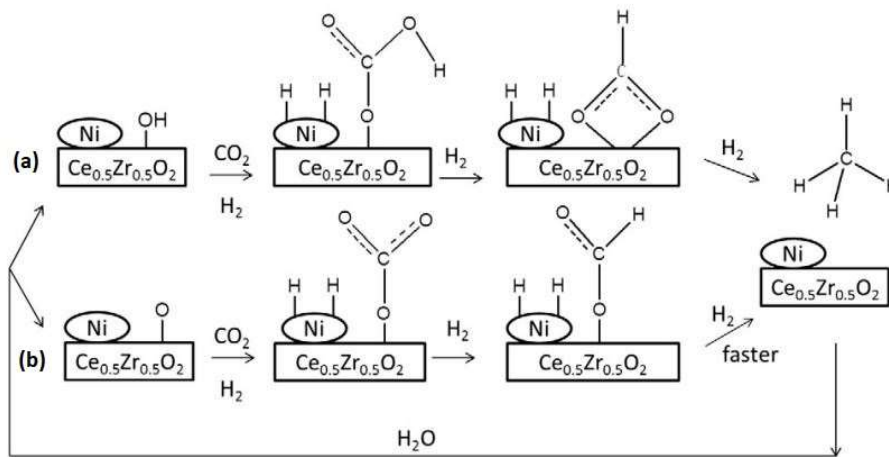


Figura 2.17 – Esempio di possibile meccanismo associativo della metanazione con catalizzatore  $\text{Ni/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ .  $\text{CO}_2$  adsorbita come bicarbonato (a) e carbonato (b) [41]

#### B. MECCANISMO DISSOCIATIVO

Nel meccanismo dissociativo, la  $\text{CO}_2$  dalla fase gas viene adsorbita e scissa in un carbonile ( $\text{C}=\text{O}$ ) e in un atomo di ossigeno. Il sito attivo è la superficie della particella metallica dove la barriera di rottura del legame C-O viene ridotta in modo da permettere la formazione di specie intermedie come  $\text{CO}_{\text{ad}}$  e successiva idrogenazione sulla superficie metallica [42]. La formazione del carbonio sulla superficie del catalizzatore può avvenire o per rottura

semplice del legame C-O o per disproporzionamento di due molecole di CO con formazione di C e CO<sub>2</sub> (reazione di Boudouard).

I meccanismi di reazione sono altamente correlati alla struttura dei siti attivi. Un cambiamento delle dimensioni delle particelle del metallo influisce sulla quantità di siti attivi disponibili. Maggiore è la dimensione di queste particelle, minore è il numero di siti attivi disponibili a parità in peso di catalizzatore [38] [43]. Mentre la presenza di siti basici nel supporto favorirà il meccanismo associativo.

### 2.5.3 Fasi attive della metanazione

La metanazione della CO<sub>2</sub> è attualmente studiata utilizzando sistemi catalitici basati su metalli dell'VIII gruppo della tavola periodica supportati su vari ossidi metallici [39].

Molti di questi metalli, che mostrano attività nella metanazione, sono illustrati in figura 2.18.

6	7	8	9	10	11
24 <b>Cr</b> Chromium	25 <b>Mn</b> Manganese	26 <b>Fe</b> Iron	27 <b>Co</b> Cobalt	28 <b>Ni</b> Nickel	29 <b>Cu</b> Copper
42 <b>Mo</b> Molybdenum	43 <b>Tc</b> Technetium	44 <b>Ru</b> Ruthenium	45 <b>Rh</b> Rhodium	46 <b>Pd</b> Palladium	47 <b>Ag</b> Silver
74 <b>W</b> Tungsten	75 <b>Re</b> Rhenium	76 <b>Os</b> Osmium	77 <b>Ir</b> Iridium	78 <b>Pt</b> Platinum	79 <b>Au</b> Gold

Figura 2.18 - Metalli attivi nella metanazione della CO<sub>2</sub> [44]

Il rutenio è noto per essere il metallo più attivo nella metanazione sia di CO che di CO<sub>2</sub>. Presenta un'eccellente attività a bassa temperatura e alta resistenza all'ossidazione, ma il suo problema principale è legato al costo molto elevato che ne limita la sua applicazione a livello industriale, nonché alla minore selettività.

Il nichel è il catalizzatore metallico più selettivo nella metanazione. Pur avendo un'attività minore, il nichel presenta un costo decisamente più basso rispetto al rutenio, il che lo rende il metallo ideale per applicazioni industriali.

Il cobalto presenta un'attività che è molto simile al nichel ma è molto più costoso di quest'ultimo. Altri metalli interessati che vengono studiati nella metanazione sono il ferro

che presenta una buona attività ma scarsa selettività in metano e il molibdeno che però presenta un'attività decisamente più scarsa rispetto agli altri metalli [44].

L'ordine di reattività e selettività dei vari metalli può essere riassunta come segue [45]:

Attività: Ru > Fe > Ni > Co > Mo

Selettività: Ni > Co > Fe > Ru

Oltre alla fase attiva anche il supporto, i promotori e il metodo di preparazione svolgono un ruolo importante nelle prestazioni catalitiche [44].

La scelta del supporto gioca un ruolo fondamentale nel determinare le proprietà fisiche del catalizzatore come la morfologia, il grado di dispersione della fase attiva, numero di facce esposte e l'area superficiale [37]. Una migliore dispersione della fase attiva e un'area superficiale più elevata implicano un maggior numero di siti attivi disponibili e, nella maggior parte dei casi, un aumento dell'attività catalitica. Il supporto influenza anche la stabilità termica del catalizzatore e la sua resistenza alla disattivazione [46].

Il metodo di preparazione del catalizzatore invece può influenzare la struttura cristallina, la dispersione del metallo e la quantità di fase attiva depositata [38]. La preparazione di catalizzatori metallici supportati ad alta area superficiale e con un alto grado di dispersione della fase attiva è da sempre l'obiettivo primario della ricerca [39].

#### 2.5.4 Catalizzatori a base di Nichel

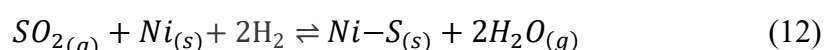
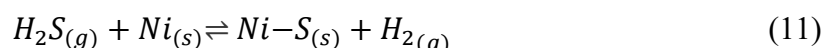
Sistemi catalitici a base di nichel sono attualmente i più studiati per applicazioni su scala industriale [38]. L'obiettivo primario è sempre quello di produrre metano da immettere nella rete del gas e di integrare il calore prodotto dalla metanazione, in processi che richiedono energia termica [28]. La metanazione trova perciò impiego nelle industrie che producono larghe quantità di CO<sub>2</sub> come acciaierie, cementifici, raffinerie di petrolio e centrali elettriche, ma anche negli impianti di gassificazione delle biomasse per aumentare la quantità di metano dal syngas [47] e negli impianti di produzione di biogas da fermentazioni anaerobiche per ridurre il contenuto di CO<sub>2</sub> ed aumentare il quantitativo di metano nella corrente del biogas [48].

##### 2.5.4.1 Disattivazione del nichel

Una delle principali problematiche del nichel è legata alla sua disattivazione. Le cause di disattivazione del nichel verranno spiegate a seguire [44]:

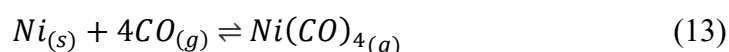
### A. Avvelenamento

Il nichel può reagire con una grande quantità di impurezze presenti nella corrente gassosa come composti clorurati, ammoniaci, composti solforati o alcali. Il problema più diffuso riguarda i composti solforati, specialmente quando viene sfruttata la metanazione a valle dei processi di gassificazione delle biomasse o carbone. L'avvelenamento da composti solforati segue le reazioni 11 e 12 [49]:



### B. Reazioni solido-gas

La reazione solido-gas è un meccanismo di disattivazione meno importante. Solitamente la formazione di complessi organometallici con CO (reaz. 13) avviene intorno ai 230°C. Tuttavia temperature così basse non vengono raggiunte a causa della scarsa attività dei catalizzatori a temperature inferiori a 250°C.



### C. Degradazione termica

La degradazione termica del nichel, detta anche sinterizzazione, è un problema diffuso quando si usano reattori a letto fisso adiabatici, dove è molto comune la formazione di punti caldi (hot spot). La sinterizzazione consiste in un'agglomerazione delle particelle di catalizzatore portando ad una perdita di area superficiale e una conseguente diminuzione dell'attività catalitica. A seconda del catalizzatore, è necessario evitare temperature superiori ai 500°C. Tuttavia, sul mercato sono disponibili catalizzatori che resistono fino a 600-700°C.

### D. Deposizione di carbone

La deposizione di carbone è un problema poco diffuso nella metanazione e può essere evitato. Questo tipo di meccanismo segue la reazione di Boudouard (reaz. 14):



Il CO disproporziona a CO<sub>2</sub> e C<sub>(s)</sub> con deposito di carbonio sulla superficie del catalizzatore. Per evitare questo problema si può aggiungere vapore o lavorare con un rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> più elevato, in tal modo sia l'acqua che H<sub>2</sub> reagiscono con il carbonio impedendone la deposizione.

#### E. Processi meccanici

In presenza di reattori a letto fluido, il catalizzatore può subire fenomeni di attrito sulle pareti del reattore, e delle particelle fra loro, con conseguente danneggiamento. Questo fenomeno non accade se si utilizza un reattore a letto fisso.

Può accadere inoltre che in seguito a stress termici (riscaldamento o raffreddamento rapido) o stress meccanici (fluttuazioni di pressione) si possano verificare fenomeni di frantumazione del catalizzatore.

#### 2.5.4.2 Supporti metallici

Nichel supportati su vari ossidi metallici sono i più comuni catalizzatori studiati per la metanazione della CO<sub>2</sub>. Alcuni di questi supporti sono: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e zeoliti [38].

Supporti a base di  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono poco costosi e possiedono elevata area superficiale e struttura porosa molto sviluppata. Tuttavia questi tipi di catalizzatori soffrono di notevoli problematiche legate alla disattivazione, ciò richiede l'utilizzo di promotori come MgO per migliorarne le caratteristiche di stabilità e di attività [50] [51]. Studi recenti hanno dimostrato che presenza di La in catalizzatori Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrementa notevolmente l'attività con selettività in metano vicine al 100% a basse temperature. Il La infatti agisce come promotore aumentando notevolmente la forza dei siti basici e di conseguenza l'adsorbimento della CO<sub>2</sub> [52].

Altri studi hanno dimostrato che l'aggiunta di CeO<sub>2</sub> ad un catalizzatore Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante impregnazione migliora notevolmente non solo la conversione della CO<sub>2</sub> e la selettività in metano, ma anche la stabilità del catalizzatore stesso nel tempo [53].

Sono stati studiati anche supporti a base di SiO<sub>2</sub> molto efficienti, noti con la sigla MSN (Mesoporous Silica Nanoparticles). Sono strutture ordinate che possiedono dimensioni nanometriche, area superficiale, volume dei pori molto elevati, e buona stabilità. Ni/MSN per la metanazione della CO<sub>2</sub> sono preparati via sol-gel e mediante metodi di impregnazione. L'elevata attività di queste strutture è dovuta alla presenza della porosità

inter- e intra particellare che rende accessibili una grande quantità di siti basici. Questi ultimi sono dovuti agli ossigeni dei silicati che fungono da basi di Lewis [54] [55].

Altri supporti molto promettenti nella preparazione di catalizzatori supportati per la metanazione, sono gli ossidi binari Ceria-Zirconia (CZ). La zirconia è interessante per la trasformazione della CO<sub>2</sub> grazie alle sue caratteristiche acido/base e alla capacità di adsorbimento della CO<sub>2</sub>. La ceria invece introduce eccellenti proprietà redox grazie alla sua capacità di interagire con l'ossigeno in presenza di bassi rapporti Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> [56]. Perciò l'interazione Ce-Zr permette di combinare l'alta concentrazione delle vacanze di ossigeno, all'eccellente dispersione del nichel in virtù del fatto che gli ioni Ni<sup>2+</sup> sono in grado di inserirsi nella struttura Ce-Zr, migliorando le proprietà redox del materiale e aumentando la stabilità del nichel alla sinterizzazione [57].

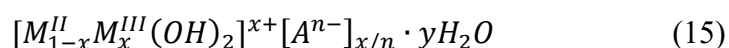
Altre tipologie di supporti studiati nella metanazione sono le zeoliti. Queste presentano nanostrutture chimicamente attive in grado di fornire elevata porosità e proprietà adsorbenti. Il vantaggio nella metanazione sta nel fatto che la zeolite è in grado di assorbire acqua prodotta dalla metanazione, sottraendola ai prodotti e spostando l'equilibrio verso una conversione maggiore di CO<sub>2</sub> [58].

La sfida più importante nell'applicazione industriale della metanazione è lo sviluppo di un catalizzatore che sia in grado di fornire adeguati valori di conversione, selettività e stabilità, tenendo conto anche delle questioni economiche [44]. In questo contesto, composti con strutture idrotalcitiche hanno attirato crescente attenzione come precursori di catalizzatori con eccellenti proprietà chimico-fisiche [59].

#### 2.5.4.3 Composti idrotalciti

I composti idrotalcitici (figura 2.19) hanno una struttura simile alla brucite, Mg(OH)<sub>2</sub> in cui gli ioni Mg<sup>2+</sup> sono legati a degli ioni OH<sup>-</sup> in struttura ottaedrica. Questo ottaedro condivide i bordi con altri ottaedri per formare strati idrossilici infiniti. Questi sono uniti tra loro mediante legami a idrogeno. Nell'idrotalcite il Mg<sup>2+</sup> è sostituito con un catione trivalente di dimensione simile (es. Al<sup>3+</sup>), generando un aumento di carica positiva che deve essere compensata dalla presenza di anioni intercalati tra gli strati, che coesistono con delle molecole d'acqua [60].

La formula generale (eq. 15) che descrive la composizione chimica di un composto idrotalcitico è [61]:



Dove  $M^{II}$  e  $M^{III}$  sono i cationi bivalenti e trivalenti,  $A^{n-}$  è l'anione intercalato ed  $x$  è il rapporto atomico tra i due ioni metallici [62].

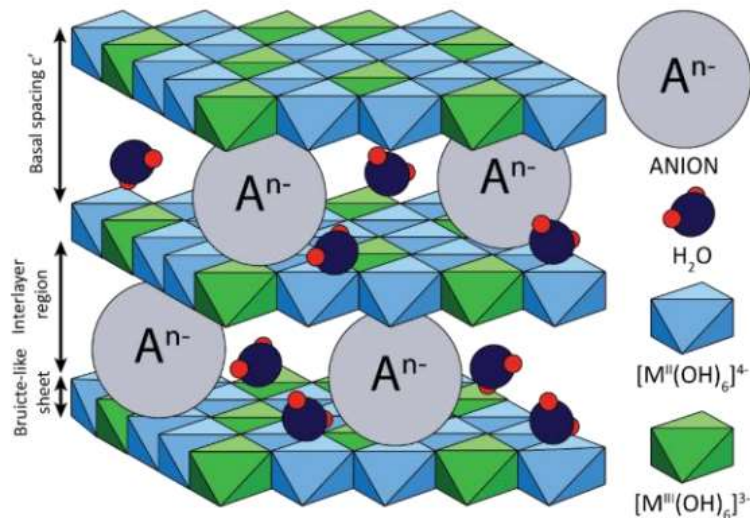


Figura 2.19 - struttura a strati dell'idrotalcite [63]

E' possibile creare una grande varietà di queste strutture, con proprietà e caratteristiche differenti, agendo sulle principali variabili compositive:

- Gli ioni  $M^{II}$  e  $M^{III}$
- Il rapporto stechiometrico tra gli ioni metallici
- La natura dell'anione intercalato

Ci sono alcuni limiti nella scelta dei cationi metallici: lo ione deve avere dimensioni tali da potersi situare in una struttura a strati brucitici e deve poter assumere configurazione ottaedrica con gli OH<sup>-</sup>. Per questo motivo possono essere sintetizzati composti idrotalcitici utilizzando ioni di raggio simile a quello di  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  e con caratteristiche elettroniche compatibili con la simmetria ottaedrica [64].

Per la sintesi di strutture idrotalcitiche possono essere utilizzati cationi trivalenti con raggio compreso tra 0,50 e 0,80 Å e cationi bivalenti di raggio compreso tra 0,65 e 0,80 Å, ad eccezione del  $Cu^{2+}$  che, a causa della sua configurazione elettronica, non assume configurazione ottaedrica ma forma composti caratterizzati da distorsione tetragonale [64]. E' possibile oltretutto sintetizzare composti idrotalcitici con cationi a raggio ionico più elevato o con configurazione elettronica non coerente con la simmetria ottaedrica, purché presenti in percentuali ridotte in miscele con idonei cationi. Cationi come  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ , sono stati utilizzati per la preparazione di strutture idrotalcitiche come precursori di catalizzatori per la metanazione. I suddetti catalizzatori contenevano anche  $La^{3+}$  che,



essendo in percentuale ridotta, probabilmente veniva segregato dalla struttura idrotalcitica a causa del suo raggio ionico elevato [64].

Il rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  non è rigidamente fissato ma può variare in un intervallo compreso tra 0,20 e 0,33. Al di sotto o al di sopra di questo intervallo, avviene la rispettiva precipitazione dei metalli sotto forma di idrossidi insolubili.

L'anione più comune utilizzato è il  $CO_3^{2-}$ . Esso stabilisce forti interazioni con gli strati brucitici [62].

I composti idrotalcitici sono utilizzati principalmente dopo calcinazione nella catalisi. I composti che si ottengono dalla calcinazione delle idrotalciti sono ossidi misti con proprietà molto interessanti [64]:

- Alta area superficiale
- Proprietà basiche superficiali che permettono una migliore interazione con la  $CO_2$
- Formazione di miscele omogenee di ossidi con dimensioni cristalline molto ridotte, stabili termicamente e che per riduzione possono formare piccoli cristalliti metallici stabili

I composti idrotalcitici sono sintetizzati principalmente per coprecipitazione, in cui una soluzione contenente la miscela dei precursori metallici (solitamente sali) viene fatta sgocciolare lentamente in una soluzione basica a pH costante e a temperatura tra i 60-80 °C. Queste condizioni sono le migliori per evitare la precipitazione sequenziale degli idrossidi dei metalli [65].

Il pH è molto importante nella sintesi dei composti idrotalcitici perché da esso dipendono la natura e le proprietà dei solidi ottenuti. Sulla base del pH di precipitazione dei singoli idrossidi, l'intervallo 8-10 è il migliore [64].

I composti idrotalcitici hanno perciò ricevuto molta attenzione come precursori per la sintesi di catalizzatori a base di Ni per la metanazione. Nei catalizzatori calcinati, le specie di Ni si trovano comunemente sotto forma di miscele solide di ossidi misti con gli altri metalli aggiunti [66].

He et al. [67] hanno scoperto che il catalizzatore derivato da Ni-Al-HT presentava nanoparticelle di Ni ben disperse, che miglioravano la conversione di  $CO_2$  e la selettività in  $CH_4$  rispetto a un catalizzatore Ni/ $Al_2O_3$  impregnato, inoltre su Ni-Al-HT esistevano una grande quantità di siti basici forti che facilitavano l'attivazione della  $CO_2$  e promuovevano perciò l'attività catalitica.

L'aggiunta di promotori alla struttura idrotalcitica migliorava ulteriormente le prestazioni dei catalizzatori a base di Ni. La modifica con metalli alcalino terrosi, potrebbe essere utilizzata per migliorare l'attivazione della CO<sub>2</sub> e aumentare la stabilità del catalizzatore [66]. Wang et al. [68] hanno studiato l'effetto del Fe e Mg come promotori per Ni-Al-HT. L'incorporazione di Fe e Mg aumentava la dispersione del Ni e preveniva la crescita cristallina delle particelle di NiO. Il Fe inibiva la crescita della struttura HT e causava una migliore riducibilità. D'altro canto, l'elevato carico di Mg aumentava la temperatura di riduzione del catalizzatore ma migliorava l'interazione del nichel col supporto. Nelle prove catalitiche, una piccola quantità di Fe e Mg aumentava notevolmente l'attività del catalizzatore.

Wierzbicki et al. [69] studiarono invece l'effetto del La come promotore per catalizzatori derivanti da Ni-Mg-Al-HT. L'aggiunta di La aumentava la riducibilità delle specie di Ni, indebolendo l'interazione tra Ni e la matrice HT, e migliorava notevolmente la capacità di adsorbimento della CO<sub>2</sub> attraverso la formazione di nuovi siti basici di forza media. L'attività a temperature più basse è stata attribuita sia alla migliore riducibilità, sia all'aumento di basicità.

Sempre gli stessi autori [70] hanno studiato l'effetto della quantità di nichel nei catalizzatori. L'introduzione di alte concentrazioni di Ni, ha provocato la diminuzione dell'interazione tra Ni e matrice HT calcinata come dimostrato dalla diminuzione della temperatura di riduzione della fase attiva. L'attività a bassa temperatura è aumentata linearmente con l'aumento della quantità di Ni, accompagnata anche da un aumento del numero di siti basici di forza media.

### 2.5.5 Reattori industriali

Anche se la metanazione è stata applicata dall'industria per molti anni, le esigenze di un sistema energetico in evoluzione richiedono una continua ottimizzazione delle tecnologie. Gli approcci all'ottimizzazione di processo si concentrano principalmente su un miglioramento del controllo della temperatura, dell'efficienza dei costi e della flessibilità del processo [44].

A causa del carattere esotermico della reazione di metanazione e della limitazione all'equilibrio ad alte temperature, controllare la temperatura all'interno del letto catalitico è una sfida molto importante. Infatti, i tipi di reattori sviluppati fino ad ora per la metanazione possono essere differenziati per la capacità di rimozione del calore [71].

### A. Reattori a letto fisso

Il reattore adiabatico a letto fisso è il reattore più semplice in termini di costruzione e di controllo. Essendo adiabatico, non è possibile nessuno scambio di calore con l'esterno.

Quando la concentrazione di CO<sub>2</sub> è elevata, la conversione e la produzione di calore aumentano. L'aumento di temperatura può però portare ad un aumento incontrollato della velocità di reazione e produzione maggiore di calore, sino al raggiungimento della condizione di equilibrio. La soluzione principale a questo problema è utilizzare reattori adiabatici in serie e di lavorare perciò a basse conversioni di CO<sub>2</sub> in modo da controllare meglio la temperatura. La corrente in uscita dal reattore è raffreddata prima di entrare nel secondo reattore [71].

Altra alternativa è quella di utilizzare un reattore a letto fisso non adiabatico accompagnato da un sistema di raffreddamento [44].

A causa del trasferimento di calore dalla zona di reazione verso il mezzo di raffreddamento e in uscita dal reattore, le diverse fasi nel reattore presentano temperature differenti. In figura 2.20 sono rappresentate le differenze di temperatura tra il catalizzatore e la fase gas così come tra la fase gas e la parete del reattore, lungo l'asse del reattore. Per il reattore adiabatico la più alta differenza di temperatura tra la fase gas e il catalizzatore si osserva in una regione stretta verso la fine della zona di reazione, mentre la differenza tra la fase gas e la parete del reattore è piccola. Nel caso di reattori a letto fisso con sistema di raffreddamento, la differenza di temperatura è minima tra catalizzatore e fase gas ma è significativa tra la fase gas e la parete del reattore [72].

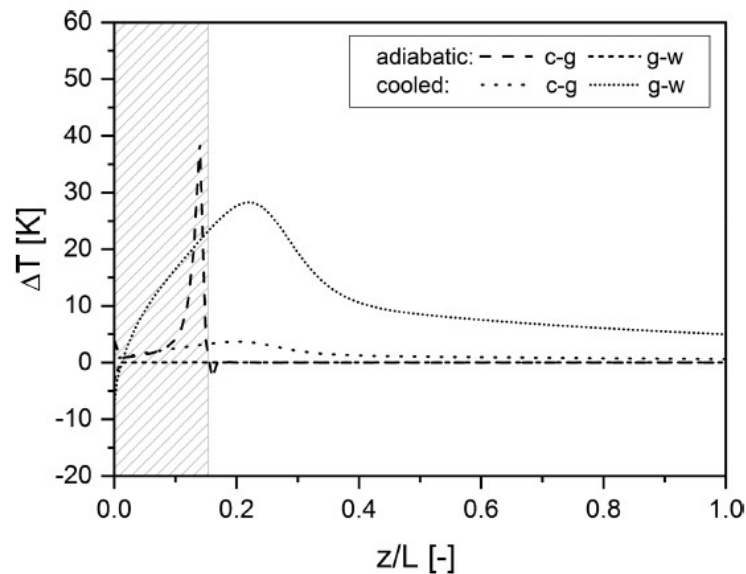


Figura 2.20 - Profili assiali delle differenze di temperatura tra il catalizzatore e la fase gas (c-g) così come tra fase gas e parete del reattore (g-w) per reattori adiabatici e reattori raffreddati. La zona grigia rappresenta la zona di reazione [72]

Il grafico calore sviluppato vs temperatura ha generalmente un profilo di tipo esponenziale simile a quello di figura 2.21.

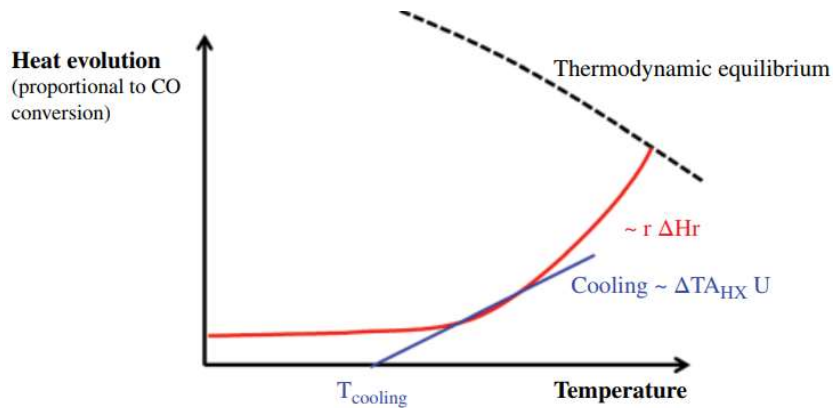


Figura 2.21 - Sviluppo di calore e sua rimozione in un reattore a letto fisso [71]

In figura 1.21 si notano due punti operativi in cui il calore di reazione e il calore di raffreddamento sono uguali, corrispondenti all'intercetta delle due curve. Solo il punto operativo più basso è stabile poiché piccole deviazioni da esso vengono corrette dal sistema. Un aumento coincidente di temperatura favorisce il raffreddamento che riporta il sistema alla condizione di stabilità a più bassa temperatura. Il punto operativo superiore invece è instabile e piccole deviazioni di temperatura fanno sì che il sistema si sposti nel punto operativo inferiore o in run-away. Per favorire un miglior scambio di calore, oltre ad agire sulla forza motrice dello scambio, si può ridurre il diametro del reattore, ma con lo svantaggio di avere maggiori perdite di carico [71].

### B. Reattori multi-tubolari

Una variante del reattore a letto fisso, sono i reattori muti-tubolari. In questi reattori il catalizzatore si trova in un fascio di tubi sottili attorno al quale circola il fluido di servizio, dando un intenso scambio di calore. Reattori multi-tubolari con migliaia di tubi paralleli sono ampiamente utilizzati nelle reazioni fortemente esotermiche come la metanazione della  $CO_2$  [46] [73].

### C. Reattori microstrutturati

Una variante ai reattori a letto fisso sono i reattori microstrutturati. Essi sono caratterizzati da un alto rapporto S/V e di conseguenza il controllo del calore di reazione è semplice. E'

possibile ridurre le reazioni secondarie e gli hot spot. Si osserva un'efficienza energetica di processo maggiore e una riduzione dei costi operativi. Inoltre i piccoli diametri permettono una diffusione più semplice e tempi di permanenza più brevi.

Gli svantaggi che limitano l'applicazione dei microreattori strutturati sono le elevate perdite di carico in fase gas e la difficoltà dell'introduzione del catalizzatore nei microcanali [74].

#### D. Reattori a letto fluidizzato

I reattori a letto fluidizzato permettono un'efficiente rimozione del calore e perciò a differenza dei letti fissi, può essere utilizzato un unico reattore anziché sistemi in serie.

Tuttavia questo reattore presenta degli svantaggi: la fluidizzazione delle particelle di catalizzatore provoca elevati stress meccanici alle particelle stesse portando alla perdita del catalizzatore e alla durata del reattore più breve [44].

#### E. Reattori multifase

Nella metanazione a tre fasi, la fase liquida è caratterizzata da un'elevata capacità termica che consente un'eccellente controllo della temperatura. Lo svantaggio principale di questo reattore riguarda l'aggiunta di ulteriori resistenze al trasferimento di materia o alla decomposizione del fluido termovettore. Sia questo tipo di reattore che quello a letto fluidizzato permettono però uno scambio di calore talmente eccellente da riuscire a lavorare anche in condizioni pressoché isoterme [44].

### 2.5.6 Esempi applicativi della metanazione

Uno tra i più grandi impianti Power-to-Gas commerciali si trova a Werlte in Germania. Questo impianto produce metano a partire da CO<sub>2</sub> catturata dal biogas prodotto nelle vicinanze mediante assorbimento con ammine, e da H<sub>2</sub> prodotto da alcuni elettrolizzatori alcalini, alimentati da energia eolica, con una capacità totale di 6 MW (figura 2.22) [75].

L'idrogeno prodotto dall'elettrolisi viene filtrato per eliminare aerosol di KOH e acqua, compresso fino a 10 bar e stoccato in serbatoio di accumulo. Questo consente un disaccoppiamento del funzionamento tra l'elettrolizzatore e le unità del metanatore. Quest'ultimo è costituito da una serie di reattori a letto fisso a fascio tubiero caricati con catalizzatore a base di nichel. Il metano prodotto è essiccato e iniettato nella rete del gas, mentre l'acqua prodotta è riciclata all'elettrolizzatore. Il reattore viene raffreddato con sali

fusi e il calore viene utilizzato per strappare la CO<sub>2</sub> assorbita con ammine e anche per la produzione di biogas. L'efficienza energetica del processo è intorno al 72% [40].

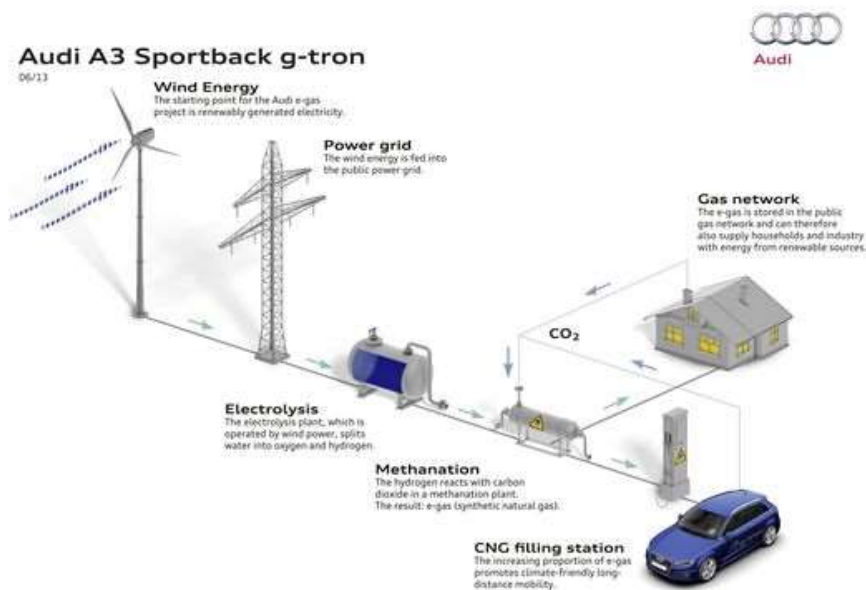


Figura 2.22 – Schema dell'impianto di metanazione a Werlte [75]

Attualmente la metanazione trova applicazioni anche nelle esplorazioni spaziali. Nel 2011 è stata integrata nella International Space Station per la produzione di acqua e come prototipo su Marte per la produzione in situ di propellente per i razzi in sostituzione dei vecchi razzi alimentati a idrogeno e ossigeno liquido [76] [77]. Il metano è più stabile nello spazio, ha un punto di condensazione simile all'ossigeno, non provoca infragilimento del metallo e non necessita di ingombranti serbatoi criogenici. Tuttavia possiede una densità energetica più bassa rispetto ad altri combustibili come il cherosene. L'idrogeno necessario per la reazione viene prodotto mediante idrolisi dell'acqua con conseguente co-produzione di ossigeno indispensabile per la respirazione degli astronauti. Inoltre, sono stati messi appunto dei sistemi a membrana per sottrarre l'acqua dai prodotti, così da promuovere alte conversioni di CO<sub>2</sub> e selettività in metano. L'acqua recuperata viene poi riutilizzata negli elettrolizzatori per produrre idrogeno e ossigeno [40].

## 3. PARTE SPERIMENTALE

### 3.1 Preparazione dei catalizzatori

In questo lavoro di tesi sono stati preparati una serie di catalizzatori in polvere a base di Ni/Al con l'aggiunta di altri metalli come La, Mg, Zn, per studiarne l'attività catalitica nella reazione di metanazione della CO<sub>2</sub>.

I catalizzatori preparati con i relativi rapporti molari, sono indicati in tabella 3.1:

Catalizzatore	Rapporti molari
NiAl	75/25
NiLaAl	70/5/25
	50/5/45
NiZnLaAl	25/50/5/20
	50/25/5/20
NiMgLaAl	25/50/5/20
	50/25/5/20

Tabella 3.1 – Catalizzatori preparati con i rispettivi rapporti molari

#### **Sintesi per coprecipitazione**

I precursori dei catalizzatori sono stati preparati per coprecipitazione a pH costante. La procedura di sintesi prevedeva una serie di passaggi ben precisi che si possono riassumere come segue:

- 1) Preparazione di una soluzione 1 M dei nitrati di Ni<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> in acqua distillata;
- 2) Preparazione di una soluzione di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in acqua distillata, la cui concentrazione è stata calcolata in riferimento al doppio delle moli di CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> necessarie per controbilanciare l'eccesso di carica positiva nella struttura idrotalcitica;
- 3) La soluzione contenente i nitrati dei metalli è stata fatta gocciolare lentamente, mediante un imbuto separatore, in un becker contenente la soluzione dei carbonati, sotto agitazione magnetica a 60°C e mantenendo il pH costante (9 ± 0,1) con una soluzione di NaOH 3 M;

- 4) Al termine dello sgocciolamento si è mantenuto il precipitato sotto agitazione a 60°C e pH 9 per un'ora (fase di invecchiamento);
- 5) Il precipitato è stato quindi lavato per filtrazione con abbondante acqua a 60°C e successivamente essiccato in stufa per 12 h a 70°C;
- 6) Il precursore idrotalcitico essiccato è stato poi macinato per ottenere una polvere omogenea e calcinato a 600°C per 6 ore
- 7) Il catalizzatore calcinato in polvere è stato poi trasferito in una pressa al fine di ottenere una pasticca solida per poi macinarla in setacci da 30-40 mesh. Sono stati così ottenuti dei pellets con diametro di 0,42 mm.

### 3.2 Metodi di caratterizzazione

#### 3.2.1 Diffrazione ai Raggi X (XRD)

La diffrazione ai raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva che viene utilizzata per identificare le fasi cristalline presenti all'interno dei catalizzatori e per stimare la dimensione dei cristalliti.

La diffrazione è un fenomeno che si basa sulla diffusione elastica dei fotoni a raggi X da parte degli atomi in un reticolo periodico [78]. Se il campione è un materiale cristallino, si comporta come un reticolo di diffrazione nei confronti della radiazione incidente. Avendo i raggi X una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze tra gli atomi del reticolo, quando incidono sulla superficie del campione, interferiscono con il reticolo venendone diffratti (figura 3.1) [79].

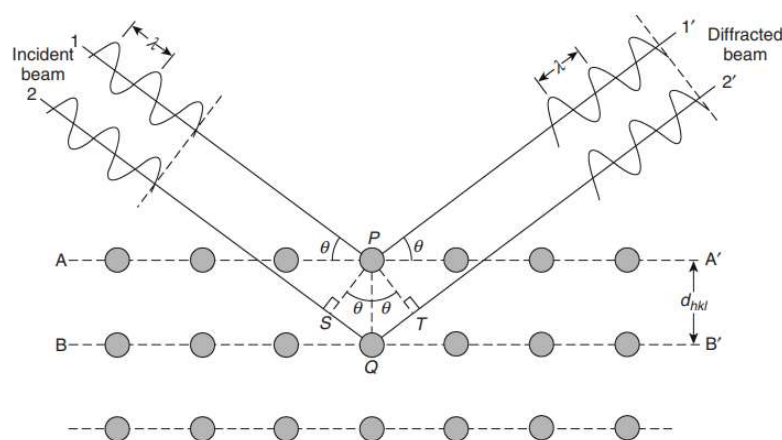


Figura 3.1 - Fenomeno della diffrazione ai raggi X [80]



Si ha un'interferenza positiva, e quindi un segnale nel diffrattogramma, quando viene soddisfatta la legge di Bragg (eq. 3.1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Dove  $n$  è l'ordine di diffrazione (numero intero),  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $d$  è la distanza tra i piani cristallini e  $\theta$  è l'angolo di diffrazione [81].

I picchi di diffrazione dei raggi X (detti riflessi) sono prodotti perciò dall'interferenza costruttiva di un fascio monocromatico di raggi X, diffusi ad angoli specifici, da ogni serie di piani reticolari del campione. [82].

I diffrattogrammi sono grafici che mostrano l'intensità del raggio diffratto in funzione dell'angolo di diffrazione. Ciascun diffrattogramma è stato confrontato con i pattern contenuti nel database per definire la fase cristallina presente. Le analisi sono state effettuate con un diffrattometro PANanalytical Xpert con detector Xcelerator, che utilizza come sorgente di raggi X un anodo al rame ( $K\alpha$ ,  $\lambda=0,15418$  nm). Le misure sono state condotte tra  $5^\circ$  e  $80^\circ$   $2\theta$  con uno step size di  $0,05^\circ$  e time per step di 50 s.

### 3.2.2 Spettroscopia Raman

Quando un campione viene colpito da radiazione elettromagnetica, essa può essere assorbita, se l'energia corrisponde al divario tra due livelli energetici quantizzati, oppure diffusa se l'energia non corrisponde a questo divario tra i livelli energetici.

La spettroscopia Raman si basa sulla scoperta che la lunghezza d'onda di una piccola frazione della radiazione diffusa da certe molecole differiva da quella del fascio incidente e che il cambiamento della lunghezza d'onda dipendeva dalla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione.

Si possono distinguere due principali tipi di diffusione (figura 3.2):

- Diffusione Rayleigh: se la collisione tra l'onda elettromagnetica e la molecola è elastica, la luce incidente e quella diffusa hanno la stessa frequenza. Non fornisce alcuna informazione sulle molecole perché ha la stessa energia della radiazione incidente.
- Diffusione Raman: se la collisione tra l'onda elettromagnetica e la molecola è anelastica, la luce diffusa può avere lunghezza d'onda maggiore di quella incidente (diffusione Stokes) o minore (diffusione Anti-Stokes). Entrambe si trovano agli stessi numeri d'onda ma con segni opposti rispetto al numero d'onda della sorgente. Fornisce informazioni sui gruppi funzionali delle molecole e i loro modi di vibrare.

Solitamente si prendono come riferimento le righe Stokes perché hanno un'intensità maggiore di quelle Anti-Stokes [79].

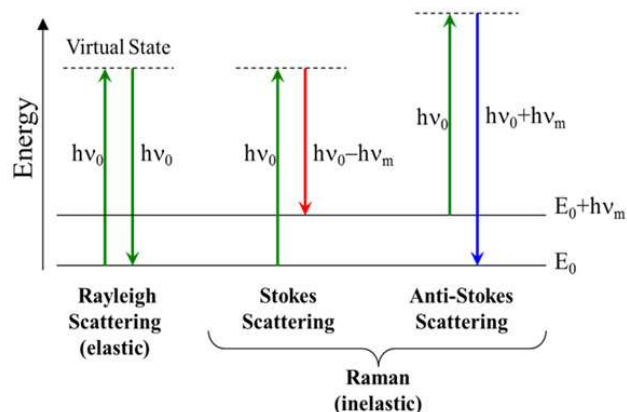


Figura 3.2 - Transizioni energetiche per la diffusione Raman e Rayleigh [83]

Per avere molecole Raman-attive, è necessario che la molecola sia in grado di cambiare la sua polarizzabilità, ossia distorcere la propria nuvola elettronica in seguito all'interazione con la radiazione elettromagnetica. Se una molecola ha un centro di simmetria, un modo vibrazionale può essere attivo all'IR o al Raman, ma non ad entrambi. Per le molecole senza un centro di simmetria invece occorre studiare ciascun modo vibrazionale [79].

Gli spettri Raman sono ottenuti irradiando il campione con una potente sorgente laser monocromatica visibile o del vicino infrarosso. Durante l'irradiazione, lo spettro della radiazione diffusa viene misurato ad un certo angolo (spesso  $90^\circ$ ) con un opportuno spettrofotometro.

L'esperimento Raman in questo lavoro di tesi è stato eseguito utilizzando un microspettrometro Renishaw RM1000. L'esperimento viene condotto mettendo a fuoco l'obiettivo con un ingrandimento 50x del campione nella zona di interesse, si procede facendo incidere il laser ed effettuando la misura. Il laser utilizzato è un laser verde monocromatico ( $\text{Ar}^+$  514,5 nm) con potenza del 10%. Gli spettri sono stati registrati tra 2000 e  $200 \text{ cm}^{-1}$  con 4 accumuli e un tempo di acquisizione di 10 secondi. Sono state effettuate in media 5-6 analisi in zone diverse del campione.

### 3.2.3 Adsorbimento/desorbimento di $\text{N}_2$

Le analisi dell'area superficiale e del volume dei pori sono state condotte misurando le isoterme complete di adsorbimento e desorbimento di  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  del campione. L'area superficiale totale di un solido è correlata al volume di gas adsorbito sulla sua superficie ad una certa temperatura e pressione. Il campione, posto in un tubo porta campione, è stato dapprima degassato sottovuoto (fino a  $30 \mu\text{mHg}$ ), scaldando il campione fino a  $150^\circ\text{C}$  e

tenendo la temperatura per 30 minuti, per eliminare le impurezze e l'acqua adsorbita in superficie. Successivamente, dopo il raffreddamento, il campione è stato spostato nella sezione di analisi, termostato a temperatura criogenica in un bagno di azoto liquido e posto a contatto con il gas di analisi ad un valore di pressione parziale nota. La quantità di gas che garantisce l'equilibrio di adsorbimento viene misurata e viene determinata la quantità di gas adsorbita. Durante la fase di adsorbimento, lo spessore del film sulla superficie aumenta: in ordine si riempiono i micropori (diametro < 2 nm), poi i mesopori (diametro compreso tra 2 e 50 nm), i macropori (diametro superiore ai 50 nm) ed infine si ha la condensazione del gas. Terminato l'adsorbimento, inizia il desorbimento. In questa fase la pressione viene ridotta progressivamente, il gas viene rilasciato e vengono misurate le molecole di gas sulla superficie [84].

Per valutare l'adsorbimento e il desorbimento dalle curve isoterme si usa l'equazione BET (eq. 3.2). Un'isoterma di adsorbimento/desorbimento è un grafico che mostra come varia la quantità di gas adsorbito/desorbito in funzione della pressione di equilibrio del gas, a temperatura costante [78].

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.2)$$

Dove:

- V = volume adsorbito;
- $V_m$  = volume di saturazione del monostrato di molecole;
- P = pressione del gas adsorbito;
- $P_0$  = pressione di saturazione del gas;
- C = costante BET, dipendente dalla forza d'interazione tra il primo strato e la superficie

L'equazione BET è una correlazione lineare da cui si può ricavare il volume del monostrato gassoso ( $V_m$ ) che è correlato all'area superficiale dall'equazione 3.3

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_{N_2}}{m} \quad (3.3)$$

Dove:

- $V_0$  = volume molare del gas adsorbito;
- $N_A$  = numero di Avogadro;
- $A_{N_2}$  = sezione della molecola di  $N_2$ ;
- m = massa del campione utilizzato.

Il volume e la distribuzione dei pori invece è stato calcolato utilizzando il metodo BJH che combina l'equazione di Kelvin con lo spessore dello strato adsorbito [84].

Le misure sono state effettuate con Micrometrics ASAP 2020 (Accelerated Surface Area System).

### 3.2.4 HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)

La microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM) è una tecnica che permette di analizzare le proprietà dei materiali su scala nanometrica attraverso l'uso di un fascio di elettroni che viene trasmesso attraverso un campione molto sottile (da 5 a 500 nm). Il microscopio in trasmissione opera sotto vuoto ( $P = 10^{-4}/10^{-5}$  mbar) in assenza di campi magnetici e vibrazionali e fornisce immagini derivanti dall'interazione degli elettroni trasmessi, che vengono proiettate su uno schermo rendendole visibili. Gli elettroni del fascio sono generati da un filamento di tungsteno tramite emissione termoionica. Successivamente gli elettroni vengono accelerati da un potenziale elettrico (100-300 kV) e focalizzati da lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche sul campione. HRTEM è spesso dotato di altri dispositivi per la caratterizzazione dei solidi tra cui EDX e STEM [85]. In un generico TEM i fasci di elettroni paralleli vengono focalizzati perpendicolarmente al piano del campione, mentre nello STEM i raggi paralleli vengono fatti convergere in un unico punto sul campione [86]. Le analisi dei campioni sono state effettuate con un microscopio TEM/STEM FEI TECNAI F20, che utilizza un detector HAADF (High Angle Annular Dark Field) e lavora con un potenziale di 200 kV.

### 3.2.5 Analisi di riduzione in programma di temperatura in H<sub>2</sub>

La riduzione in programmata di temperatura è una tecnica che permette di ottenere informazioni sulla temperatura di riduzione del catalizzatore [81]. Le analisi sono state eseguite ponendo il catalizzatore in un reattore a letto fisso all'interno di un forno. La temperatura è stata aumentata linearmente e controllata tramite una termocoppia che si trova all'interno del forno.

Le analisi sono state eseguite in tre fasi:

- A. Pretrattamento con He (40 mL/min) con rampa di temperatura di 10°C/min fino a 120°C, mantenuta costante per 30 minuti.
- B. Raffreddamento in He fino a 40°C.

C. Riduzione con H<sub>2</sub> con rampa di temperatura di 10°C/min fino a 920°C, mantenendola costante per 30 min. Il flusso di gas era composto da una miscela al 5% (v/v) di H<sub>2</sub> in He con portata di 30 mL/min.

I gas in entrata sono stati alimentati direttamente al reattore, mentre quelli in uscita sono passati prima attraverso una trappola a setacci molecolari per eliminare le tracce d'acqua e poi convogliati ad un rivelatore TCD.

I grafici H<sub>2</sub>-TPR che si ottengono sono composti da dei picchi corrispondenti alla riduzione dei cationi metallici nei vari stati di ossidazione. L'area dei picchi che si ottiene per integrazione numerica fornisce invece la quantità di H<sub>2</sub> necessario per la riduzione completa del relativo catione metallico.

Lo strumento utilizzato è un Micromeritics AutoChem II Chemisorption Analyser, equipaggiato con un rivelatore TCD.

### 3.3 Prove catalitiche

Le prove catalitiche sono state effettuate su un impianto in scala di laboratorio, schematizzato in figura 3.3.

E' stato utilizzato un reattore tubolare in quarzo con un diametro di 10 mm. Nel fondo del reattore era presente uno strato di lana di quarzo impaccata, al di sopra della quale veniva posizionato il catalizzatore in forma di pellets (30 mg – 0,42 mm di diametro delle particelle) diluito con 480 mg di graniglia di quarzo.

Il reattore è stato inserito all'interno di un forno riscaldato elettricamente. La temperatura all'interno del reattore veniva controllata da una termocoppia, collocata all'interno di un tubo di quarzo di 2 mm di diametro, la cui estremità era posizionata sul fondo del letto catalitico. E' stato ottenuto così un letto catalitico alto circa 5 mm con un volume di 377 mm<sup>3</sup>.

La portata dei gas in entrata al reattore veniva regolata da una serie di flussimetri di massa collegati ad un display su cui era possibile settare la portata di gas desiderata.

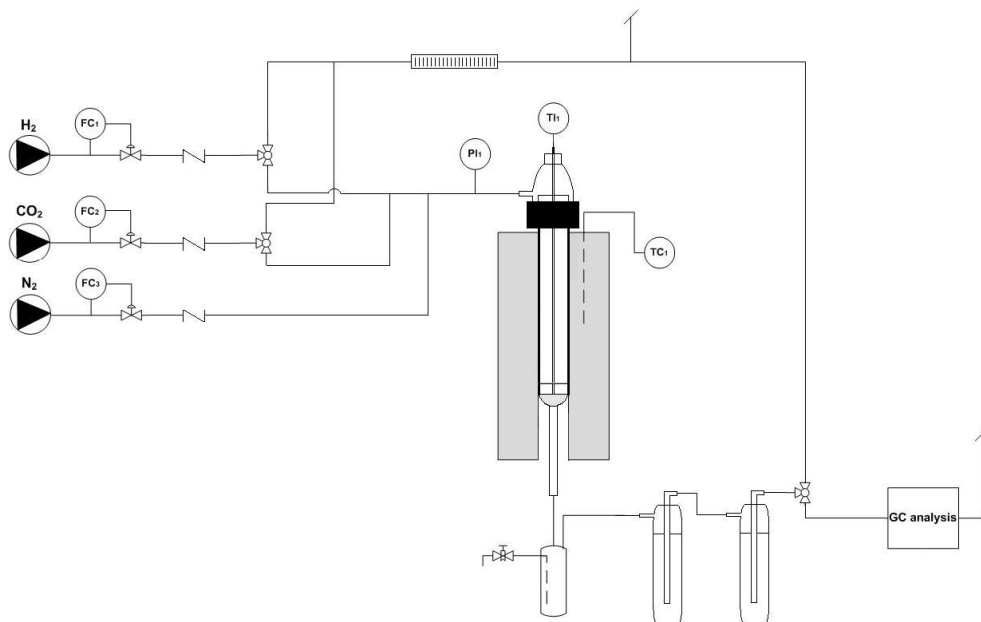


Figura 3.3- Schema dell'impianto di laboratorio utilizzato per le prove catalitiche

Considerando che la reazione produceva acqua in fase vapore, il flusso di gas in uscita al reattore, prima di raggiungere il gascromatografo, veniva fatto passare attraverso un condensatore e due essiccatori contenenti  $\text{CaSO}_4$  anidro con lo scopo di rimuovere l'acqua. I prodotti della reazione sono stati analizzati con un gascromatografo Pelkin-Elmer AutosystemXL equipaggiato con due detector a conducibilità termica (TCD) e due colonne impaccate Carbonsfere. Il primo detector serviva per l'analisi di  $\text{H}_2$  ed utilizzava come fase mobile  $\text{N}_2$ . Il secondo detector serviva per l'analisi della restante miscela gassosa, ossia  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ed utilizzava come fase mobile He.

Per tutti i catalizzatori sono state tracciate curve di attività che raffiguravano l'andamento della conversione in  $\text{CO}_2$  e selettività in  $\text{CH}_4$  in un determinato intervallo di temperatura. Per alcuni catalizzatori sono state fatte inoltre prove di stabilità ad una temperatura prefissata per studiare la variazione della conversione e selettività nel tempo.

Prima di effettuare le prove catalitiche, il catalizzatore è stato ridotto in situ, utilizzando un flusso equimolare di 100 mL/min di  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  per 2 h ad una temperatura prestabilita.

La corrente continua di gas alimentata al reattore era costituita da  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$  1/4/1 v/v, ma per alcuni catalizzatori sono state fatte prove anche in condizioni di flusso concentrato, ossia con rapporto di  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/4/0$  v/v. La GHSV, ossia la velocità spaziale oraria del gas, era di  $32800 \text{ h}^{-1}$  per ciascuna prova catalitica.

I dati ottenuti dall'analisi gascromatografica dei gas in uscita dal reattore, hanno permesso di calcolare la conversione in CO<sub>2</sub> (eq. 3.4), la selettività in CH<sub>4</sub> (eq. 3.5) e in CO (eq. 3.6) per ciascuna prova catalitica:

$$\text{Conversione di CO}_2 (\%) = \frac{[CH_4] + [CO]}{[CH_4] + [CO] + [CO_2]} * 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Selettività in CH}_4 (\%) = \frac{[CH_4]}{[CH_4] + [CO]} * 100 \quad (3.5)$$

$$\text{Selettività in CO} (\%) = \frac{[CO]}{[CH_4] + [CO]} * 100 \quad (3.6)$$

## 4. RISULTATI E DISCUSSIONI

In questo lavoro di tesi sono state investigate le prestazioni, nella reazione di metanazione della CO<sub>2</sub>, di catalizzatori derivati da composti idrotalcitici Ni/Al, contenenti diversi carichi di nichel e modificati con l'aggiunta di La, Mg e Zn.

I catalizzatori, ottenuti per calcinazione dei precursori idrotalcitici a 600°C, sono stati caratterizzati, prima e dopo le prove catalitiche, mediante diverse tecniche: diffrazione a raggi X per valutare le fasi cristalline presenti; adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> per quantificare l'area superficiale e il volume dei pori; H<sub>2</sub>-TPR per valutare il profilo e la temperatura di riduzione della fase attiva; ed infine spettroscopia micro-Raman per identificare le bande relative al NiO e per una valutazione qualitativa della presenza/assenza di carbonio sulla superficie del catalizzatore.

Le prove catalitiche invece hanno fornito informazioni sulla conversione della CO<sub>2</sub> e selettività in CH<sub>4</sub> in funzione della temperatura (curve di attività) e in funzione del tempo (prove di stabilità).

### 4.1 Catalizzatori NiLaAl

Per primo si è provveduto ad investigare l'effetto dell'aggiunta di La (10% in peso) ad un catalizzatore Ni/Al con percentuale in peso di Ni del 64%, e quello della riduzione del contenuto di Ni dal 56 al 43% in peso. I catalizzatori studiati sono stati:

- A. Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>
- B. Ni<sub>70</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>25</sub>
- C. Ni<sub>50</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>45</sub>

I pedici rappresentano le percentuali molari dei vari metalli all'interno del catalizzatore che, prima della riduzione, sono in forma di ossidi.

#### 4.1.1 Caratterizzazione dei catalizzatori calcinati

##### ***Diffrazione a Raggi X (XRD)***

I diffrattogrammi dei relativi campioni (figura 4.1) sono stati confrontati con i pattern contenuti nel database per definire la fase cristallina presente. Tutti i catalizzatori mostrano unicamente riflessi intorno a 37°, 43°, 63°, 75°, 79° 2θ attribuibili al NiO poco



cristallizzato. Non si nota la presenza di altre specie. Infatti, il catalizzatore si considera come un ossido misto di NiAlOx.

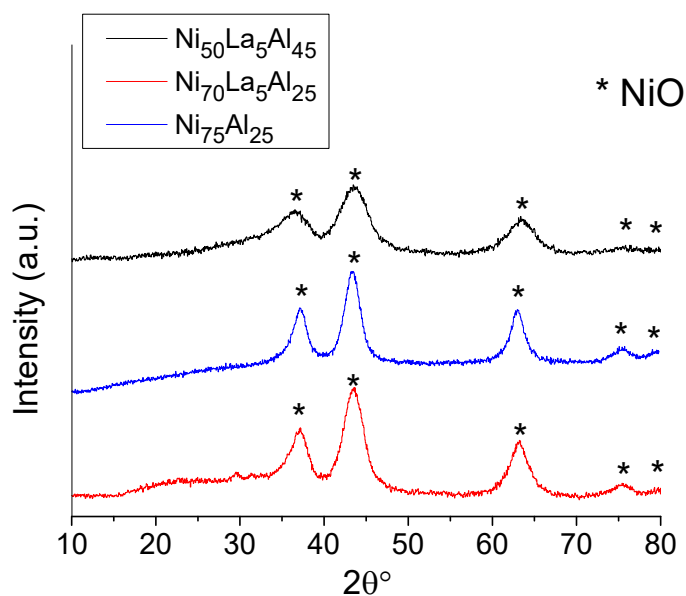


Figura 4.1 - Diffratogrammi dei campioni calcinati  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ ,  $\text{Ni}_{70}\text{La}_5\text{Al}_{25}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{45}$

#### **Analisi di riduzione in programma di temperatura ( $\text{H}_2$ -TPR)**

Dalle analisi  $\text{H}_2$ -TPR (Temperature Programmed Reduction) effettuate sui campioni (figura 4.2) è possibile osservare un unico picco di riduzione per ciascun catalizzatore, attribuibile alla riduzione del  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ . Per il catalizzatore  $\text{Ni}_{70}\text{La}_5\text{Al}_{25}$  il massimo del picco si osserva a  $743^\circ\text{C}$ , per  $\text{Ni}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{45}$  a  $709^\circ\text{C}$ , mentre per il catalizzatore  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$  il massimo è a  $748^\circ\text{C}$ .

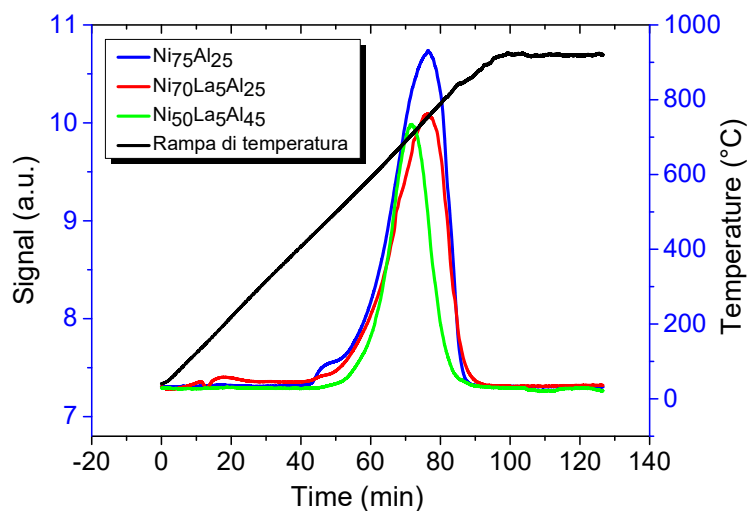


Figura 4.2 – Profili di riduzione in temperatura dei catalizzatori  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ ,  $\text{Ni}_{70}\text{La}_5\text{Al}_{25}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{45}$

### *Adsorbimento/desorbimento in N<sub>2</sub>*

I dati di area superficiale specifica ( $S_{BET}$ ) e volume dei pori ( $V_p$ ) per i catalizzatori sono riassunti in tabella 4.1.

Catalizzatori calcinati	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)
Ni <sub>75</sub> Al <sub>25</sub>	158,7	0,38
Ni <sub>70</sub> La <sub>5</sub> Al <sub>25</sub>	149,4	0,40
Ni <sub>50</sub> La <sub>5</sub> Al <sub>45</sub>	145,5	0,36

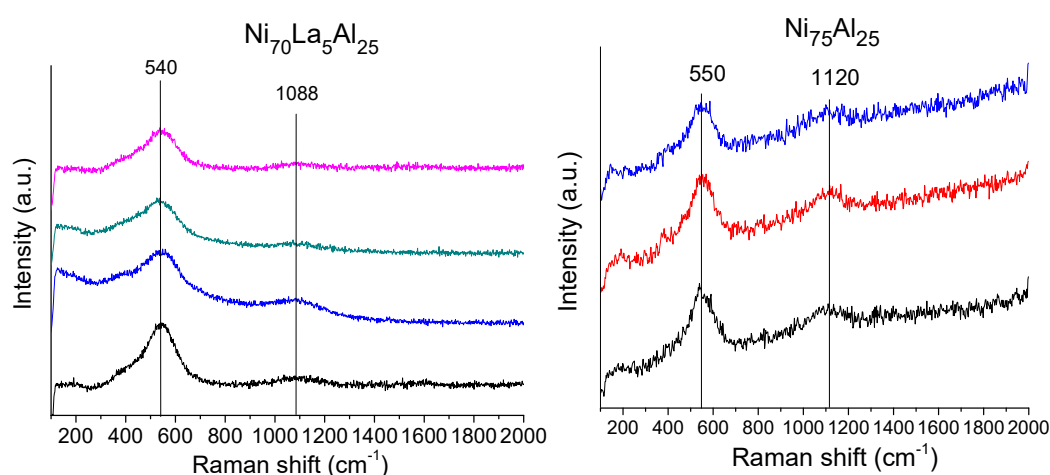
Tabella 4.1 – Aree superficiali specifiche ( $S_{BET}$ ) e volume dei pori ( $V_p$ ) dei catalizzatori

Confrontando i valori ottenuti per Ni<sub>70</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>25</sub> e Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub> possiamo notare che la presenza del La diminuisce l'area superficiale del catalizzatore. Riducendo invece la quantità di Ni, si assiste solo ad una leggera diminuzione dell'area superficiale e del volume dei pori.

### *Analisi degli spettri Raman*

In figura 4.3 sono mostrati gli spettri Raman dei tre catalizzatori. Ciascun grafico è composto da una serie di spettri in quanto sono state effettuate analisi in diverse aree della particella di catalizzatore.

Dagli spettri di letteratura [87] si può ipotizzare che bande a circa 540-550 cm<sup>-1</sup> e intorno ai 1100 cm<sup>-1</sup>, corrispondano ai modi vibrazionali LO e 2LO del NiO rispettivamente. Queste bande possono essere attribuite ad un difetto delle particelle di NiO dove la concentrazione di vacanze di Ni sono alte.



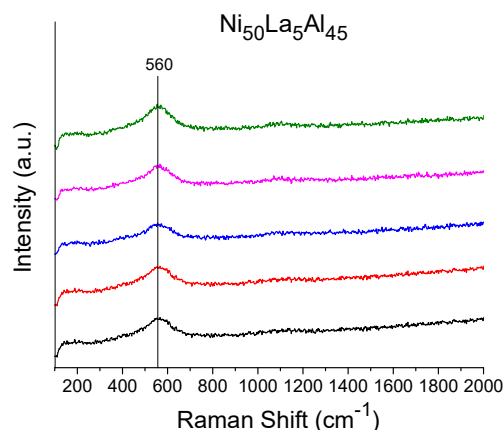


Figura 4.3 - Spettri Raman dei catalizzatori  $Ni_{70}La_5Al_{25}$ ,  $Ni_{75}Al_{25}$  e  $Ni_{50}La_5Al_{45}$

#### 4.1.2 Prove catalitiche

L'attività dei catalizzatori precedentemente caratterizzati è stata analizzata dopo riduzione in situ a 600°C.

Sono state effettuate prove in condizioni di flusso diluito ( $CO_2/H_2/N_2 = 1/4/1$  v/v) per tutti i catalizzatori, mentre per il catalizzatore  $Ni_{70}La_5Al_{25}$  sono state condotte prove anche in flusso concentrato ( $CO_2/H_2/N_2 = 1/4/0$  v/v). L'attività dei catalizzatori è stata indagata in un intervallo di temperature compreso tra 225 e 425°C, mentre per le prove di stabilità a 325°C per 25 ore. Le prove catalitiche per ciascun catalizzatore sono riportate in seguito:

##### 4.1.2.1 Catalizzatore $Ni_{75}Al_{25}$

La curva di attività in figura 4.4 mostra che il catalizzatore ha scarsa attività catalitica a basse temperature. I primi segni di attività si notano intorno ai 300°C dove si è ottenuto il 43% di conversione in  $CO_2$  e successivo andamento crescente fino a raggiungere una condizione stazionaria a 400°C (66% di conversione). La selettività in  $CH_4$  invece ha un andamento pressoché decrescente con l'aumento della temperatura, con valori elevati intorno ai 250°C (97%) scendendo fino all'89% a 425°C. La diminuzione progressiva della selettività in  $CH_4$  e la conseguente formazione di  $CO$ , sono dovute probabilmente alla WGS inversa che è termodinamicamente favorita ad alte temperature.

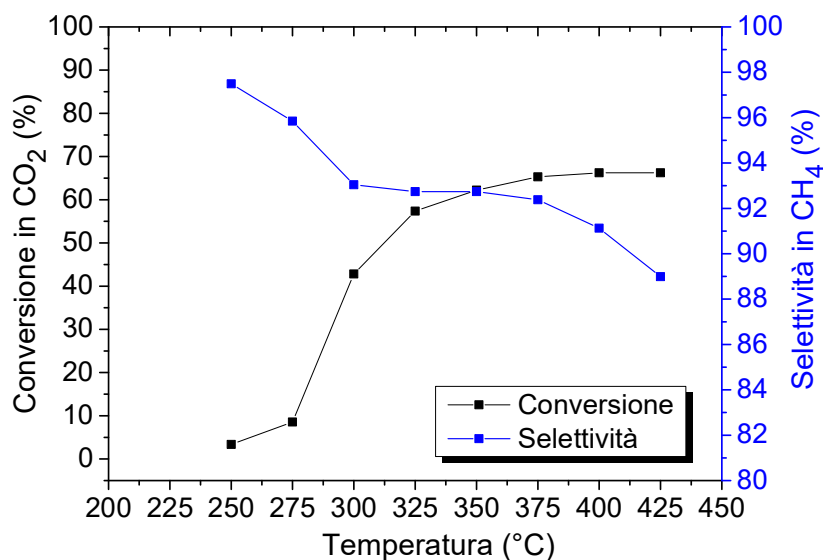


Figura 4.4 - Curva di attività del catalizzatore Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>

#### 4.1.2.2 Catalizzatore Ni<sub>70</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>25</sub>

Sono state effettuate una serie di prove catalitiche sul catalizzatore Ni<sub>70</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>25</sub> per studiare la sua attività e stabilità con due composizioni differenti dei gas in entrata:

- 1) Flusso diluito: CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/4/1 v/v
- 2) Flusso concentrato: CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/4/0 v/v

Lo schema delle prove è riassunto in figura 4.5:

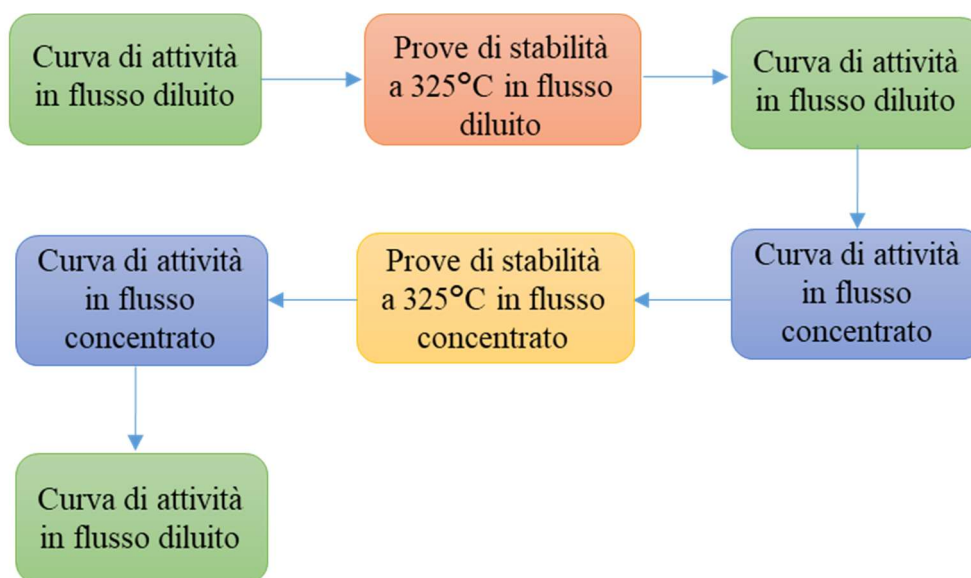


Figura 4.5 - Schema delle prove effettuate sul catalizzatore Ni<sub>70</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>25</sub>

### Prove in flusso diluito

In figura 4.6 è illustrata la curva di attività del catalizzatore  $Ni_{70}La_5Al_{25}$  in flusso diluito. Il catalizzatore risulta essere poco attivo a  $225^{\circ}C$  mentre l'attività inizia a manifestarsi intorno ai  $250^{\circ}C$  con il 60% di conversione in  $CO_2$  che cresce fino a raggiungere una condizione stazionaria intorno ai  $325^{\circ}C$  (68%). La selettività in  $CH_4$  è del 97% a  $225^{\circ}C$  ma diminuisce progressivamente fino a raggiungere il 92% a  $425^{\circ}C$ . Le prove di stabilità sono state condotte a  $325^{\circ}C$  che rappresenta di fatto la temperatura alla quale si osserva la migliore attività del catalizzatore. Il grafico della prova di stabilità (figura 4.7) mostra un sostanziale andamento costante sia della conversione che della selettività, con lievi oscillazioni dei due parametri durante il corso delle prove. Per studiare eventuali variazioni nell'attività catalitica, dopo le prove di stabilità è stata tracciata una seconda curva di attività sempre in flusso diluito (figura 4.8). La curva non mostra cambiamenti significativi nella conversione, mentre la selettività è scesa di due punti percentuali a  $425^{\circ}C$ .

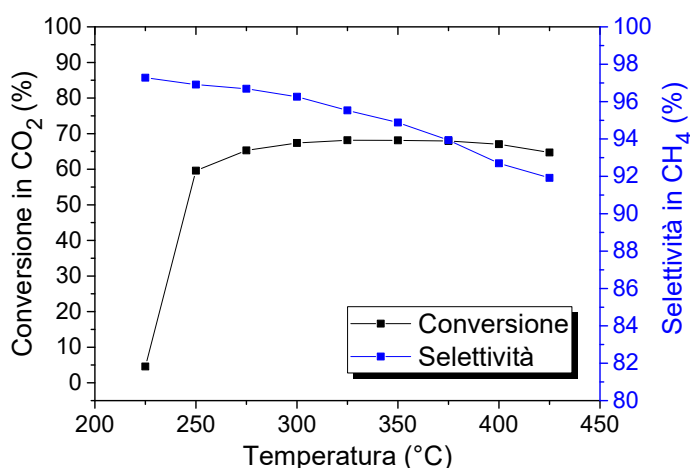


Figura 4.6 – Curva di attività del catalizzatore  $Ni_{70}La_5Al_{25}$  in flusso diluito

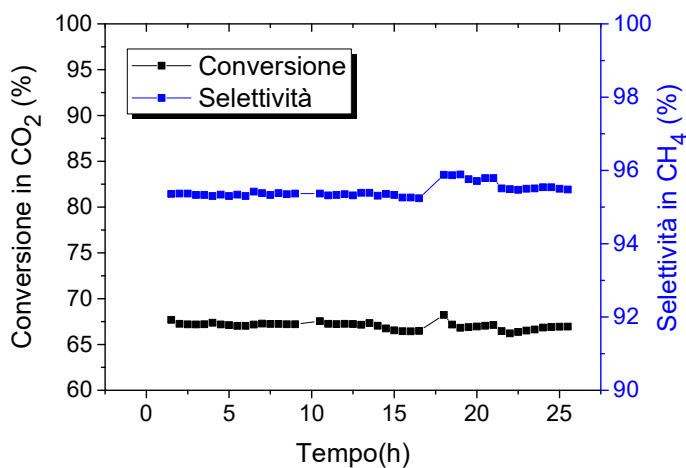


Figura 4.7 – Prova di stabilità del catalizzatore  $Ni_{70}La_5Al_{25}$  in flusso diluito a  $325^{\circ}C$

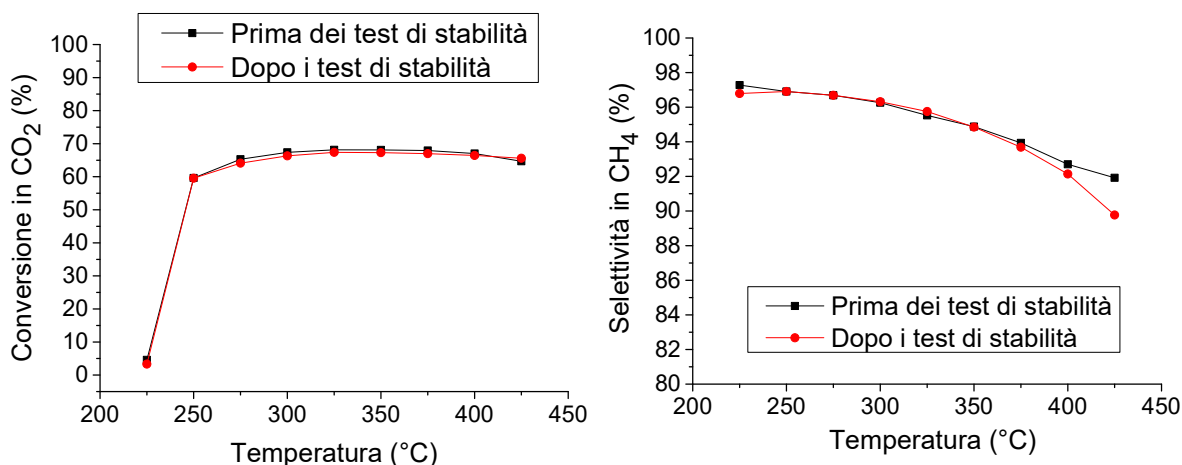


Figura 4.8– Conversione e selettività vs T del catalizzatore Ni<sub>70</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>25</sub> prima e dopo la prova di stabilità in flusso diluito.

Il catalizzatore ha dimostrato buona stabilità durante il corso di queste prime prove. Per questo motivo si è deciso di continuare con ulteriori prove catalitiche, questa volta in flusso concentrato, utilizzando lo stesso flusso totale e lo stesso rapporto tra i reagenti, ma eliminando l'azoto dalla corrente.

### Prove in flusso concentrato

La curva di attività in flusso concentrato (figura 4.9) mostra un aumento globale della conversione in CO<sub>2</sub> rispetto alle prove effettuate in corrente diluita. L'aumento delle pressioni parziali dei reagenti nel flusso di entrata e l'aumento della temperatura associata ad una maggiore esotermicità della reazione, spingono ulteriormente l'equilibrio e la cinetica verso i prodotti e perciò la conversione risulta aumentata. Il catalizzatore mostra scarsa attività a 225°C che inizia a manifestarsi intorno ai 250°C con il 66% di conversione in CO<sub>2</sub> e cresce fino a raggiungere una condizione stazionaria intorno ai 325°C dove la conversione è circa del 71%. La selettività in CH<sub>4</sub> è del 97% intorno ai 225°C ma diminuisce progressivamente fino a raggiungere l'89% a 425°C. Come nel caso precedente, la prova di stabilità effettuata a 325°C (figura 4.10) hanno mostrato un sostanziale andamento costante sia della conversione che della selettività, con lievi oscillazioni dei due parametri durante il corso delle prove. La curva di attività eseguita dopo le prove di stabilità in flusso concentrato (figura 4.11), non ha mostrato variazioni significative nella conversione, mentre la selettività è calata a 87% a 425°C.

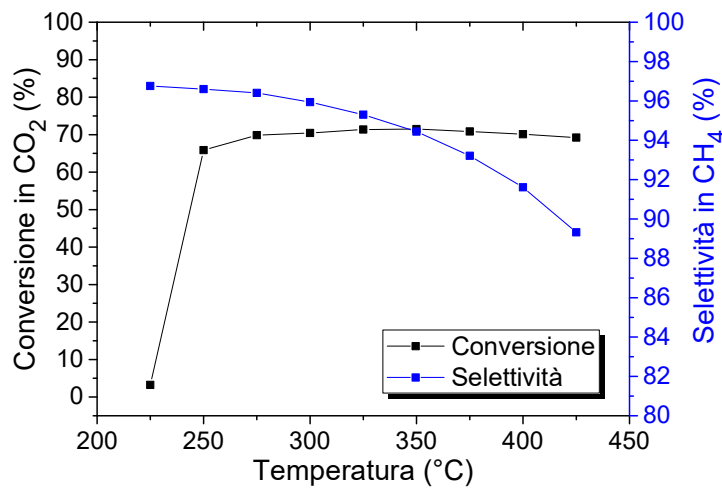


Figura 4.9 – Curva di attività del catalizzatore  $Ni_{70}La_5Al_{25}$  in flusso concentrato

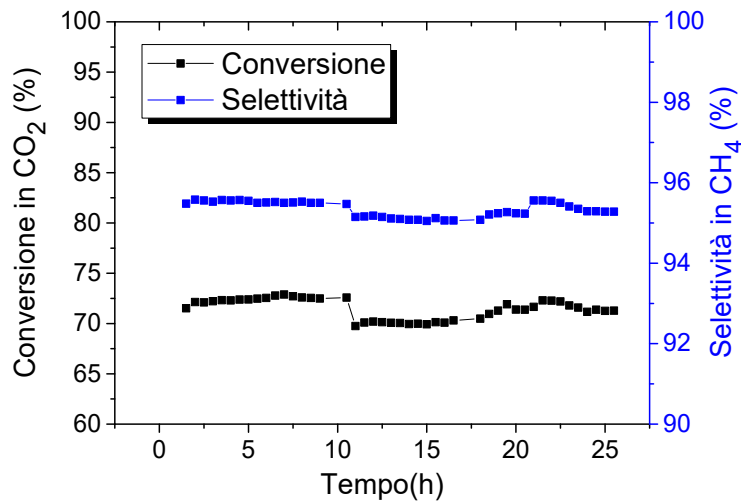


Figura 4.10 - Test di stabilità del catalizzatore  $Ni_{70}La_5Al_{25}$  in flusso concentrato a 325°C

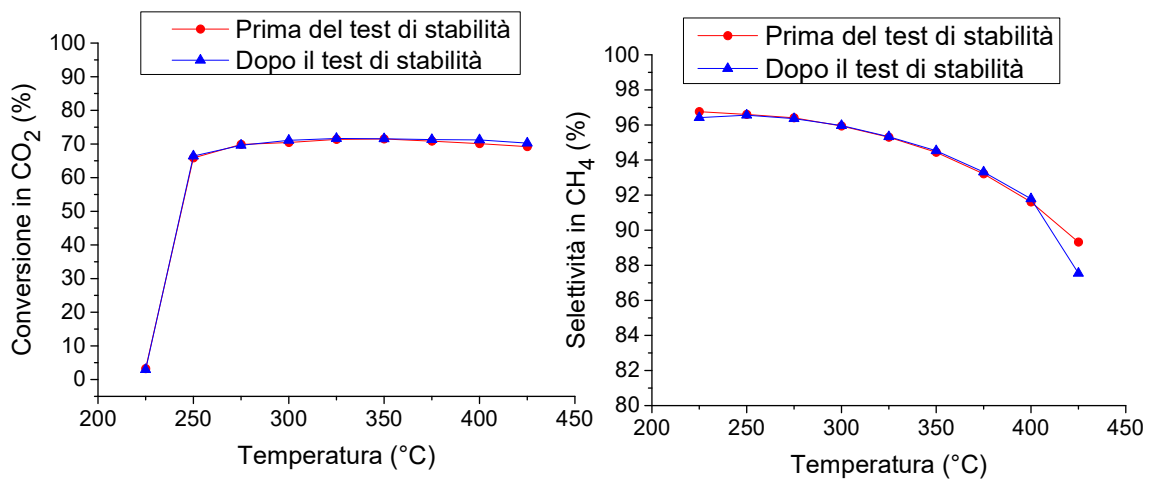


Figura 4.11 – Conversione e selettività vs  $T$  del catalizzatore  $Ni_{70}La_5Al_{25}$  prima e dopo i test di stabilità in flusso concentrato

## Confronto

Al termine delle prove in flusso concentrato, è stata svolta un'ulteriore curva di attività in flusso diluito, al fine di confrontare le curve per valutare eventuali cambiamenti nell'attività dopo la serie di prove catalitiche (figura 4.12).

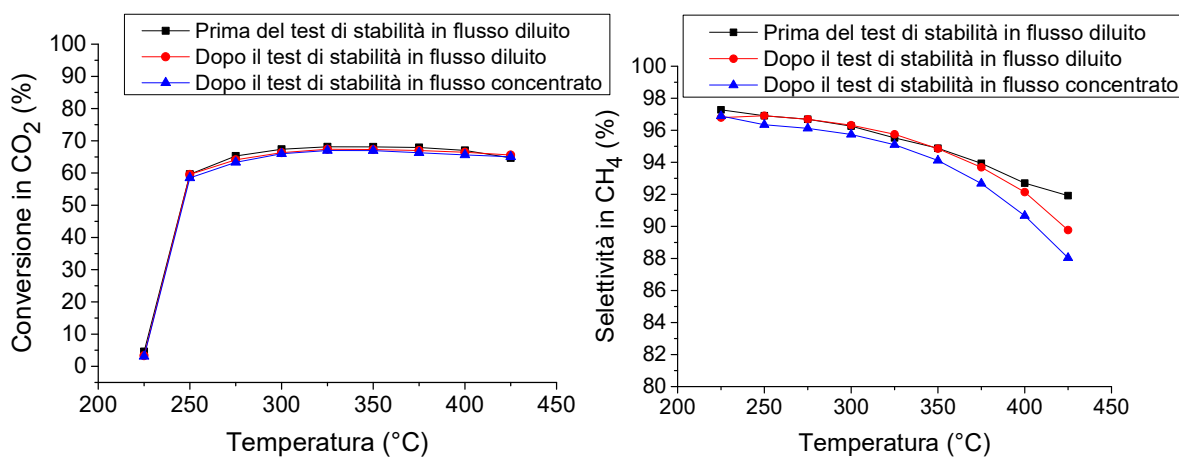


Figura 4.12 - Confronto globale della conversione e selettività in flusso diluito per il catalizzatore  $Ni_{70}La_5Al_{25}$

Come si può notare nella figura 4.12, il catalizzatore ha mostrato una buona resistenza alla disattivazione. La conversione è rimasta sostanzialmente invariata, con un calo di circa 1-2 punti percentuali. Lo stesso discorso vale per la selettività che ha mostrato un calo di circa 1% a 375°C, mentre si osserva un calo più vistoso ad alte temperature, con il massimo di circa 4% a 425°C.

### 4.1.2.3 Catalizzatore $Ni_{50}La_5Al_{45}$

Anche il catalizzatore  $Ni_{50}La_5Al_{45}$  è stato sottoposto a prove per studiarne sia l'attività che la stabilità, ma a differenza del precedente catalizzatore, sono state fatte prove solo in condizioni di flusso gassoso diluito.

Lo schema delle prove è illustrato in seguito (figura 4.13):

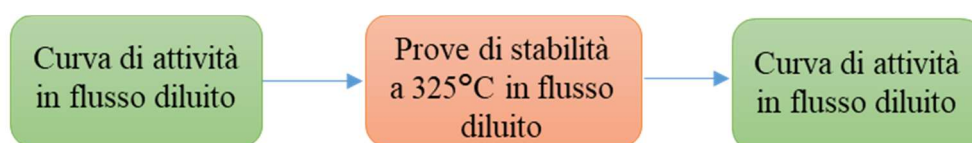


Figura 4.13 - Schema delle prove effettuate sul catalizzatore



### Prove in condizioni diluite

In figura 4.14 è illustrata la curva di attività del catalizzatore  $Ni_{50}La_5Al_{45}$  in flusso diluito. Il catalizzatore risulta essere poco attivo a  $225^{\circ}C$ . L'attività inizia a manifestarsi intorno ai  $250^{\circ}C$ , con il massimo di conversione in  $CO_2$  di circa 65% a  $325^{\circ}C$ . La selettività in  $CH_4$  raggiunge il massimo a  $250^{\circ}C$  arrivando a circa 95% per poi decrescere gradualmente all'aumentare della temperatura fino all'87% a  $425^{\circ}C$ . Come nel catalizzatore precedente, le prove di stabilità in flusso diluito (figura 4.15) mostrano un andamento costante della conversione (circa 65%) e della selettività (circa 94%) in funzione del tempo a  $325^{\circ}C$ , il che può implicare una notevole stabilità del catalizzatore. La curva di attività eseguita dopo le prove di stabilità (figura 4.16) non ha mostrato variazioni significative della conversione e della selettività ad alte temperature. Il cambiamento più rilevante si nota però a  $250^{\circ}C$  dove la conversione passa dal 53% al 49%. A basse temperature infatti la reazione è limitata dalla cinetica ed una diminuzione della conversione può essere indice della disattivazione del catalizzatore.

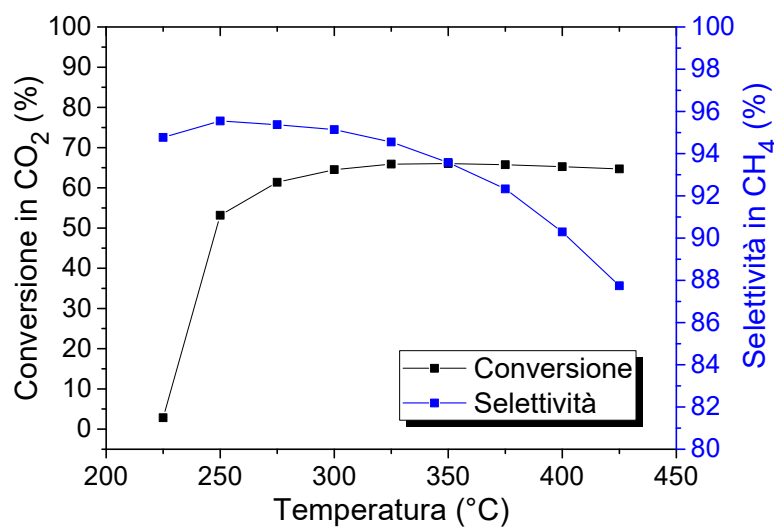


Figura 4.14 – Curva di attività di  $Ni_{50}La_5Al_{45}$  in flusso diluito

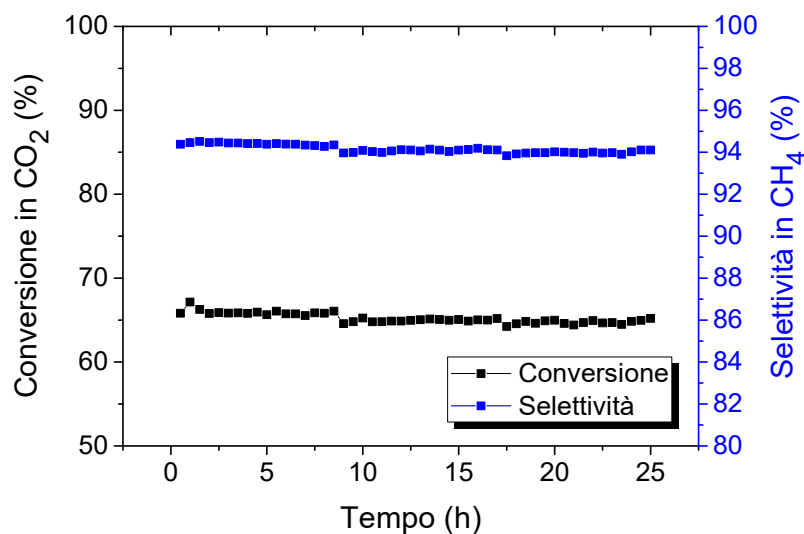


Figura 4.15 - Test di stabilità del catalizzatore  $Ni_{50}La_5Al_{45}$  in flusso diluito a 325°C

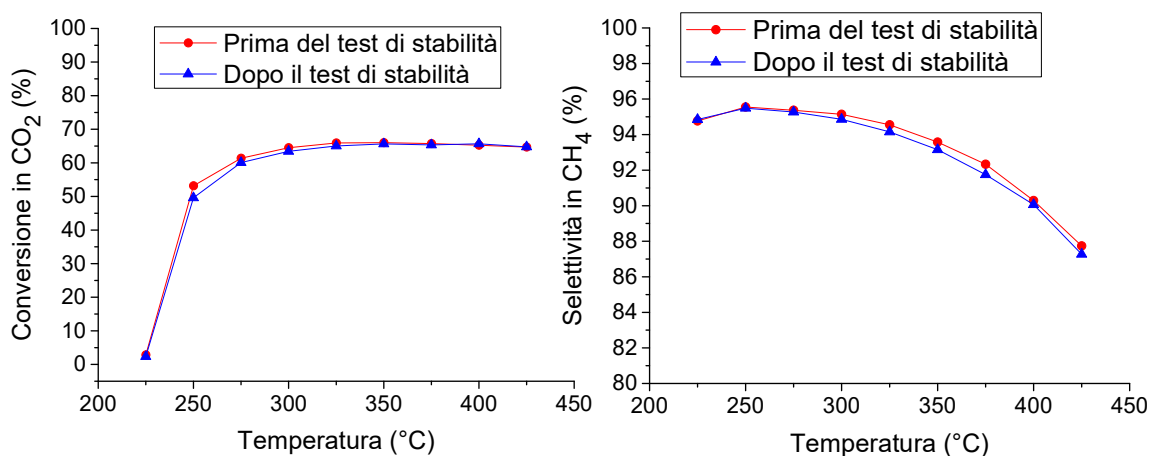


Figura 4.16 – Conversione e selettività vs  $T$  del catalizzatore  $Ni_{50}La_5Al_{45}$  prima e dopo i test di stabilità in flusso diluito

#### 4.1.2.4 Confronto tra le curve di attività dei catalizzatori

Attraverso il confronto delle curve di attività dei catalizzatori è possibile valutare l'influenza di variabili come il quantitativo di Ni e la presenza di La sull'attività dei catalizzatori (figura 4.17).

Il catalizzatore  $Ni_{75}Al_{25}$  mostra un'attività catalitica nettamente inferiore rispetto ai catalizzatori contenuti La, pur possedendo un quantitativo di Ni superiore. Ciò significa che la presenza del La contribuisce in maniera significativa ad aumentare l'attività del catalizzatore, soprattutto a basse temperature. Infatti, come riportato in letteratura [69], l'aggiunta del La migliora notevolmente la capacità di adsorbimento della CO<sub>2</sub> attraverso

la formazione di nuovi siti basici di forza media. L'attività a temperature più basse può essere attribuita all'aumento della basicità.

Confrontando i catalizzatori contenenti La, vediamo che, come ci si aspettava, la quantità di Ni presente influisce sulle prestazioni. L'attività di Ni<sub>70</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>25</sub> infatti è superiore a Ni<sub>50</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>45</sub> a tutte le temperature anche se in maniera più marcata tra i 250 e 275°C in termini di conversione in CO<sub>2</sub>. La selettività in CH<sub>4</sub> è mediamente più alta di due punti percentuali, anche se agli estremi della curva questa differenza aumenta. Tuttavia considerando che tra Ni<sub>50</sub> e Ni<sub>70</sub> c'è un incremento della quantità di Ni di quasi 50%, la variazione dell'attività catalitica osservata è modesta.

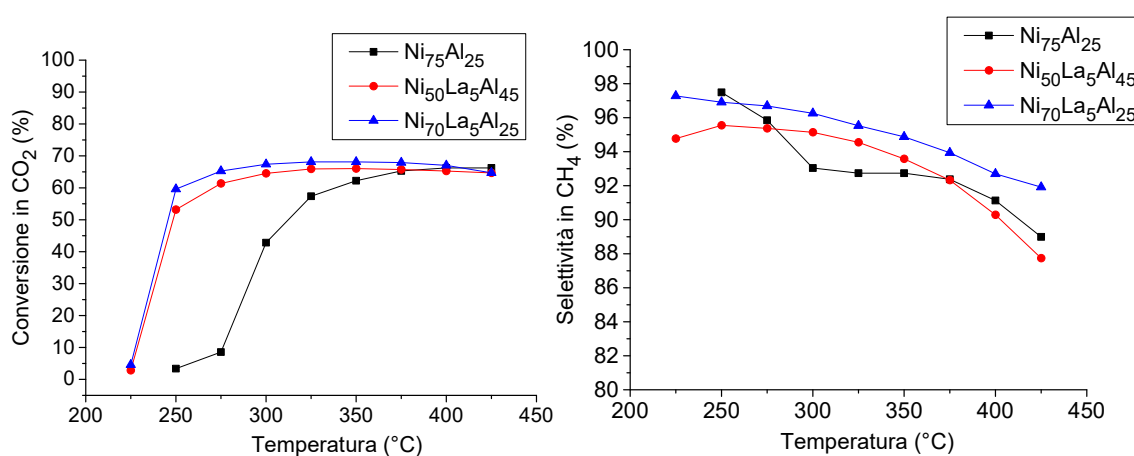


Figura 4.17 – Confronto di conversione e selettività vs T per i tre catalizzatori

#### 4.1.3 Caratterizzazione dei catalizzatori dopo le prove catalitiche

La caratterizzazione dei catalizzatori spenti serve per valutare cambiamenti delle proprietà chimico-fisiche del catalizzatore dopo le prove catalitiche.

#### **Diffrazione ai Raggi X (XRD)**

I diffrattogrammi dei relativi campioni (figura 4.18) sono stati confrontati con i pattern contenuti nel database.

Tutti i catalizzatori spenti presentano riflessi relativi al Ni metallico, a 44°, 51°, 76° 2θ. Il catalizzatore Ni<sub>50</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>45</sub> mostra anche riflessi a 37°, 44°, 63° 2θ appartenenti a NiO ma di bassa intensità, il che può significare una non completa riduzione della fase attiva oppure un'ossidazione del catalizzatore durante o dopo le prove catalitiche.

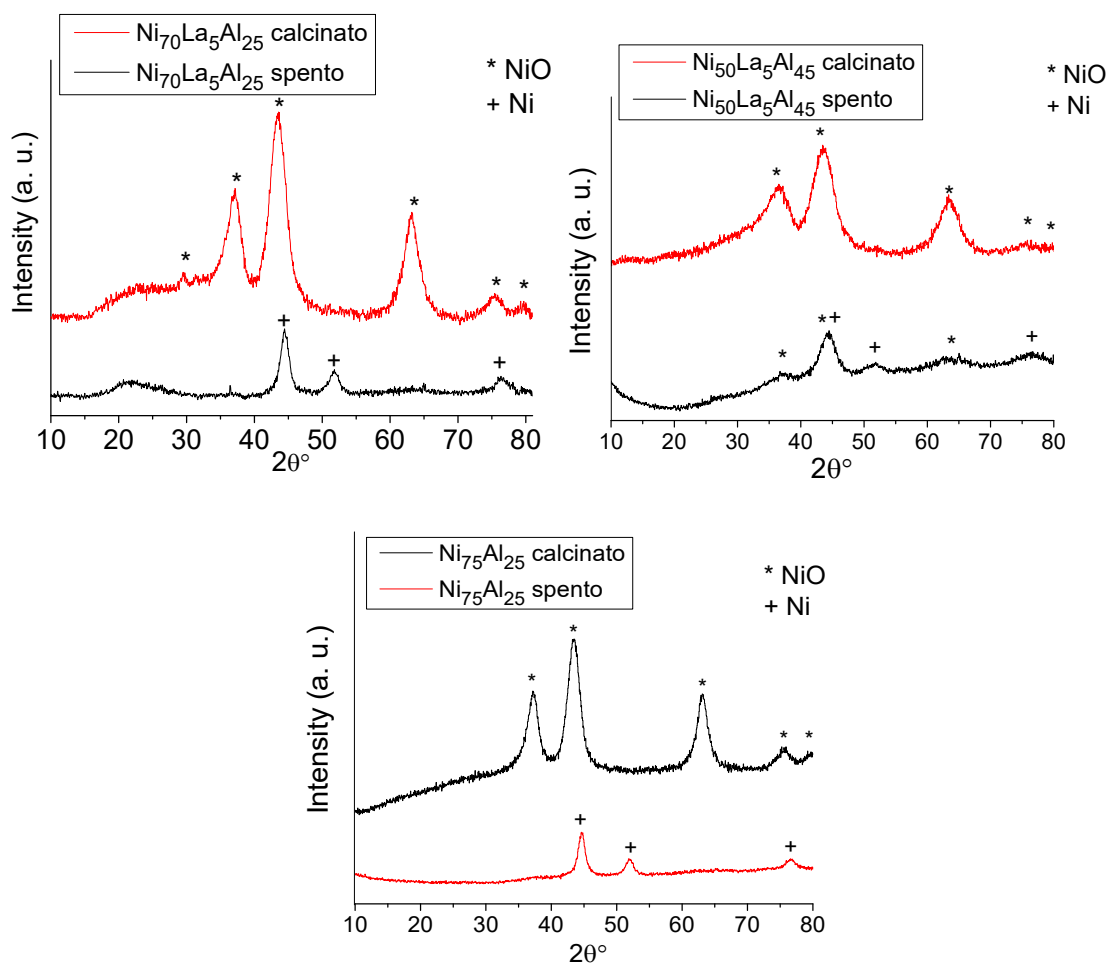


Figura 4.18 – Confronto dei diffratogrammi dei catalizzatori  $Ni_{75}Al_{25}$ ,  $Ni_{70}La_5Al_{25}$ ,  $Ni_{50}La_5Al_{45}$  calcinati e spenti

### Analisi degli spettri Raman

L'obiettivo principale è individuare attraverso la spettroscopia Raman eventuali tracce di carbonio depositate sul catalizzatore per effetto della reazione di Boudouard. Il deposito di carbonio inibisce l'attività catalitica andando a coprire i siti attivi disponibili per la metanazione.

In nessun catalizzatore spento erano presenti bande relative al carbonio che dovrebbero essere visibili intorno a  $1350\text{ cm}^{-1}$  dello spostamento Raman (banda D) e a  $1600\text{ cm}^{-1}$  (banda G) [88].

## 4.2 Catalizzatori NiLaAl modificati con Mg e Zn

Una volta indagate le prestazioni dei catalizzatori NiLaAl, si è provveduto a studiare l'effetto dell'aggiunta di Zn e Mg sull'attività catalitica.

I catalizzatori studiati sono stati rispettivamente:

- A.  $\text{Ni}_{25}\text{Zn}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$
- B.  $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$
- C.  $\text{Ni}_{25}\text{Mg}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$
- D.  $\text{Ni}_{50}\text{Mg}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$

Anche in questo caso i pedici rappresentano le percentuali molari dei vari metalli all'interno del catalizzatore.

### 4.2.1 Caratterizzazione dei catalizzatori calcinati

#### *Diffrazione ai Raggi X (XRD)*

##### Catalizzatori contenenti Zinco:

In figura 4.19 sono riportati i diffrattogrammi dei campioni calcinati contenenti zinco. Nei diffrattogrammi si possono notare i riflessi tipici del NiO a  $37^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $79^\circ$   $2\theta$  e riflessi attribuibili a ZnO a  $31^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $57^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $68^\circ$   $2\theta$ . Per il catalizzatore  $\text{Ni}_{25}\text{Zn}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$ , i riflessi del ZnO sono più intensi rispetto a quelli del NiO. Il catalizzatore  $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  presenta invece riflessi di NiO piuttosto intensi, mentre quelli relativi al ZnO sono difficilmente distinguibili. Quest'ultimo catalizzatore mostra anche riflessi di bassa intensità a  $13^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $54^\circ$   $2\theta$ , attribuibili alla specie  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e non visibili nei catalizzatori discussi nella sezione precedente.

In realtà il NiO presente all'interno di questi catalizzatori non è puro ma si trova sotto forma di ossido misto contenente anche la specie  $\text{Al}^{3+}$ .

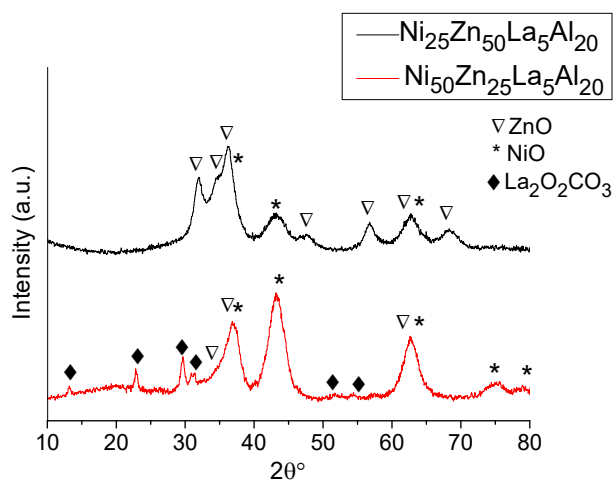


Figura 4.19 - Diffratogrammi dei catalizzatori calcinati  $Ni_{25}Zn_{50}La_5Al_{20}$  e  $Ni_{50}Zn_{25}La_5Al_{20}$

### Catalizzatori contenenti Magnesio:

I catalizzatori contenenti Mg presentano diffratogrammi molto simili (figura 4.20). In entrambi sono presenti riflessi ben evidenti a  $13^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $54^\circ$   $2\theta$  appartenenti alla specie  $La_2O_2CO_3$ . Inoltre sono visibili anche riflessi a  $37^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $79^\circ$   $2\theta$ , attribuibili ad una struttura tipo cloruro di sodio (rock salt) di NiO e MgO o delle sue soluzioni solide. Come nel caso precedente, si tratta di un ossido misto che contiene al suo interno anche la specie  $Al^{3+}$ .

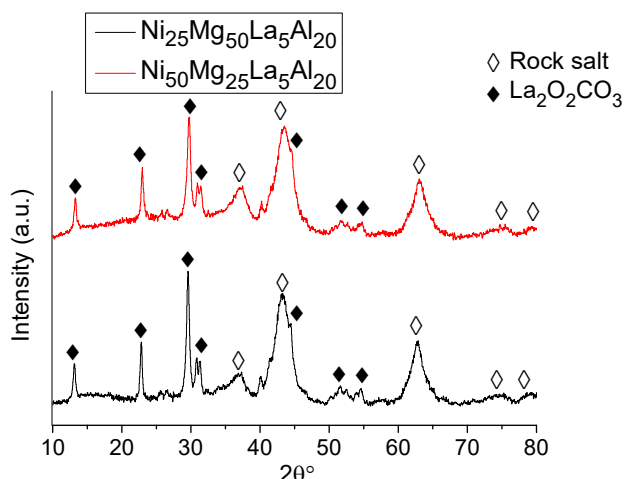


Figura 4.20 - Diffratogrammi dei catalizzatori calcinati  $Ni_{25}Mg_{50}La_5Al_{20}$  e  $Ni_{50}Mg_{25}La_5Al_{20}$

### ***Analisi di riduzione in programma di temperatura ( $H_2$ -TPR)***

Dalle analisi  $H_2$ -TPR (Temperature Programmed Reduction) effettuate sui campioni calcinati (figura 4.21) è possibile osservare un unico picco di riduzione attribuibile alla

riduzione del  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ . Nel caso dei catalizzatori contenenti magnesio, il picco si osserva intorno ai  $790^\circ\text{C}$ , mentre per i catalizzatori contenenti zinco, il picco si trova intorno ai  $715^\circ\text{C}$ .

Quindi a differenza di quanto visto nella figura 4.2, la presenza del Mg nel catalizzatore aumenta fortemente la temperatura di riduzione delle specie di nichel, rendendo più difficile la sua riduzione durante il processo di attivazione che avviene a  $600^\circ\text{C}$ .

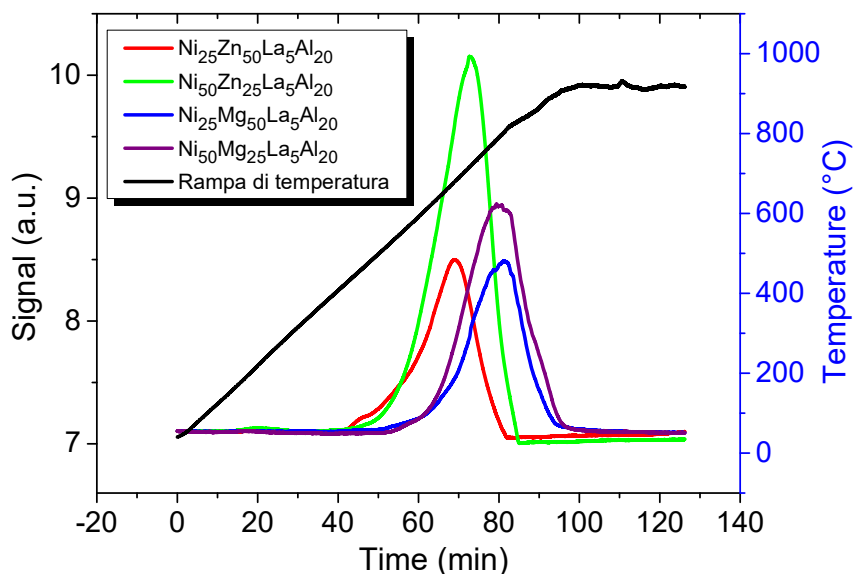


Figura 4.21 - Profili di riduzione in temperatura dei catalizzatori  $\text{Ni}_{25}\text{Zn}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$ ,

#### **Adsorbimento/desorbimento in $\text{N}_2$**

I dati di area superficiale specifica ( $S_{\text{BET}}$ ) ottenuti e volume dei pori ( $V_p$ ) per i campioni calcinati sono riassunti in tabella 4.2.

<b>Catalizzatori calcinati</b>	<b><math>S_{\text{BET}}</math> (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b><math>V_p</math> (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>
$\text{Ni}_{25}\text{Zn}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$	94,8	0,25
$\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$	111,9	0,22
$\text{Ni}_{25}\text{Mg}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$	117,7	0,55
$\text{Ni}_{50}\text{Mg}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$	125,30	0,53

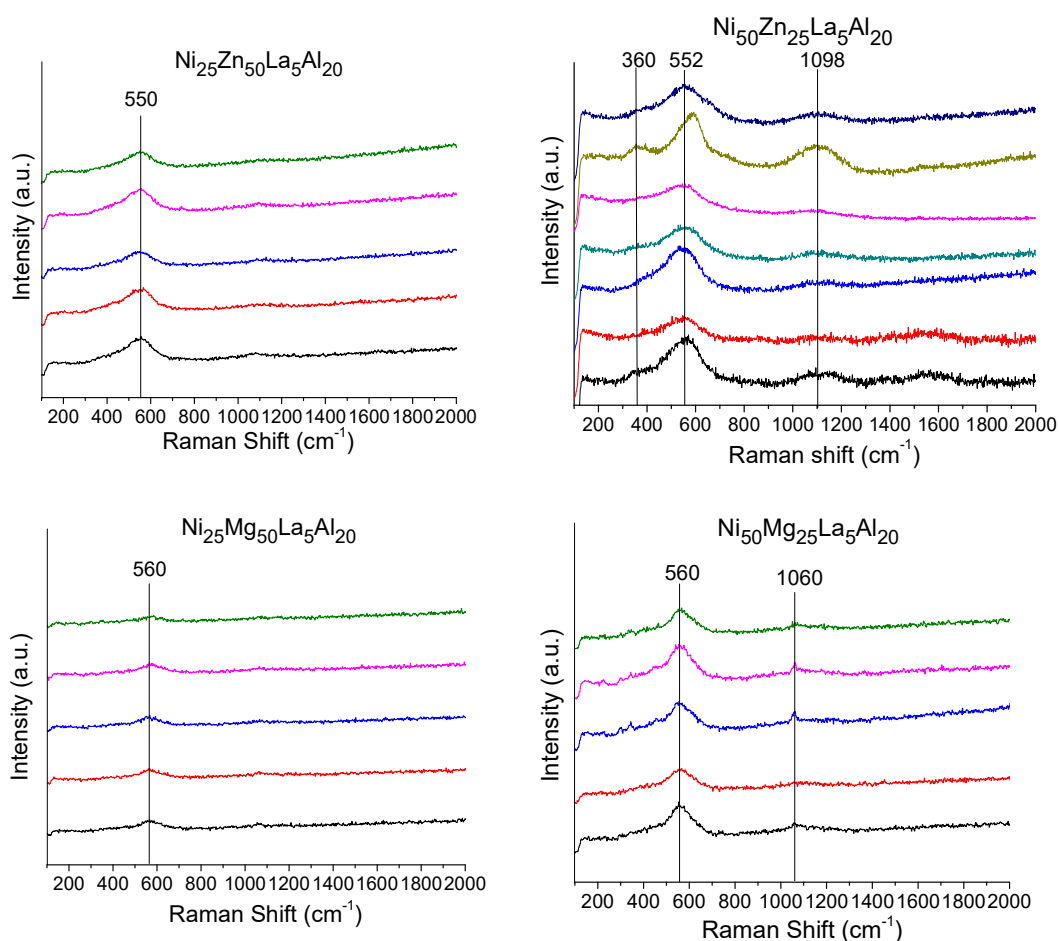
Tabella 4.2 – Aree superficiali specifiche ( $S_{\text{BET}}$ ) e volume dei pori ( $V_p$ ) dei campioni calcinati

I dati indicano che la presenza dello Zn riduce sensibilmente sia l'area superficiale che il volume dei pori del catalizzatore, rispetto allo stesso catalizzatore senza Zn e a parità di

quantità di Ni. Anche nei catalizzatori contenenti Mg l'area superficiale diminuisce ma aumenta leggermente il volume dei pori passando da 0,36 a 0,53 cm<sup>3</sup>/g, mentre con lo Zn si ha una leggera contrazione a 0,22 cm<sup>3</sup>/g. Inoltre i dati ci dicono che l'area superficiale aumenta leggermente all'aumentare del contenuto di Ni nei rispettivi catalizzatori.

### ***Analisi degli spettri Raman***

In figura 4.22 sono mostrati gli spettri Raman dei campioni calcinati. Come nel caso dei catalizzatori descritti nel paragrafo 4.1.1, si può ipotizzare che le bande più intense intorno a 550-560 cm<sup>-1</sup> e quelle meno intense intorno a 360 e 1090 cm<sup>-1</sup>, corrispondano rispettivamente ai modi vibrazionali LO, TO e 2LO del NiO. Queste bande possono essere attribuite al NiO con difetti, dove la concentrazione di vacanze di Ni è alta [87].



*Figura 4.22 - Spettri Raman dei catalizzatori contenenti zinco e magnesio*



## 4.2.2 Prove catalitiche

Visti i risultati delle analisi TPR, i catalizzatori calcinati sono stati caricati nel reattore e ridotti a 600°C e 750°C per valutare l'influenza della temperatura di riduzione sulle prestazioni catalitiche. Per questi campioni è stata costruita la curva di attività in condizioni di flusso diluito. L'attività è stata indagata in un intervallo di temperature tra 225 e 425°C per i catalizzatori contenenti magnesio, mentre per i catalizzatori con lo zinco ridotti a 600°C le curve sono state tracciate tra 225 e 500°C.

Le prove catalitiche per ciascun catalizzatore sono riportate in seguito:

### 4.2.2.1 Effetto dello Zinco sull'attività catalitica

La figura 4.23 mostra le curve di attività del catalizzatore  $\text{Ni}_{25}\text{Zn}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$ .

Il catalizzatore ridotto a 600°C mostra un'attività molto inferiore rispetto a quello ridotto a 750°C: la conversione in  $\text{CO}_2$  cresce molto lentamente con la temperatura ma non riesce a superare il 50% nemmeno a 500°C. La selettività in  $\text{CH}_4$  presenta anch'essa valori molto bassi ma crescenti fino a toccare un massimo del 44% alla temperatura massima.

Per il catalizzatore ridotto a 750°C, l'attività inizia a intorno a 275°C e la conversione aumenta fino a raggiungere un massimo di 62% a 400°C. La selettività invece presenta un massimo del 94% a 250°C, ma a questa temperatura la conversione è molto bassa (figura 4.23).

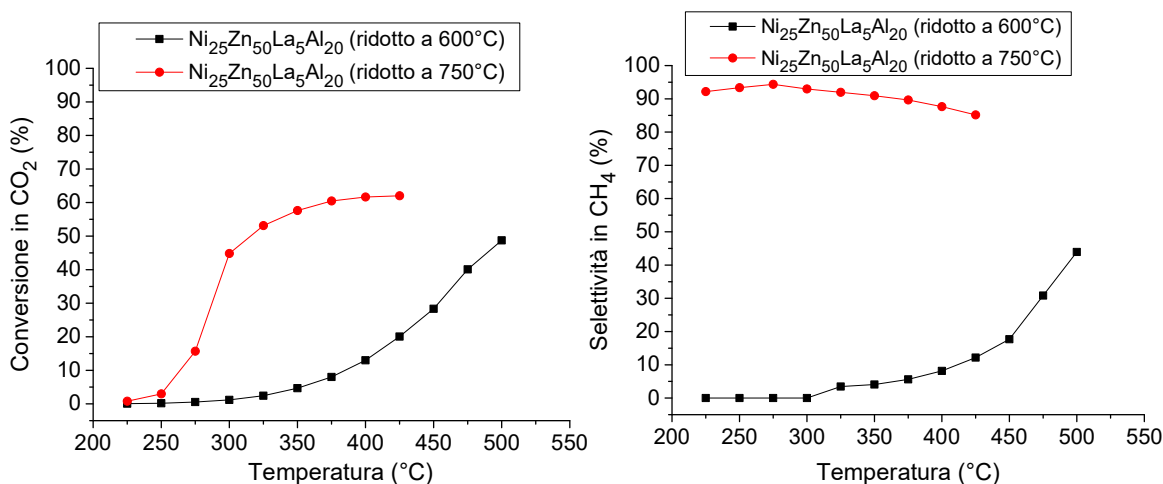


Figura 4.23 - Curve di attività di  $\text{Ni}_{25}\text{Zn}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  ridotto a 600°C e 750°C

Diminuendo la quantità di Zn nel catalizzatore, e aumentando quella di Ni, possiamo osservare un leggero miglioramento dell'attività catalitica (figura 4.24).

Le curve di attività del catalizzatore  $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  ridotto a  $600^\circ\text{C}$  mostrano un aumento della conversione che raggiunge un massimo del 55% a  $500^\circ\text{C}$ , mentre la selettività arriva al 58%. Aumentando la temperatura di riduzione a  $750^\circ\text{C}$ , anche in questo caso si registra un incremento delle prestazioni, con l'attività che inizia a manifestarsi già a basse temperature. Tuttavia, le condizioni migliori si osservano a  $350^\circ\text{C}$  con il 62% di conversione ed il 93% di selettività.

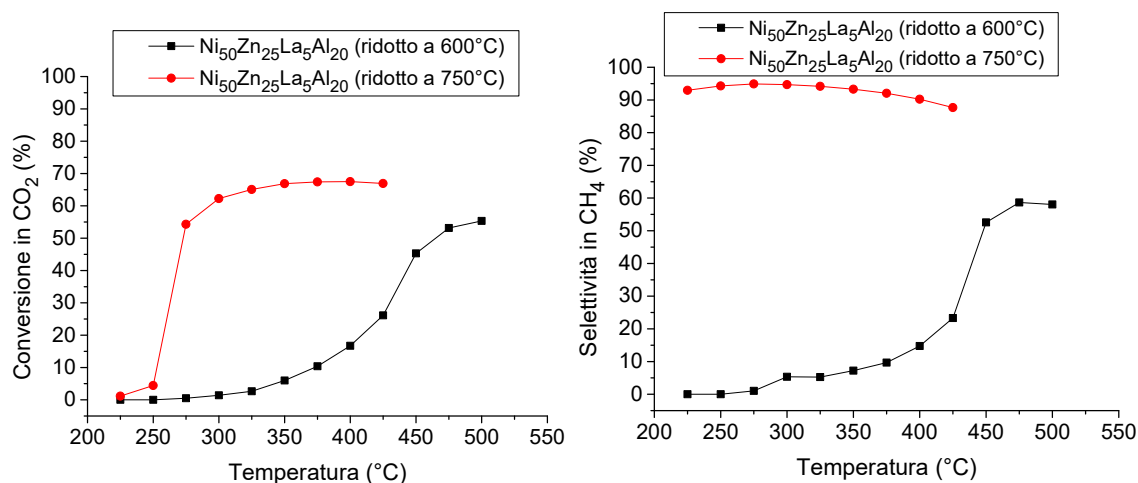


Figura 4.24 - Curve di attività di  $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  ridotto a  $600^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$

I catalizzatori con lo zinco sono quindi praticamente inattivi a basse temperature se ridotti a  $600^\circ\text{C}$ , mentre la situazione migliora aumentando la temperatura di riduzione.

#### 4.2.2.2 Effetto del Magnesio sull'attività catalitica

In figura 4.25 sono riportate le curve di attività del catalizzatore  $\text{Ni}_{25}\text{Mg}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$ . Il catalizzatore ridotto a  $600^\circ\text{C}$ , diventa attivo intorno ai  $300^\circ\text{C}$  ma le condizioni migliori si hanno a  $375^\circ\text{C}$  con un massimo di 65% di conversione e 91% di selettività. Aumentando la temperatura di riduzione del catalizzatore, si osserva un incremento dell'attività che si manifesta già intorno a  $275^\circ\text{C}$ . Tuttavia, il massimo si raggiunge a  $350^\circ\text{C}$  con il 70% di conversione e 95% di selettività.

Perciò a parità di composizione e di portata della corrente in ingresso, la temperatura alla quale si riduce il catalizzatore gioca un ruolo fondamentale nel determinare le prestazioni catalitiche.

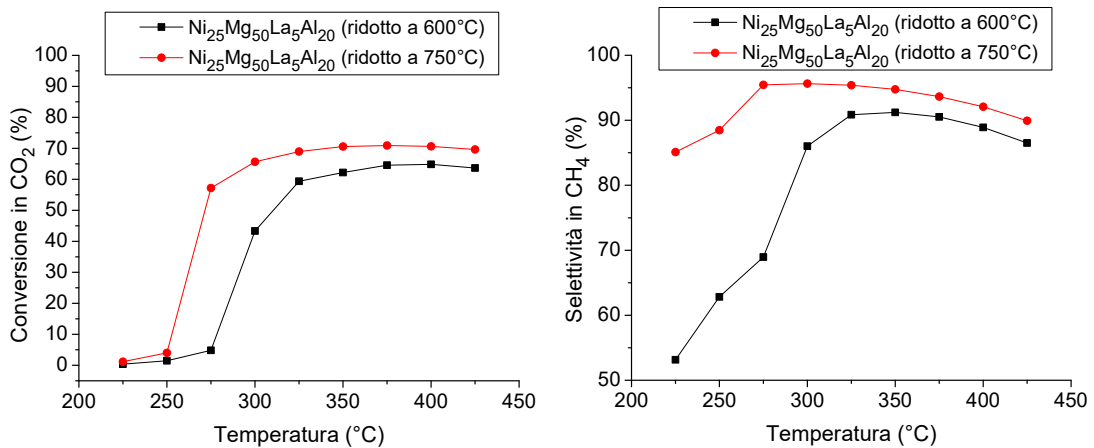


Figura 4.25 - Curve di attività di  $Ni_{25}Mg_{50}La_5Al_{20}$  ridotto a 600°C e 750°C

Riducendo la quantità di Mg e aumentando quella di Ni, l'attività inizia a manifestarsi già a basse temperature, con la conversione che raggiunge un massimo a 325°C (68% per il catalizzatore ridotto a 600°C e 72% per quello ridotto a 750°C). La selettività presenta un massimo a 250°C (97% per il catalizzatore ridotto a 600°C e 98% per quello ridotto a 750°C) per poi diminuire progressivamente con l'aumento della temperatura (figura 4.26).

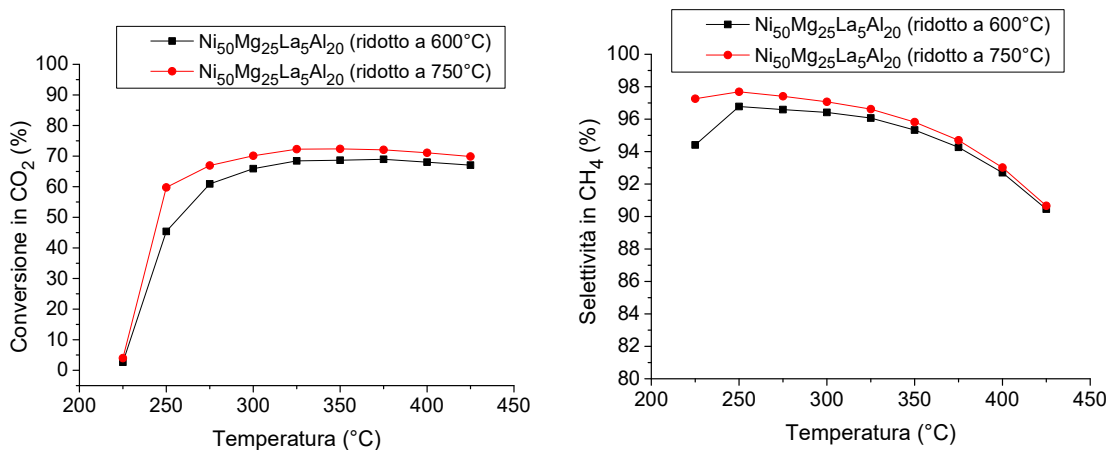


Figura 4.26 - Curva di attività di  $Ni_{50}Mg_{25}La_5Al_{20}$  ridotto a 600°C e 750°C

Come si può notare, la presenza del magnesio al posto dello zinco promuove in maniera più efficace la metanazione della CO<sub>2</sub>. Tuttavia, si può notare come le prestazioni siano migliori in presenza di una minore quantità dei due elementi, effetto dovuto probabilmente anche al contemporaneo aumento della quantità di Ni.

### 4.2.2.3 Confronto tra catalizzatori

In figura 4.27 è illustrato il confronto tra i catalizzatori  $\text{Ni}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{45}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  e  $\text{Ni}_{50}\text{Mg}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$ , prendendo come riferimento le prove svolte dopo la riduzione a  $600^\circ\text{C}$ . C'è una notevole discrepanza di prestazioni tra il catalizzatore contenente zinco, che come già visto in precedenza è scarsamente attivo, e gli altri due catalizzatori esaminati. In assenza di Mg, il catalizzatore ha una migliore attività a  $250^\circ\text{C}$ , mentre l'aggiunta di Mg incrementa le prestazioni oltre i  $275^\circ\text{C}$ .

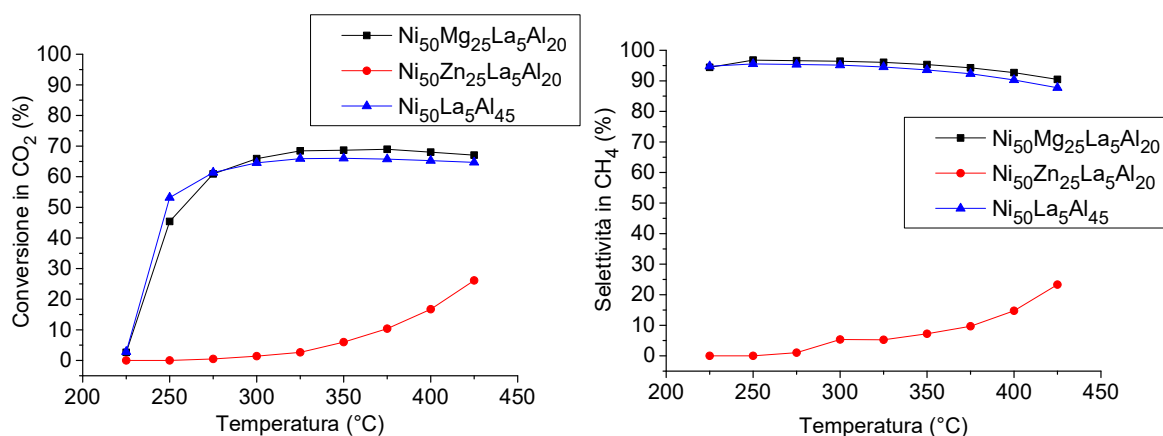


Figura 4.27 – Confronto dei catalizzatori  $\text{Ni}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{45}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  e  $\text{Ni}_{50}\text{Mg}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  ridotti a  $600^\circ\text{C}$

Si è visto come l'aumento della temperatura di riduzione vada ad incrementare le prestazioni del catalizzatore, in quanto aumenta la quantità di fase attiva ridotta presente.

### 4.2.3 Caratterizzazione dei campioni dopo le prove catalitiche

Terminate le prove catalitiche, i catalizzatori sono stati nuovamente caratterizzati al fine di valutare cambiamenti avvenuti durante le prove.

#### **Diffrazione a Raggi X (XRD)**

I catalizzatori spenti sono stati studiati mediante analisi XRD e confrontati con i rispettivi catalizzatori calcinati. In figura 4.28 a e b, si può osservare come i diffrattogrammi dei catalizzatori con Zn cambino profondamente dopo reazione, con la scomparsa dei riflessi relativi a NiO,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e ZnO. Sono presenti i tipici riflessi appartenenti al Ni metallico a  $44^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $76^\circ$   $2\theta$ , che appaiono meno intensi nella figura a. Presumibilmente ciò è correlato alla diversa quantità di fase attiva presente e anche alla cristallinità del Ni metallico. I catalizzatori nelle figure 4.28 c e d, contenenti magnesio, presentano quasi tutti

i riflessi di  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e della fase cristallina tipo cloruro di sodio anche se molto più deboli rispetto ai campioni calcinati.

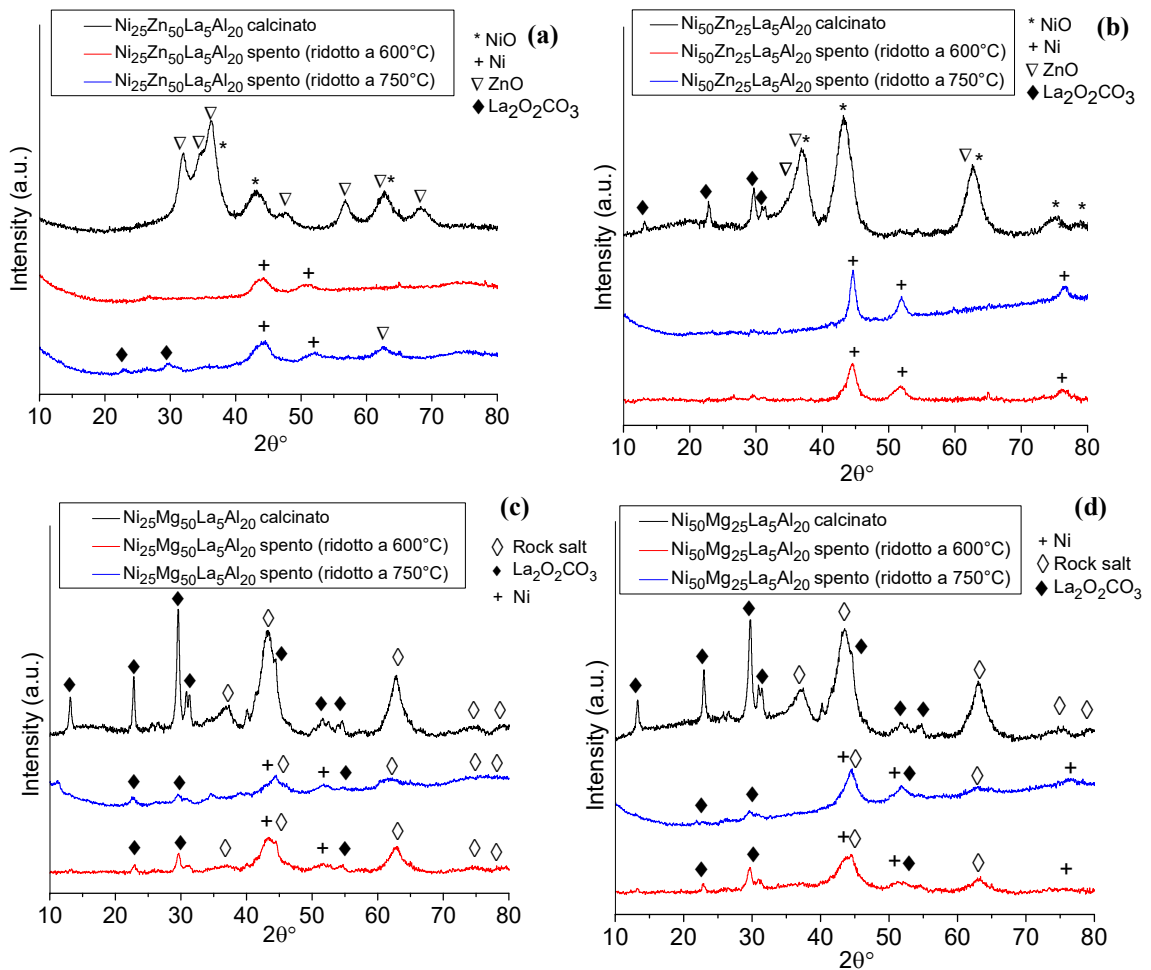


Figura 4.28 - Diffratogrammi dei catalizzatori:  $\text{Ni}_{25}\text{Zn}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  - a,  $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  - b,  $\text{Ni}_{25}\text{Mg}_{50}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  - c,  $\text{Ni}_{50}\text{Mg}_{25}\text{La}_5\text{Al}_{20}$  - d, prima e dopo le prove catalitiche

### HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)

Sono state effettuate analisi HRTEM solo di alcuni campioni spenti contenenti zinco, le quali sono illustrate in figura 4.29. Si può osservare dalle immagini che tutti e tre i campioni presentano morfologia molto simile, con particelle di forma non definita ma ben distribuite sulla superficie.

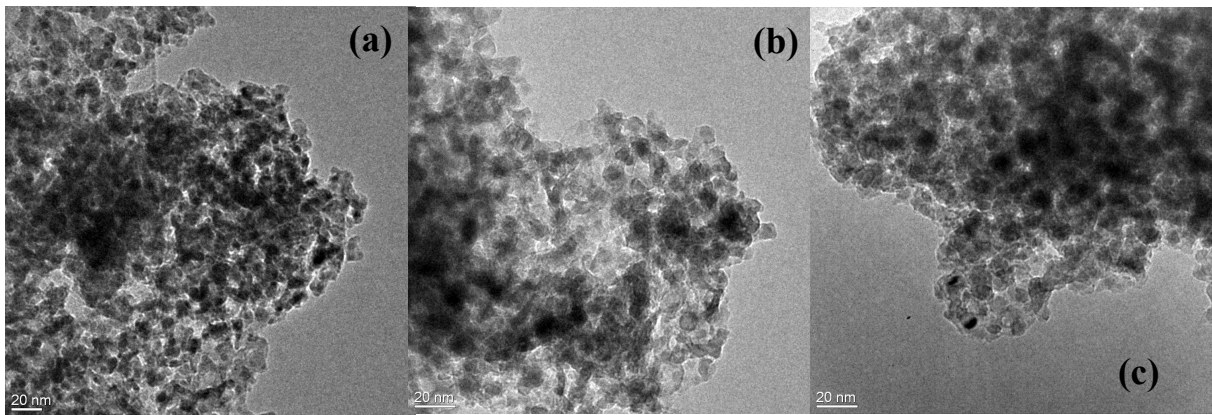
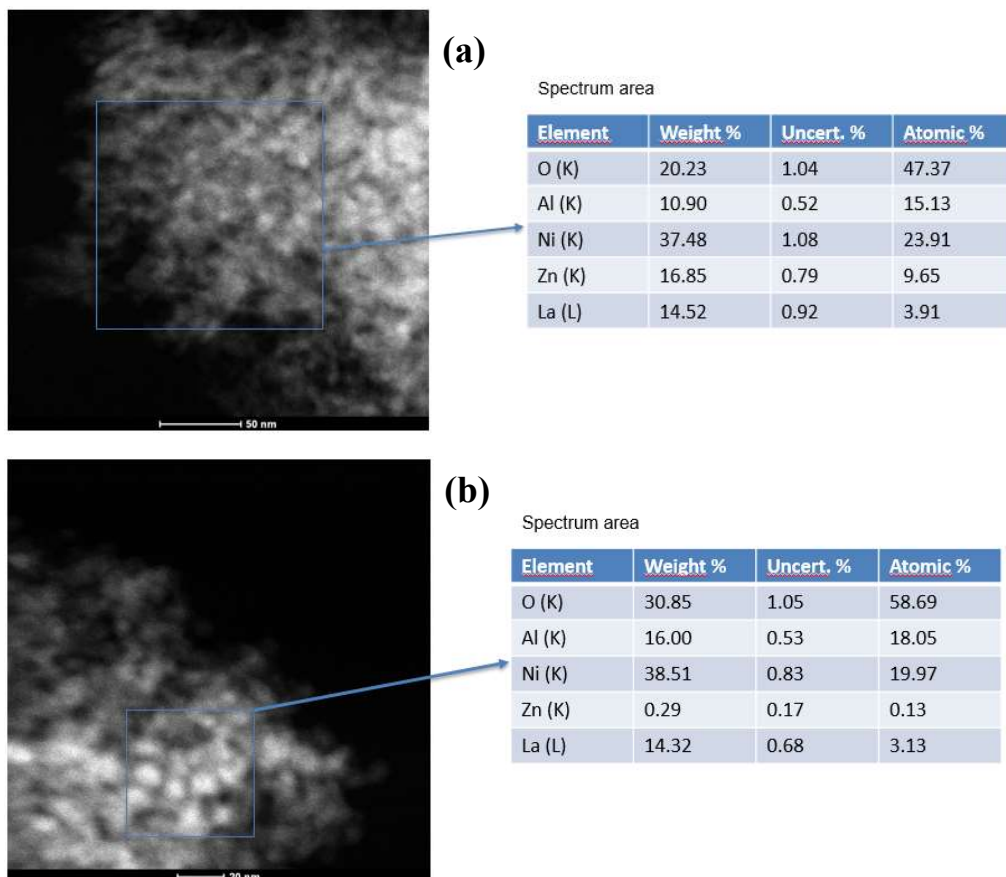


Figura 4.29 - Immagini HRTEM della superficie dei campioni:  $Ni_{25}Zn_{50}La_5Al_{20}$  ridotto  $600^{\circ}C$  (a) e a  $750^{\circ}C$  (b) e  $Ni_{50}Zn_{25}La_5Al_{20}$  ridotto a  $600^{\circ}C$  (c)

Attraverso un'analisi STEM-HAADF è possibile ottenere, non solo una valutazione semi-quantitativa della composizione del materiale in diversi punti del campione, ma anche una distribuzione delle dimensioni delle particelle di Ni.

Alcune immagini STEM-HAADF con le composizioni percentuali dei vari elementi presenti sono illustrate in figura 4.30 a-c.



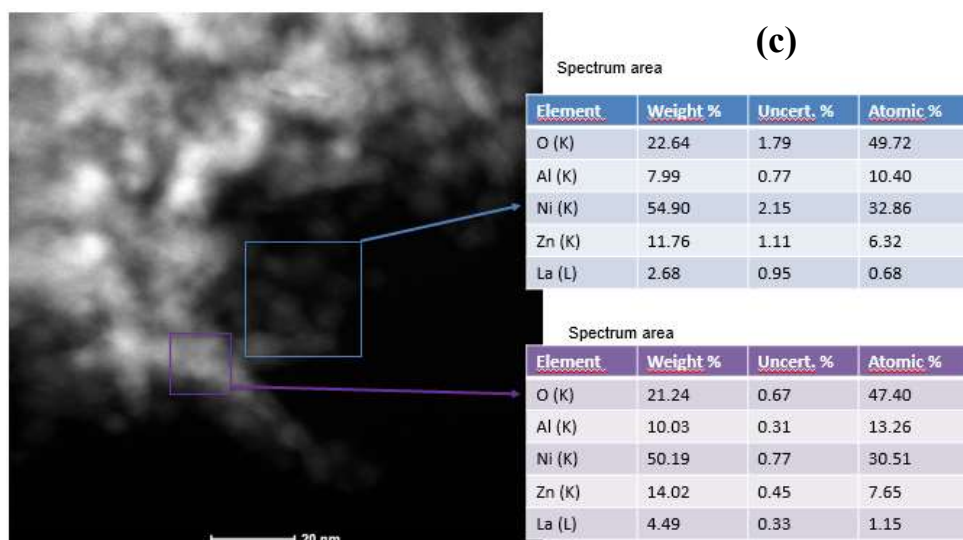


Figura 4.30 – Analisi STEM-HAADF di  $Ni_{25}Zn_{50}La_5Al_{20}$  ridotto  $600^{\circ}C$  (a) e a  $750^{\circ}C$  (b) e  $Ni_{50}Zn_{25}La_5Al_{20}$  ridotto a  $600^{\circ}C$  (c)

Come si può notare, tutti i campioni contengono una quantità di zinco molto inferiore a quanto atteso. In particolare nel campione ridotto a  $750^{\circ}C$ , l'analisi della composizione atomica ha riportato un valore di Zn prossimo a zero (figura 4.30 b). Ciò può significare che lo zinco non è più presente nel campione spento perché perso durante una o più fasi di tutto il ciclo catalitico. Questo spiega anche i risultati delle analisi XRD, in cui i riflessi relativi all'ossido di zinco erano quasi o del tutto scomparsi nei campioni dopo reazione. Nelle immagini STEM-HAADF, le zone del campione più illuminate corrispondono alle nanoparticelle di nichel, le quali hanno dimensioni mediamente variabili tra 1 e 10 nm come illustrato nella distribuzione statistica in figura 4.31.

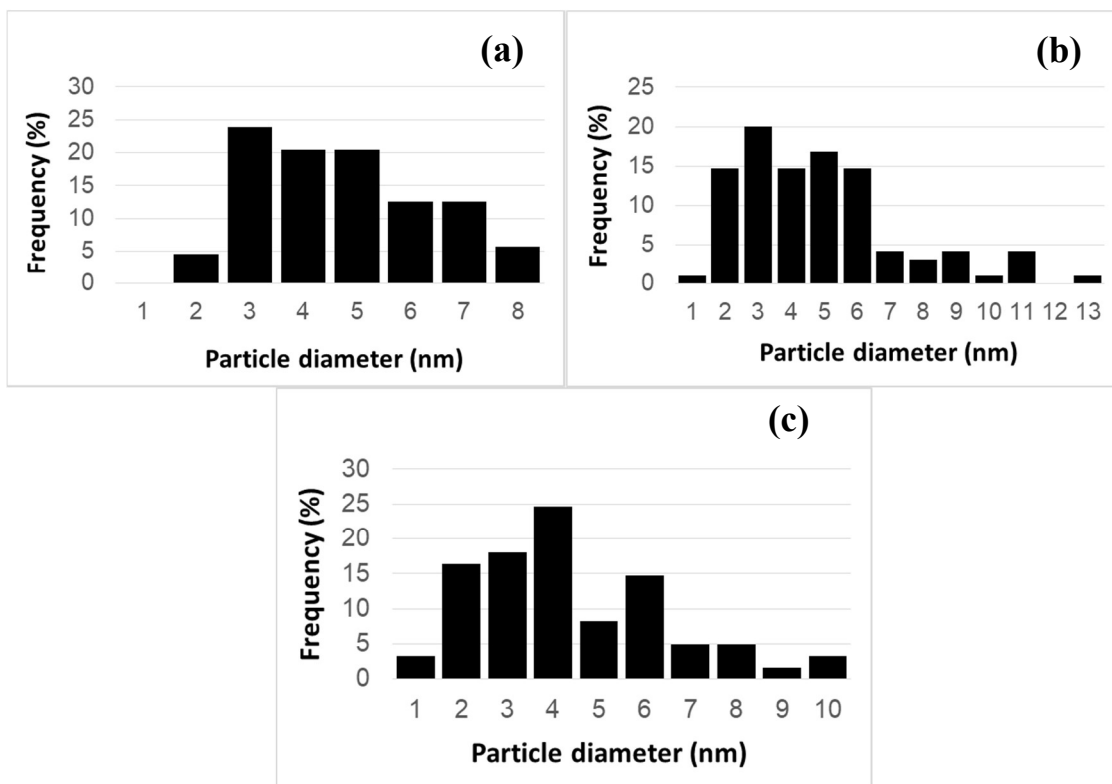


Figura 4.31 – Distribuzione statistica delle particelle di nichel di  $Ni_{25}Zn_{50}La_5Al_{20}$  ridotto  $600^{\circ}C$  (a) e a  $750^{\circ}C$  (b) e  $Ni_{50}Zn_{25}La_5Al_{20}$  ridotto a  $600^{\circ}C$  (c)

### ***Analisi degli spettri Raman***

Dall'analisi Raman dei campioni spenti si è potuto constatare che nessun catalizzatore mostrava i picchi relativi alle due bande tipiche del carbonio visibili intorno a  $1350$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , il che significa che non è presente sulla superficie del campione.



## 5. CONCLUSIONI

La ricerca condotta durante questo lavoro di tesi è stata incentrata sullo studio di catalizzatori in polvere a base di ossidi misti di Ni e Al, modificati con La, per la reazione di metanazione della CO<sub>2</sub>. La metanazione, essendo una reazione esotermica e termodinamicamente favorita a basse temperature, necessita di catalizzatori che siano stabili e attivi a basse temperature.

Le prime prove catalitiche hanno dimostrato che il catalizzatore Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub> mostrava un'attività nettamente inferiore rispetto al catalizzatore Ni<sub>70</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>25</sub> a basse temperature (tra 250 e 325°C) pur possedendo un'area superficiale e un quantitativo di Ni superiore. Oltretutto, riducendo la quantità di Ni caricato di un terzo, si sono ottenuti valori di conversione in CO<sub>2</sub> e selettività in CH<sub>4</sub> molto vicini a quelli del catalizzatore Ni<sub>70</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>25</sub>. Quindi il lantanio si dimostra un ottimo promotore per la reazione di metanazione della CO<sub>2</sub> a basse temperature, ottenendo ottime prestazioni anche in presenza di una minore quantità di fase attiva, mantenendo comunque stabile ed attivo il catalizzatore anche per lunghi periodi, come dimostrano le prove di stabilità eseguite a 325°C per 25 h.

Nella seconda parte del lavoro sono stati studiati gli effetti dell'aggiunta di elementi come Zn e Mg ai catalizzatori NiLaAl, andando inoltre a modificare la temperatura di riduzione della fase attiva del catalizzatore.

Ciascun catalizzatore è stato quindi ridotto sia a 600°C che a 750°C per valutare anche l'effetto della temperatura di riduzione sull'attività catalitica.

I catalizzatori con lo Zn ridotti a 600°C hanno rivelato un calo drastico delle prestazioni catalitiche. Questo significa che lo Zn, all'interno di una struttura ad ossidi misti, inibisce l'attività del catalizzatore nella metanazione della CO<sub>2</sub>. Aumentando la temperatura di riduzione a 750°C invece l'attività mostrava un andamento decisamente migliore. Tuttavia, le analisi STEM-EDS ed XRD dei campioni dopo reazione, hanno evidenziato l'assenza dello Zn, perso durante una o più fasi di tutto il ciclo catalitico. Questo significa che l'incremento dell'attività osservata è dovuto a Ni e La.

L'aggiunta del magnesio invece ha portato ad un aumento delle prestazioni catalitiche, in particolar modo quando i catalizzatori sono stati ridotti a 750°C. Prestazioni leggermente inferiori sono state ottenute dal catalizzatore Ni<sub>25</sub>Mg<sub>50</sub>La<sub>5</sub>Al<sub>20</sub> che però può essere una soluzione promettente per avere ottime prestazioni catalitiche con poca fase attiva.

Quindi, dalle prove catalitiche è emerso che la presenza del La in catalizzatori a base di ossidi misti di Ni/Al ha portato a risultati promettenti per la reazione di metanazione della CO<sub>2</sub>, garantendo una migliore stabilità ed attività dei catalizzatori a basse temperature. L'aggiunta di Mg ha inoltre contribuito ad un ulteriore miglioramento delle prestazioni catalitiche. Risulta fondamentale tuttavia lo studio della temperatura di attivazione ottimale, al fine di massimizzare le prestazioni del catalizzatore.

## Bibliografia

- [1] C. Riedy, in *The Blackwell Encyclopedia of Sociology*, John Wiley & Sons, 2016.
- [2] IPCC, «Climate Models and Their Evaluations,» [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ar4-wg1-chapter8-1.pdf>.
- [3] C. Ngô e J. B. Natowitz, in *Our Energy Future: Resources, Alternatives, and the Environment, Second Edition*, John Wiley & Sons, 2016, pp. 90-120.
- [4] EPA, «Frequently Asked Questions About Global an Climate Change,» 2009.
- [5] L. Al-Ghussain, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 38, pp. 13-21, 2018.
- [6] «The Effect of Volcanoes on the Earth's Temperature,» [Online]. Available: <http://www.climatedata.info/forcing/volcanoes/>.
- [7] T. R. Andersona, E. Hawkins e P. D. Jonesc, *Endeavour*, vol. 40, pp. 178-187, 2016.
- [8] A. Rafiee, K. Khalilpour, D. Milani e M. Panahi, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 5771-5794, 2018.
- [9] P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements: Technical Data - History - Processing - Applications*. With a Foreword by Bengt Nordén, Wiley VCH, 2004.
- [10] R. Hannah e R. Max, «CO<sub>2</sub> and other greenhouse gases emissions,» 2017. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>.
- [11] IPCC, «Global Warming of 1.5°C,» 2018. [Online]. Available: [https://report.ipcc.ch/sr15/pdf/sr15\\_spm\\_final.pdf](https://report.ipcc.ch/sr15/pdf/sr15_spm_final.pdf).
- [12] J. G. Olivier e J. A. Peters, PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2018.

- [13] IEA, «CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion,» 2018.
- [14] K. Efthymia Ioanna, B. Christian e K. Emmanouil, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 132, pp. 3-16, 2018.
- [15] E. S. Sanz-Pérez, C. R. Murdock, S. A. Didas e C. W. Jones, *Chemical review*, vol. 116, pp. 11840-11876, 2016.
- [16] F. Barzagli, M. Peruzzini, A. Sanson e P. Deiana, «Carbon capture, utilization and storage (CCUS),» [Online]. Available: [http://www.pdc.minambiente.it/sites/default/files/progetti/carbon\\_capture\\_utilization\\_and\\_storage\\_ccus\\_0.pdf](http://www.pdc.minambiente.it/sites/default/files/progetti/carbon_capture_utilization_and_storage_ccus_0.pdf).
- [17] T. Mendiara, F. García-Labiano, A. Abad, P. Gayán, L. d. Diego, M. Izquierdo e J. Adánez, *Applied Energy*, vol. 232, pp. 657-684, 2018.
- [18] R. M. Cuéllar-Franca e A. Azapagic, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 9, pp. 82-102, 2015.
- [19] IPCC, «Carbon dioxide capture and storage,» 2018.
- [20] A. Douglas e T. Costas, *Separation Science and Tecnology*, vol. 40, pp. 321-348, 2011.
- [21] S. M. Kim, P. M. Abdala, M. Broda, D. Hosseini, C. Copéret e C. Müller, *ACS catalysis*, vol. 8, pp. 2815-2823, 2018.
- [22] M. Alex e S. Xiaoshan, *Energy Conversion and Management*, vol. 38, pp. s37-s42, 1997.
- [23] R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens e E. S. Rubin, *Journal of Cleaner Production*, vol. 103, pp. 286-300, 2015.
- [24] B. Mondal, J. Song, F. Neese e S. Ye, *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 25, pp. 103-109, 2015.
- [25] A. Bakac, *Physical Inorganic Chemistry: Reactions, Processes and Application*, Wiley, 2010.
- [26] A. Alvarez, M. Borges, J. J. Corral-Pérez, J. G. Olcina, L. Hu, D. Cornu, R. Huang, D. Stoian e A. Urakawa, *ChemPhysChem*, vol. 18, p. 3135 – 3141, 2017.
- [27] J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P.-C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans e D. Blake, *International Journal of Energy Research*, pp. 379-400, 2008.
- [28] M. Gotz, J. Lefebvre, F. Mœors, A. M. K. F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert e T. Kolb, *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1371-1390, 2016.
- [29] A. Abdulrasheed, A. A. Jalil, Y. Gambo, M. Ibrahim, H. U. Hambali e M. Y. S. Hamid, «A review on catalyst development for dry reforming of methane to

- syngas: Recent advances,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 108, pp. 175-193, 2019.
- [30] S. Arora e R. Prasad, *RSC Advances*, vol. 6, pp. 2046-2069, 2016.
- [31] L.Pastor-Pérez, F.Baibars, E. Sache, H.Arellano-García, S.Gu e T.R.Reina, *Journal of CO2 utilization*, vol. 21, pp. 423-428, 2017.
- [32] Y. A. Daza e J. N. Kuhn, *RSC Advances*, vol. 6, p. 49675, 2016.
- [33] K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel e S. C. E. Tsang, *ChemSusChem*, vol. 1, pp. 893-899, 2008.
- [34] M. I. Gonzales e G. Schaub, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 87, p. 848–854, 2015.
- [35] A. d. Klerk, in *Fischer-Tropsch Refining*, Wiley VCH, 2011.
- [36] «Eurofuel,» 2018. [Online]. Available: <https://www.eurofuel.eu/library/publications/item/267-what-future-liquid-fuels-to-heat-our-homes-3>.
- [37] X. Su, J. X. B. L. H. Duan e B. H. Huang, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, pp. 553-565, 2016.
- [38] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Abate, S. Perathoner, G. Centi e R. Palkovits, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 178, pp. 85-103, 2019.
- [39] W. Wei e G. Jinlong, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 5, pp. 2-10, 2011.
- [40] C. Vogt, M. Monai, G. J. Kramer e B. M. Weckhuysen, *Nature Catalysis*, vol. 2, pp. 188-197, 2019.
- [41] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang e S. Wang, *Catalysis Communications*, vol. 45, pp. 74-78, 2014.
- [42] H. Muroyama, Y. Tsuda, T. Asakoshi, H. Masitah, T. Okanishi e T. Matsui, *Journal of Catalysis*, vol. 343, pp. 178-184, 2016.
- [43] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su e S. H. Chan, *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, p. 4048, 2016.
- [44] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran e S. Bajohr, *Fuel*, pp. 276-296, 2016.
- [45] M. Vannice, *Catalysis Review*, vol. 14, pp. 153-191, 1976.
- [46] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, Wiley VCH, 2006.
- [47] S. Abelló, C. Berruenco e D. Montané, *Fuel*, vol. 113, pp. 598-609, 2013.

- [48] M. Sterner, Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy, Kassel University press, 2009.
- [49] M. Wolf, C. Schuler e O. Hinrichsen, *Journal of CO2 Utilization*, vol. 32, pp. 80-91, 2019.
- [50] J. Gao, C. J. J. Li, M. Zhang, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong e F. Su, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, pp. 919-927, 2013.
- [51] D. Hu, J. Gao, Y. Ping, L. Jia, P. Gunawan, Z. Zhong, G. Xu, F. Gu e F. Su, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, pp. 4875-4886, 2012.
- [52] G. Garbarino, C. Wang, T. Cavattoni, E. Finocchio, P. Riani, M. Flytzani-Stephanopoulos e G. Busca, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 248, pp. 286-297, 2019.
- [53] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu e W. Ding, *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, pp. 703-707, 2012.
- [54] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro e P. Antonucci, *Catalysts*, vol. 7, p. 59, 2017.
- [55] M. Aziz, A. Jalil, S. Triwahyono, R. Mukti, Y. Taufiq-Yap e M. Sazegar, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, pp. 359-368, 2014.
- [56] L. Pastor-Pérez, E. S. C. Jones, S. Gu, H. Arellano-Garcia e T. Reina, *Catalysis Today*, vol. 317, pp. 108-113, 2018.
- [57] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker e A.-C. Roger, *Applied Catalysis A: General*, vol. 392, pp. 36-44, 2011.
- [58] A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlings e A. Züttel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 9620-9625, 2013.
- [59] P. Marocco, E. A. Morosanu, E. Giglio, D. Ferrero, C. Mebrahtu, A. Lanzini, S. Abate, S. Bensaid, S. Perathoner, M. Santarelli, R. Pirone e G. Centi, *Fuel*, vol. 225, pp. 230-242, 2018.
- [60] A. Vaccari, *Applied Clay Science*, vol. 14, pp. 161-198, 1999.
- [61] U. Sikander, S. Sufian e M. Salam, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 19851-19868, 2017.
- [62] G. Mishra, B. Dash e S. Pandey, *Applied Clay Science*, vol. 153, pp. 172-186, 2018.
- [63] R. Dębek, M. Motak, T. Grzybek, M. E. Galvez e P. D. Costa, *Catalysts*, vol. 7, p. 32, 2017.
- [64] F. Cavani, F. Trifirò e A. Vaccari, *Catalysis Today*, vol. 11, pp. 173-301, 1991.

- [65] A. Jaiswal, R. K. Gautam e M. C. Chattopadhyaya, in *Advanced Materials for Agriculture, Food, and Environmental Safety*, Wiley, 2014.
- [66] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li e Z. Yu, *Energy Procedia*, vol. 105, pp. 2022-2027, 2017.
- [67] L. He, Q. Lin, Y. Liu e Y. Huang, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 23, pp. 587-592, 2014.
- [68] X. Wang, T. Zhen e C. Yu, *Applied Petrochemical Research*, vol. 6, pp. 217-223, 2016.
- [69] D. Wierzbicki, M. Motak, T. Grzybek, M. E. Gálvez e P. D. Costa, *Catalysis Today*, vol. 307, pp. 205-211, 2018.
- [70] D. Wierzbicki, R. Baran, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, M. E. Galvez e P. D. Costa, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 23548-23555, 2017.
- [71] T. J. Schildhauer, in *Synthetic Natural Gas from Coal, Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications*, 2016, p. Capitolo 4.
- [72] S. Matthischke, S. Roensch e R. Güttel, *Industrial & Engineering Research*, vol. 57, pp. 6391-6400, 2018.
- [73] I. C. Martin, «Carbon Dioxide Methanation for Intensified Reactors,» 2015. [Online]. Available: <https://pdfs.semanticscholar.org/196f/52dac387617595b3d28555594cd8b0a82c5f.pdf>.
- [74] L. Kiwi-Minsker e A. Renken, *Catalysis Today*, vol. 110, pp. 2-14, 2005.
- [75] «Audi e-gas plant qualified to participate in balancing market to stabilize grid.,» Green Car Congress, 2015. [Online]. Available: <https://www.greencarcongress.com/2015/07/20150715-egas.html>.
- [76] NASA, «The Sabatier System: Producing Water on the Space Station,» 2011. [Online]. Available: [https://www.nasa.gov/mission\\_pages/station/research/news/sabatier.html](https://www.nasa.gov/mission_pages/station/research/news/sabatier.html).
- [77] A. C. Muscatello e E. Santiago-Maldonado, «Mars In Situ Resource Utilization Technology Evaluation,» 2012. [Online]. Available: <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20120001775.pdf>.
- [78] G. Rothenberg, *Catalysis Concept and Green Application*, Wiley VCH, 2008.
- [79] D. A. Skoog, J. F. Holler e S. R. Crouch, *Chimica Analitica Strumentale*, Edises, 2009.
- [80] Y. Leng, *Materials Characterization*, Wiley, 2013.

- [81] I. Chorkendorff e J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley VCH, 2003.
- [82] R. Kohli, *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Elsevier, 2012.
- [83] BWTEK, 2019. [Online]. Available: <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering/>.
- [84] J. Gregg e K. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1982.
- [85] S. D. Jackson e J. S. Hargreaves, *Metal Oxide Catalysis*, 2009.
- [86] M. Bollmeyer e B. Li, «Chemistry LibreTexts,» 2019. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_-\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Electron\\_and\\_Probe\\_Microscopy/Transmission\\_electron\\_microscopy\\_\(TEM\)%3A\\_TEM\\_versus\\_STEM\\_and\\_HAADF](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_-_CHM_412_Collaborative_Text/Electron_and_Probe_Microscopy/Transmission_electron_microscopy_(TEM)%3A_TEM_versus_STEM_and_HAADF).
- [87] L. Atzori, M. Cutrufello, D. Meloni, R. Monaci, C. Cannas, D. Gazzoli, M. Sini, P. Deana e E. Rombi, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 20689-20702, 2017.
- [88] J. B. Wu, M. L. Lin, X. Cong, H. N. Liu e P. H. Tan, *Chemical Society Reviews*, vol. 47, pp. 1822-1873, 2018.