



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Scienze Chimiche

Laurea Magistrale in Scienza dei Materiali

Tesi di laurea magistrale

CATALIZZATORI GREEN PER PRODUZIONE DI E-FUELS

Relatrice

Prof.ssa Antonella Glisenti

Correlatori

Prof. Alessandro Trovarelli

Prof.ssa Sara Colussi

Candidato

Emanuele Totis

Controrelatore

Prof. Andrea Sartorel

Anno accademico 2022/23

Ringraziamenti

Desidero ringraziare innanzitutto la mia relatrice professoressa Antonella Glisenti e il mio controrelatore professor Andrea Sartorel che grazie ai loro preziosi consigli mi hanno fornito spunti fondamentali nella stesura di questo lavoro e mi hanno indirizzato nei momenti di indecisione.

Un sentito ringraziamento va al gruppo di ricerca dell'università degli studi di Udine che mi ha accolto in questi mesi di lavoro e mi ha fatto crescere molto sia come scienziato che come persona. In particolare la professoressa Sara Colussi, il professor Alessandro Trovarelli, il professor Daniele Zuccaccia, la ricercatrice dottoressa Maila Danielis e il dottor Andrea Braga che con molta disponibilità, pazienza e professionalità mi hanno accompagnato in questo viaggio fornendomi utilissimi consigli ed arricchendo il mio bagaglio culturale.

Un grazie speciale va ai miei amici che mi sono stati sempre vicino, nei momenti più difficili mi hanno sostenuto ed in quelli più belli mi hanno fatto divertire.

Ultimi ma non da ultimi voglio ringraziare con tutto il cuore la mia famiglia. I miei genitori Mara e Daniele, mio zio Adriano, le mie nonne Nives e Francesca e il mio amatissimo cane Rango, che in questi anni mi hanno sempre sostenuto e spronato a inseguire i miei sogni.

Non sarei quello che sono senza di voi.

Sommario

L'inquinamento atmosferico è uno dei più gravi problemi che le generazioni attuali e future si trovano ad affrontare, in particolare l'alta concentrazione di anidride carbonica è fonte di notevoli difficoltà per gli studiosi che stanno cercando delle soluzioni a tal proposito. Questo tema è direttamente legato alla produzione di energia, fondamentale per soddisfare le esigenze di una crescente popolazione in continuo sviluppo.

L'idrogeno è un'attraente fonte di energia pulita che sta attirando l'interesse della comunità scientifica ma, nonostante gli sforzi per la sua produzione stiano dando dei frutti, permane il problema della sua conservazione prima dell'utilizzo. La conversione di anidride carbonica in metano per reazione di idrogenazione catalitica rappresenta una valida tecnica per trattare entrambe le questioni precedentemente esposte. L'idrogeno ottenuto da fonti rinnovabili può essere fatto reagire con anidride carbonica rimossa dall'atmosfera al fine di produrre metano, che considerando il metodo di sintesi rappresenta sia un combustibile green annoverabile fra gli e-fuels sia una forma di stoccaggio dell'idrogeno, con il vantaggio di avere già a disposizione una rete capillare per il suo stoccaggio e distribuzione.

In questo lavoro si studia la meccanochimica come tecnica di sintesi 'green' per la deposizione di una fase attiva (rutenio) su supporti a base di ossido di cerio drogato con diversi elementi, al fine di ottenere dei catalizzatori atti a facilitare la reazione di metanazione. Nella ricerca questa tecnica è molto interessante in quanto permette la produzione di materiali avanzati tramite un metodo ecologico e semplice.

Alla sintesi segue una caratterizzazione strutturale dei materiali prodotti tramite analisi BET, diffrazione a raggi X e spettroscopia Raman. Successivamente vengono eseguite delle prove catalitiche di idrogenazione di CO_2 per valutare le prestazioni dei catalizzatori. Infine i risultati di caratterizzazione e reattività vengono confrontati per cercare delle relazioni fra proprietà strutturali e performance catalitiche.

Indice

1. Introduzione	5
1.1 Riscaldamento globale ed effetto della CO ₂	5
1.2 Cattura e riutilizzo della CO ₂	8
2. L'attivazione della CO ₂	14
2.1 Anidride carbonica	14
2.2 Processi di valorizzazione della CO ₂	14
2.2.1. Sintesi di metanolo	15
2.2.2. Reverse water gas shift (RWGS)	15
2.2.3. Reazione di Fischer-Tropsch (CO ₂ -FT)	16
2.2.4. Metanazione	17
2.3 Tipologie di materiali usati	18
3. Materiali e tipologie di sintesi	23
3.1 Sintesi chimica tramite impregnazione	23
3.2 Metodo assistito da microonde	23
3.3 Metodo mecanochimico	23
4. Parte sperimentale	27
4.1 Sintesi dei materiali	27
4.2 Porosimetria e area superficiale	30
4.3 Diffrazione a raggi X	33
4.4 Spettroscopia Raman	33
4.5 Test catalitici	35
5. Risultati e discussione	38
5.1 Porosimetria e area superficiale	38
5.2 Diffrazione a raggi X	39

5.3	Spettroscopia Raman	46
5.4	Test catalitici.....	53
5.4.1	Pretrattamento	53
5.4.2	Metanazione	55
6.	Conclusioni e prospettive future	62
7.	Bibliografia.....	65

1. Introduzione

1.1 Riscaldamento globale ed effetto della CO₂

Il riscaldamento globale rappresenta uno dei maggiori problemi che l'umanità si trova ad affrontare nel periodo storico corrente.

Ad esso è associato il cambiamento climatico, i cui effetti sono sempre più visibili e drammatici; il mese di luglio 2023, ad esempio, è stato il più caldo mai registrato.

Dai dati raccolti è emerso che la temperatura superficiale degli oceani ha avuto un incremento di 1°C rispetto ai massimi storici, mentre la temperatura media della superficie globale è stata di 1,12°C superiore alla media del ventesimo secolo¹. Questi valori potrebbero sembrare insignificanti, ma su scala globale (Figura 1) risultano tutt'altro che trascurabili. Osservando il trend riportato in Figura 2 si può capire la gravità della situazione a cui stiamo andando incontro e la necessità di cercare un rimedio.

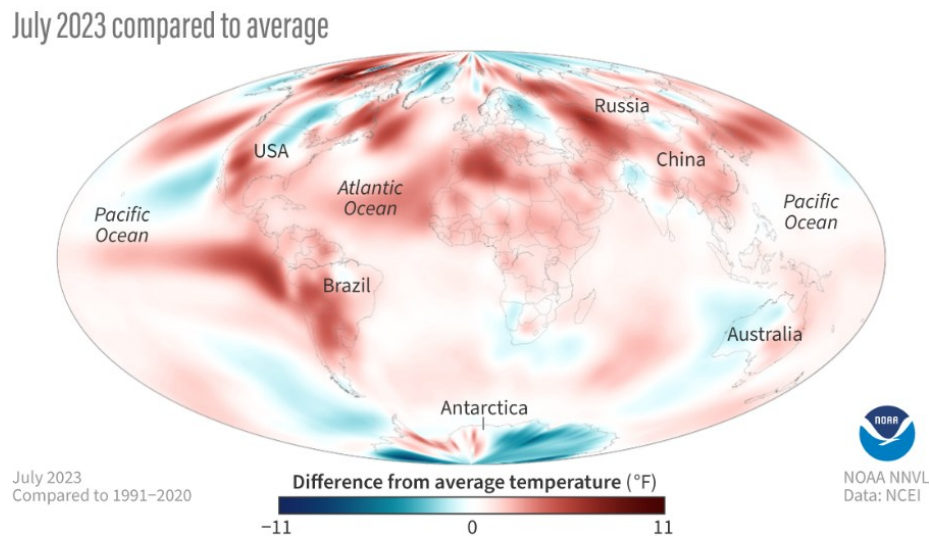


Figura 1: Temperature globali nel luglio 2023 rispetto alla media 1991-2020, con luoghi più caldi della media colorati in rosso e luoghi più freddi della media colorati in blu.¹

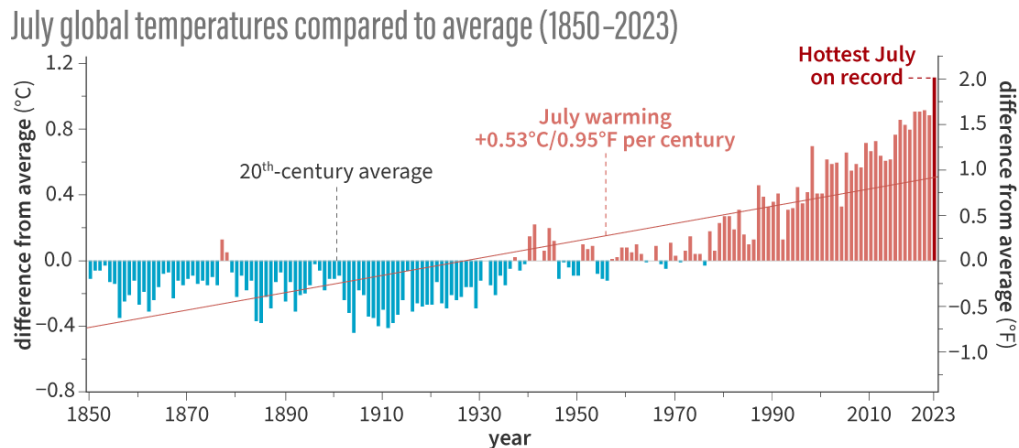


Figura 2: Temperature di luglio rispetto alla media del XX secolo per ogni anno dal 1850 al 2023, che ha stabilito un nuovo record per il luglio più caldo. Immagine NOAA Climate.gov, basata sui dati del NOAA National Centers for Environmental Information.¹

Il clima della Terra è in continua evoluzione e può essere alterato sia da fenomeni naturali, come lo spostamento dell'asse terrestre, le variazioni dell'attività solare o le attività vulcaniche, sia da processi derivanti dalle attività umane, come l'aumento delle concentrazioni di gas a effetto serra nell'atmosfera o la deforestazione.

La maggioranza della comunità scientifica internazionale concorda sul fatto che gran parte del riscaldamento verificatosi negli ultimi cinquant'anni sia attribuibile ad attività umane, in particolare industria, agricoltura, zootecnia, trasporti, climatizzazione delle abitazioni e gestione dei rifiuti, in quanto responsabili dell'aumento incontrollato di gas a effetto serra nell'atmosfera.

I gas serra maggiormente prodotti sono:

- Anidride carbonica (CO₂) prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili;
- Metano (CH₄) prodotto da zootecnia e discariche;
- Protossido di azoto (N₂O) prodotto dall'utilizzo di combustibili fossili, fertilizzanti e rifiuti;
- Gas fluorurati (HFCs, PFCs, SF₆, NF₃) derivanti da gas utilizzati per la refrigerazione.

A ciò si sommano gli interventi dell'uomo sull'ambiente, che intensificano l'effetto serra e quindi l'aumento della temperatura media globale, causando più eventi atmosferici estremi, lo scioglimento dei ghiacci e l'innalzamento del livello del mare.²

Uno dei più importanti fattori legati al cambiamento climatico è la concentrazione di CO₂ in atmosfera. Questo gas è uno dei più rilevanti gas serra ed a differenza di ossigeno e azoto, assorbe il calore

irradiato dalla superficie terrestre rilasciandolo poi in modo isotropo e quindi anche verso la Terra. Senza questo gas l'effetto serra naturale della Terra sarebbe troppo debole per mantenere le condizioni consone alla vita, mentre la sua eccessiva concentrazione sta causando un incremento delle temperature. Secondo le osservazioni del NOAA Global Monitoring Lab, nel 2021 l'anidride carbonica da sola è stata responsabile di circa i due terzi dell'influenza totale sul riscaldamento di tutti i gas serra prodotti dall'uomo.³

La CO₂ provoca anche nell'ambito marino seri problemi ambientali, in quanto va a dissolversi negli oceani provocando un abbassamento del pH delle acque a causa della formazione di acido carbonico e la sua successiva dissociazione a formare ioni bicarbonato secondo le reazioni:



L'acidificazione dell'acqua comporta disfunzioni ad organismi alla base della catena alimentare marina, come lumache e fitoplancton, per non parlare dei tragici fenomeni di sbiancamento delle barriere coralline. Questi organismi fanno del carbonato di calcio l'elemento fondamentale della loro costituzione; questo viene dissolto dall'ambiente acido formando ione bicarbonato secondo la reazione (5).



Gli esperti del ciclo del carbonio, stimano che i processi che rimuovono il carbonio dall'atmosfera, sulla terraferma e nell'oceano, abbiano assorbito appena la metà della CO₂ che abbiamo emesso nel decennio 2011-2020.³

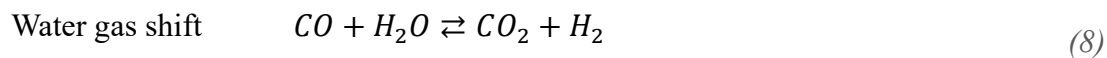
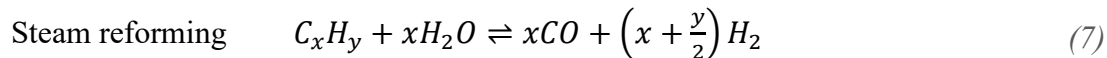
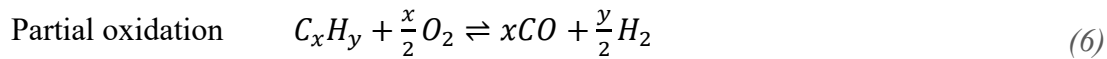
Risulta evidente che col passare del tempo il problema dell'anidride carbonica non potrà che acuirsi ed è quindi importante cercare soluzioni per mitigarne l'effetto. Una possibile via è quella di catturarla e riutilizzarla, trasformando una minaccia in una risorsa.

1.2 Cattura e riutilizzo della CO₂

Il primo step per ridurre la concentrazione di CO₂ in atmosfera è catturarla. A tal proposito la comunità scientifica sta lavorando su diversi progetti che operano su varie fasi dei processi industriali. La metodologia dipende dalla pressione parziale del gas, dalle condizioni operative e dagli altri gas presenti nell'atmosfera. Attualmente esistono principalmente quattro metodi di cattura⁴:

- **Cattura pre-combustione:** prevede la reazione del combustibile con ossigeno (6), aria e/o vapore (7) per formare syngas, composto principalmente da monossido di carbonio e idrogeno. Il monossido di carbonio viene poi fatto reagire con il vapore in un successivo reattore catalitico per formare anidride carbonica e altro idrogeno (8).

La CO₂ viene quindi separata mediante un processo di adsorbimento fisico o chimico, ottenendo un combustibile ricco di idrogeno.⁵



- **Cattura post-combustione:** la rimozione di CO₂ e altri gas dopo la combustione si basa su meccanismi di adsorbimento/assorbimento fisici o chimici brevemente riassunti in Figura 3⁶ ed approfonditi nel lavoro di Chao et al.⁶

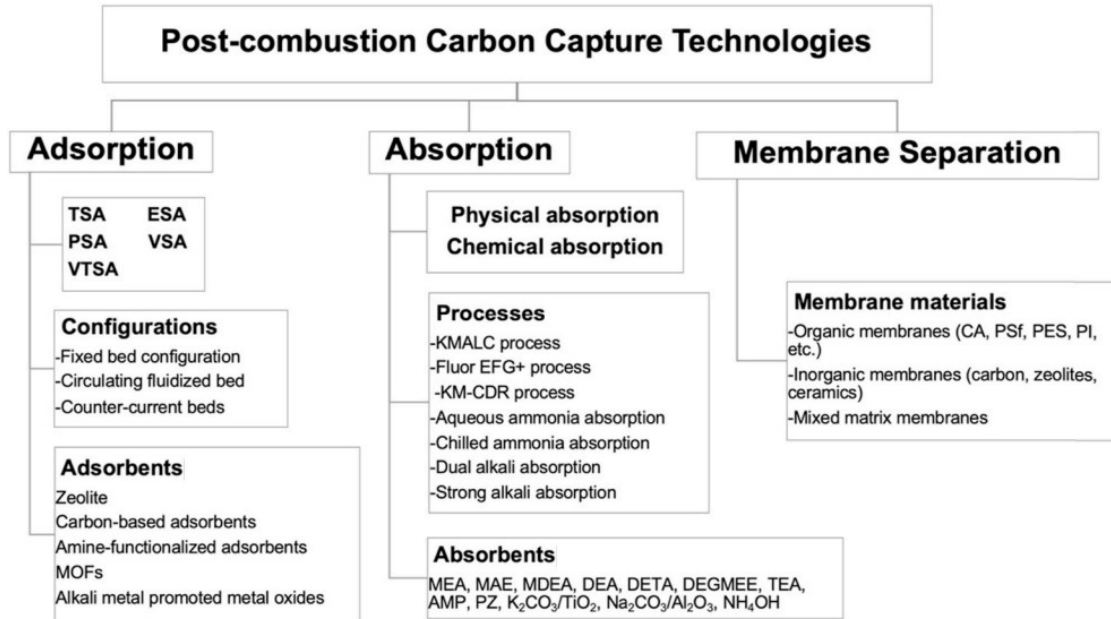
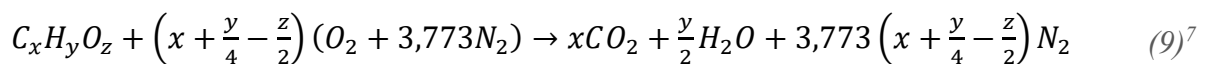
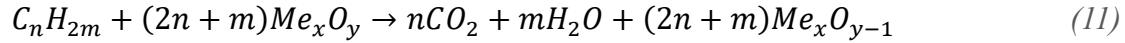


Figura 3: Meccanismi di cattura della CO_2 post-combustione⁶

- **Combustione oxy-fuel:** si basa sull'utilizzo di ossigeno puro al posto dell'aria come comburente, ciò garantisce che i prodotti della reazione di combustione contengano principalmente CO_2 e vapore acqueo. In questo modo si facilita la cattura dell'anidride carbonica essendo presente in grande concentrazione, come si vede nelle reazioni (9) e (10) che illustrano la differenza fra combustione classica (9) e combustione oxy-fuel (10).⁷



- **Combustione a ciclo chimico:** processo che utilizza intermedi in grado di reagire e rigenerarsi continuamente, per generare energia e/o sostanze chimiche. Un reattore a combustibile e un reattore ad aria vengono utilizzati rispettivamente per la combustione e la generazione di calore. Un ossido di metallo (Me_xO_y) viene ridotto dal combustibile carbonioso per generare CO_2 e H_2O nel primo reattore (11).



Il metallo ridotto (Me_xO_{y-1}) viene poi ossidato a Me_xO_y nel secondo reattore (12).



Questa reazione è esotermica e fornisce calore alle strutture esterne.⁸

Le specifiche di questi processi sono riportate in Tabella 1, mentre, in Tabella 2 si può osservare la loro comparazione.⁴

Tabella 1: Specifiche dei processi di combustione con cattura della CO₂⁴

Parameter	Pre-combustion	Post-combustion	Oxy-fuel combustion	Chemical-looping combustion
Process	Carbon in fuel is separated before combustion process	CO ₂ is separated from ftue gas containing CO ₂ mixed with other gases after combustion process	Combustion is carried out in the presence of pure oxygen instead of air to get CO ₂ and water vapour, which can be easily separated	Solid oxygen carrier is used to transfer oxygen to the fuel, enabling efficient CO ₂ separation
Energy penalty	High	Moderate	Less than other two	Low
Technology	Mature	Mature	Immature	Immature
Efficiency	Moderate (< 95%)	High (> 95%)	Low (≈90%)	Moderate (<95%)
Corrosion issue	-	-	Yes	Yes
Capital requirement	High	High	Considerable	High
Retrofit	Easy	Easy	Complex	-

Tabella 2: Comparazione dei processi di combustione con cattura della CO₂⁴

Capture process	Application area	Advantages	Disadvantages
Pre-combustion	Coal-gasification plants	Fully developed Technology Easy retrofit Used in several industries commercially Large Sorption efficiency	Heat transfer issues Efficiency decay problems Large amount of power requirement in sorbent regeneration High operational cost High capital cost
Post-combustion	Gas-fired plants Coal-fired plants	More mature technology Easy retrofit into existing plants High CO ₂ capture efficiency	Capture efficiency affected by low CO ₂ concentrations High capital cost
Oxy-fuel combustion	Coal-fired plants Gas-fired plants	Enhanced high absorption efficiency with high CO ₂ Concentration Small amount of gas is treated; hence, a smaller boiler is required Established air separation	High efficiency loss High energy requirement
Chemical looping combustion	Coal-fired plants Gas-fired plants	High efficiency of capturing CO ₂ No need of any gas separation equipment Heat released in fuel reactor is utilized in air reactor	Corrosion issues Corrosion of metals due to presence of toxic gases High operational cost

Una volta catturata la CO₂ può essere stoccata^{9,10}, oppure, essere riutilizzata in diversi settori in cui trova un impiego stabile da tempo, come esposto in Tabella 3¹¹.

Tabella 3: Stato dell'arte degli utilizzi dell'anidride carbonica¹¹

Sector	Process/Product	Potential
Chemical and Oil	Enhanced Oil Recovery	High
	Enhanced Gas Recovery	
	Enhanced Coal bed Methane Recovery	
	Stimulation/Fracturing of oil and gas	
	Urea production	
	Polymer Processing	
	Chemicals and Fuels (Methanol, methane, CO, fertilisers etc and derivatives)	
Food	Beverage Carbonation	Medium
	Coffee Decaffeination	
	Wine production	
	Food processing	
	Food preservation	
	Food packaging (Modified or controlled atmosphere packaging)	
	Dry Ice Production	
Mineralisation	Horticulture (greenhouses)	Medium
	Refrigeration	
	Calcium and Magnesium carbonate for use in cement	
	Baking soda	
Power	CO ₂ concrete curing	Low-Medium
	Bauxite residue treatment (red mud)	
	Heat pumps	
Energy crops	Working medium in other CO ₂ cycles	Medium
	Algae cultivation (biomass production via photosynthesis)	
Pharmaceutical	Inerting	Low
	Chemical synthesis	
	Supercritical Fluid Extraction	
	Product transportation	
Pulp and Paper	pH reduction during Washing	Low
Steel	Injection to metal casting	Low
	Bottom stirring agent in BOF furnaces	
	Chilling medium	
	Hardening sand cores and moulds	
Other	Electronics (in printed circuit manufacture)	Low
	Pneumatics (working medium in hand tools and equipment)	
	Welding (shield gas)	
	Fire extinguishers, fire suspension	
	Flavors, Fragrances	
	Blanket Products	
	Aerosol can Propellant	
	Inert gas	
	Soda ash production for glass industry	
	Dry gas cleaning	
	Water treatment	
	Refrigerant gas	

Esistono anche applicazioni più innovative come:

- **Uso della CO₂ come mezzo di lavoro in pompe di calore su scala domestica e industriale:** le pompe di calore a CO₂ hanno mostrato maggiore efficienza, a parità di elettricità immessa, rispetto alle tradizionali installazioni ad accumulo grazie alla loro capacità di fornire molto più calore.¹¹
- **Uso della CO₂ in forma supercritica per cicli Brayton:** la CO₂ in forma supercritica viene utilizzata per la produzione di elettricità in applicazioni industriali di media scala.¹¹
- **Stoccaggio di energia tramite tecnologia Power to Fuel:** la CO₂ catturata e l'idrogeno prodotto da elettrolizzatori vengono miscelati e compressi prima di essere inseriti nei reattori catalitici per la produzione di metano e altri derivati.¹¹

Gli elettrolizzatori sono un'interessante tecnologia per la produzione di idrogeno in quanto, tramite l'utilizzo dell'elettricità sono in grado di eseguire l'elettrolisi dell'acqua. Sebbene sia matura, questa tecnologia è limitata nell'utilizzo da infrastrutture non adeguate, costi elevati e problemi di sicurezza. Lo storage dell'idrogeno, infatti, rappresenta uno dei maggiori ostacoli al suo utilizzo, in quanto le metodologie attualmente sviluppate comportano l'utilizzo di pressioni molto elevate (superiori ai 200 bar), temperature molto basse (21 K) o materiali adsorbenti che non garantiscono elevate efficienze o problemi relativi alla sicurezza.^{12,13} Tramite le tecnologie Power to Fuel l'idrogeno viene fatto reagire in reattori catalitici con la CO₂ catturata per la realizzazione di prodotti chimici come metanolo e metano. La produzione di metanolo può essere approfondita tramite i lavori di Reiter e Lindorfer¹⁴, Mbatha et al.¹⁵, Koytsoumpa et al.¹⁶ e Adnan e Kibria¹⁷, mentre la metanazione è l'oggetto di questo studio e sarà descritta successivamente nel paragrafo 2.2.4.

2. L'attivazione della CO₂

2.1 Anidride carbonica

La CO₂ è una molecola triatomica lineare (Figura 4) con un peso molecolare di 44 g/mol, formata da atomi di carbonio e ossigeno tenuti insieme da legami doppi formati dalla condivisione di elettroni. Possiede una simmetria assiale circolare, un centro di simmetria e un piano orizzontale di simmetria.¹⁸

A temperatura ambiente si presenta come un gas incolore e inodore che, grazie alla sua struttura lineare caratterizzata dai doppi legami, risulta estremamente stabile e difficile da scindere.

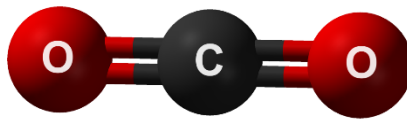


Figura 4: Rappresentazione a sfere e bastoncini della molecola di CO₂ per evidenziare la presenza dei doppi legami

Questa molecola presenta un'elevata stabilità che può essere spiegata osservando innanzitutto che l'ossigeno ha un'elettronegatività superiore rispetto al carbonio (secondo la scala di Pauling le elettronegatività sono 3,44 per l'ossigeno e 2,55 per il carbonio), quindi gli elettroni più esterni del carbonio vengono attirati dall'ossigeno, portando alla formazione di uno stato a energia relativamente bassa che stabilizza la molecola.¹⁸

Analizzando poi la lunghezza del legame tra carbonio e ossigeno, si nota che nella CO₂ essa è di 116 pm, più vicina a quella di un triplo legame (112,8 pm per il monossido di carbonio) piuttosto che a quella di un doppio legame (124 pm per l'acetaldeide), ciò favorisce una maggiore stabilità.¹⁸

Infine, l'energia del legame C=O nella CO₂ è 803 kJ/mol, che è elevata se confrontata ad esempio con quella del legame O-H in H₂O che è 463 kJ/mol.¹⁸

L'insieme di queste proprietà conferisce alla CO₂ l'alta stabilità e rappresenta un ostacolo al suo utilizzo.

2.2 Processi di valorizzazione della CO₂

L'idrogenazione della CO₂ può portare a prodotti diversi in base al percorso di reazione scelto. In particolare, utilizzando catalizzatori a base di ossido di cerio, oggetto di questo studio, ci possono essere diversi meccanismi e diverse reazioni della CO₂ con l'idrogeno.

Le proprietà fondamentali della ceria (descritte nel paragrafo 2.3) giocano un ruolo cruciale in queste reazioni, in cui il grado di riduzione da parte dell'idrogeno è generalmente controllato dalla natura della fase metallica attiva e da fattori come la temperatura ed il rapporto H_2/CO_2 . Pt/CeO₂ e Cu/CeO₂, ad esempio, sono più selettivi verso la produzione di CO piuttosto che del CH₄, mentre, catalizzatori a base di Co, Ni o Ru sono più selettivi verso il CH₄.¹⁹ Di seguito vengono riportate le reazioni più studiate di idrogenazione della CO₂ su catalizzatori a base di CeO₂.

2.2.1. Sintesi di metanolo



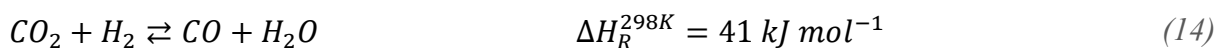
Come già citato in 1.2 il metanolo è uno dei prodotti principali dei processi di riutilizzo della CO₂. La reazione (13) è ampiamente studiata poiché il metanolo è una preziosa materia prima e un intermedio per la sintesi di diversi prodotti chimici.

È noto che l'interazione all'interfaccia metallo-ceria risulta essere un parametro chiave per l'idrogenazione della CO₂ in metanolo. Grazie a studi svolti su catalizzatori inversi ceria-metallo (CeO₂/Cu) è stata evidenziata l'importanza di questa interazione interfacciale.²⁰ L'alta attività di idrogenazione della CO₂ è stata attribuita all'elevata riduzione della ceria promossa dall'interazione metallo-supporto ed alla successiva formazione di vacanze di ossigeno.

È stato inoltre dimostrato che a seconda del grado di riduzione del campione, la selettività della reazione di idrogenazione è diversa. Utilizzando un catalizzatore Pd/CeO₂ per l'idrogenazione dell'anidride carbonica si è osservato che fra i 200°C e i 400°C è favorita la produzione di metano, mentre, fra i 500°C e i 550°C è favorito il metanolo. Ciò è attribuito a un legame più debole o più forte della CO sulla superficie del catalizzatore, che a sua volta dipende dalla disposizione reciproca di Pd e ceria.²¹

Il meccanismo di idrogenazione della CO₂ a metanolo prevede la formazione di specie carbossilato e intermedi CH_xO. Si formano anche formiati che risultano solo spettatori a causa della loro elevata stabilità.¹⁹

2.2.2. Reverse water gas shift (RWGS)



Questa reazione (14) rappresenta una promettente via per la valorizzazione della CO₂ grazie alla semplicità e velocità del processo. Viene studiata molto in quanto di fondamentale importanza per la realizzazione di prodotti chimici e perché rappresenta il primo step della sintesi di Fischer-Tropsch (2.2.3). Da un punto di vista termodinamico la RWGS è una reazione endotermica limitata all'equilibrio e favorita da un'alta temperatura.

Questo processo non è stato notevolmente applicato su materiali a base di ceria, però indirettamente è sempre presente in quanto avviene, in una certa misura, ogniqualvolta CO₂ e H₂ sono presenti nella miscela di reazione.

Da studi fatti si è scoperto che materiali contenenti metalli nobili (Pt, Ru) o metalli di transizione (Ni, Cu, Co, Fe) come fase attiva, ma anche ceria pura^{22,23} o drogata²⁴, sono attivi per la RWGS. Si è scoperto anche che l'aggiunta di CeO₂ come drogante promuove l'attività della RWGS di altri ossidi come Ga₂O₃²⁵ e In₂O₃²⁶. Questo incremento è stato attribuito all'abbondanza di vacanze di ossigeno che possono favorire l'adsorbimento e l'attivazione della CO₂.

Si è capito anche che l'interazione metallo-supporto e l'effetto della ceria nella dispersione della fase attiva hanno un forte impatto sull'attività della reazione. Il ruolo della ceria nella dispersione della fase attiva sembra particolarmente rilevante nel determinare la selettività verso la CO. Si è osservato infatti che particelle metalliche di maggiori dimensioni favoriscono la formazione di metano, mentre, nanoparticelle altamente disperse promuovono la RWGS.¹⁹

I meccanismi di reazione proposti per la RWGS sui materiali a base di ceria comportano solitamente l'adsorbimento e la dissociazione di CO₂ sulla superficie della ceria ricca di difetti, seguita dalla formazione di carbonati superficiali e specie di formiato.^{27,28} I carbonati superficiali sono indicati come intermedi di reazione, mentre i formiati risultano essere intermedi minori a causa del loro legame più forte.^{27,29} È importante ricordare che le condizioni di reazione adottate possono influenzare significativamente il meccanismo.

2.2.3. Reazione di Fischer-Tropsch (CO₂-FT)



Questa reazione di idrogenazione per la produzione di idrocarburi viene preceduta da uno step in cui avviene la RWGS (14), che consente di produrre CO dalla CO₂. Un catalizzatore ideale per questo

processo dovrebbe essere attivo sia per la RWGS che per la CO₂-FT e ciò ne rende complicata la progettazione.¹⁹

Sono stati eseguiti degli esperimenti con materiali contenenti ceria ed è stato dimostrato che la sua aggiunta ad un catalizzatore Fe/Mn/K-allumina ha migliorato significativamente le prestazioni per l'idrogenazione di CO₂ in olefine C₂-C₅, grazie all'effetto di promozione della ceria nella RWGS.³⁰

Anche la ceria pura ha dimostrato delle potenzialità come supporto per la CO₂-FT diretta, a seconda della sua morfologia.¹⁹ Su sistemi Fe/CeO₂ è stata infatti riscontrata una correlazione tra attività catalitica e morfologia della ceria. È stato dimostrato che la diversa riducibilità di nanoparticelle, nanocubi e nanorods di ceria modifica il grado di conversione della CO₂, nonché la selettività verso idrocarburi più elevati rispetto al metano e il rapporto olefina/paraffina ottenuto. Quest'ultimo effetto è attribuito alla capacità di saturazione della catena idrocarburica, maggiore per il supporto più riducibile su cui è favorita la produzione di paraffina.³¹

2.2.4. Metanazione

In questo lavoro si è studiata la reazione di metanazione, cioè la conversione dell'anidride carbonica in metano tramite idrogenazione catalitica, come tecnica green per la produzione di combustibile a partire da un agente inquinante e come forma di immagazzinamento di idrogeno.

Come già esposto in 1.2 lo storage dell'idrogeno rappresenta una limitazione al suo impiego ma, la metanazione può essere una tecnica interessante e consolidata per il suo stoccaggio e per la chiusura di un ciclo virtuoso come quello illustrato in Figura 5. L'elettricità prodotta da fonti rinnovabili può essere utilizzata per eseguire l'idrolisi dell'acqua attraverso elettrolizzatori e l'idrogeno ottenuto può essere fatto reagire con la CO₂ formando metano.³² Il risultato è un combustibile green, in quanto prodotto attraverso fonti rinnovabili, nonché un mezzo per lo storage di idrogeno, in quanto la sua conservazione è più semplice e sicura.

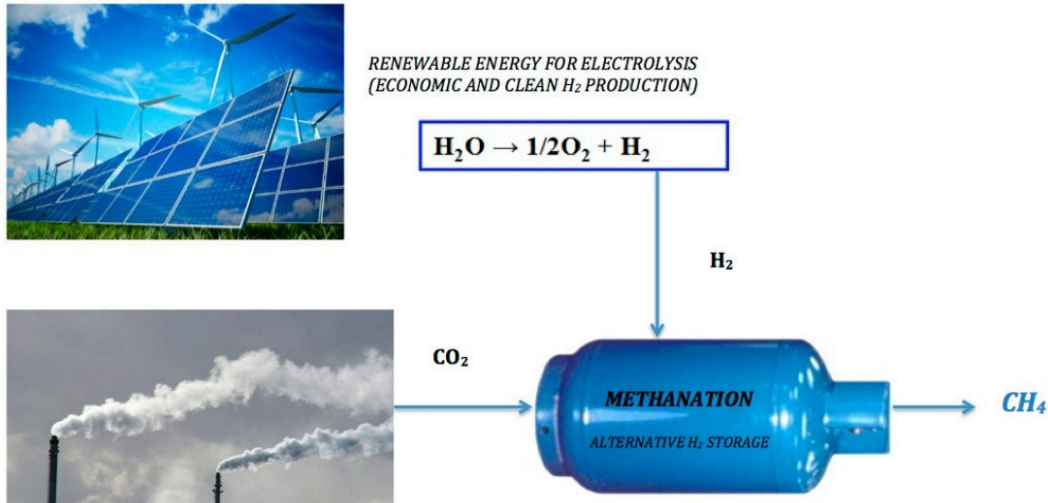
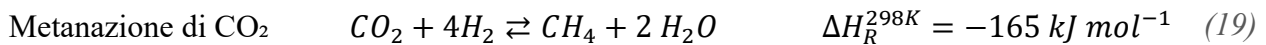
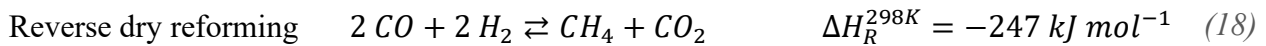
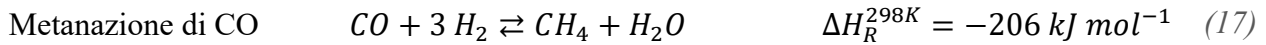
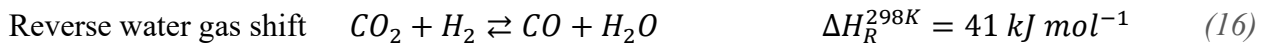


Figura 5: Metanazione della CO₂ come forma alternativa di immagazzinamento di idrogeno³²

La metanazione può avvenire per via diretta o indiretta:



La prima reazione è leggermente endotermica, mentre le altre tre sono altamente esotermiche e pertanto producono una quantità non trascurabile di calore che dovrà essere adeguatamente smaltito.

La prima reazione (16) divide la CO₂ poco reattiva producendo CO che poi viene idrogenato dalla seconda (17) e dalla terza (18) reazione, mentre, la metanazione diretta della CO₂ (19) procede parallelamente.³³

Tipicamente si lavora a temperature fra i 200°C e i 450°C in base al catalizzatore scelto e alle condizioni operative.³²

2.3 Tipologie di materiali usati

Come già esposto in 2.1, la CO₂ è una molecola estremamente stabile, infatti, la reazione di metanazione a basse temperature è generalmente difficile. Per questo, lo sviluppo di catalizzatori con elevata attività a basse temperature è di grande importanza per l'applicazione pratica industriale della reazione. Fra i materiali maggiormente studiati ci sono i catalizzatori a base di Ni e quelli a base di Ru, con i secondi più attivi per la metanazione della CO₂ a basse temperature rispetto ai primi.

Di particolare interesse è Ru/CeO₂ che mostra una buona attività alle basse temperature, grazie al supporto CeO₂ che possiede vacanze di ossigeno estremamente attive per promuovere l'adsorbimento e l'attivazione di CO₂.³⁴

L'ossido di cerio è ampiamente utilizzato in molti sistemi catalitici per varie applicazioni. La Ford Motor Company utilizzò per la prima volta CeO₂ come componente di stoccaggio dell'ossigeno nei convertitori catalitici degli scarichi delle auto verso la metà degli anni '80. Da allora, il CeO₂ è stato studiato anche per altre svariate applicazioni, quali le celle a combustibile, l'ossidazione del CO, nelle reazioni di reforming, per la fotocatalisi, nella reazione di water-gas-shift e nel cracking fluido-catalitico.³⁵

L'ampio utilizzo del CeO₂ è dovuto alla sua abilità di cedere e acquistare ossigeno senza cambiare fase, fornendo una capacità ampia e stabile di stoccaggio dell'ossigeno. CeO₂ non solo agisce come supporto catalitico ma fornisce anche siti attivi per l'adsorbimento e l'attivazione di molecole contenenti ossigeno.³⁵

Nel caso specifico studiato in questo lavoro, i catalizzatori a base di ceria possiedono una maggiore attività e selettività verso il metano rispetto ad altri ossidi usati come supporto per la metanazione dell'anidride carbonica.¹⁹ Questo materiale è stato studiato per la prima volta negli anni '90 per la metanazione; in particolare è stato dimostrato che a seguito di un trattamento di riduzione ad alta temperatura (500°C) l'attività di un catalizzatore Rh/CeO₂ era molto più elevata rispetto al rodio depositato su altri ossidi. Questo comportamento è stato attribuito alla presenza di vacanze di ossigeno sulla superficie della ceria ridotta, che sono state successivamente occupate dall'acqua formata durante la reazione.³⁶ Allo stesso modo, altri metalli nobili supportati su ceria hanno mostrato un comportamento simile nella metanazione della CO₂.³⁷

Studi più recenti hanno rivelato che effettivamente le vacanze di ossigeno e la riducibilità della ceria svolgono un ruolo importante per l'idrogenazione della CO₂ a metano sui sistemi metallo-ceria, indipendentemente dal metallo depositato.¹⁹

Come illustrato in Figura 6 la superficie ridotta e basica della ceria favorisce l'adsorbimento della CO₂ e la sua decomposizione, mentre la presenza di vacanze di ossigeno catalizza la formazione e la dissociazione degli intermedi di reazione.¹⁹

La ceria non è stata studiata solo come supporto ma anche come drogante su altri ossidi, con l'obiettivo di migliorare l'attività catalitica complessiva. È stato dimostrato che l'aggiunta di CeO₂ migliora la

riducibilità dei catalizzatori aumentando la dispersione dei metalli, migliorando la stabilità del catalizzatore e promuovendo l'adsorbimento di CO₂ tramite modifica della basicità dei supporti.¹⁹

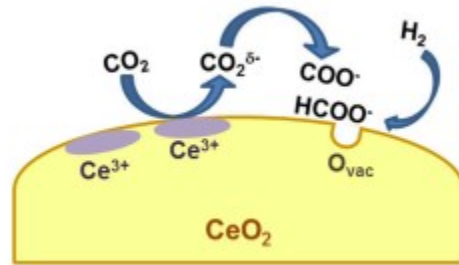


Figura 6: Meccanismo di attivazione della CO₂ sulla superficie della ceria¹⁹

Complessivamente, dagli studi svolti, si è compreso che il CeO₂ e i materiali a base di ceria possono contribuire efficacemente a potenziare l'attività catalitica attraverso le seguenti azioni¹⁹:

- aumentando il numero di siti attivi e la loro attività. La riducibilità del CeO₂ contribuisce a stabilire una forte interazione metallo-supporto che promuove la mutua riducibilità del metallo e del supporto attraverso un meccanismo di spillover di H₂. La presenza di difetti superficiali (Ce³⁺ e vacanze di ossigeno) consente un buon ancoraggio delle particelle metalliche sul supporto di ceria, portando così ad una maggiore dispersione del metallo. Ciò si traduce in un maggior numero di siti attivi che per i processi di reforming della CO₂ sono localizzati principalmente all'interfaccia metallo-supporto.
- migliorando la selettività e la durabilità dei catalizzatori. Nanoparticelle metalliche e una forte interazione metallo-supporto sono alla base delle perturbazioni elettroniche sulla superficie metallica e dei meccanismi di spillover che guidano la selettività dei processi, nonché, la durabilità del catalizzatore contro reazioni inibitorie, come la formazione di coke. Inoltre, una forte interazione metallo-supporto può inibire i processi di sinterizzazione.
- introducendo diverse funzionalità. La superficie dell'ossido di cerio nanostrutturato è caratterizzata, soprattutto in atmosfera riducente, dalla presenza di vacanze di ossigeno e di cationi ridotti Ce³⁺ che, oltre ad essere siti attivi per l'attivazione della CO₂, possono fungere da coppie acido-base nelle reazioni di idrogenazione.
- offrendo versatilità di approcci nella progettazione e ingegnerizzazione di interfacce appropriate. Le caratteristiche morfologiche e strutturali, nonché l'acidità, la basicità, i centri redox della ceria e dell'ossido a base di ceria dipendono dal metodo di sintesi e dall'entità del drogaggio. Inoltre

questi supporti sono molto sensibili alla tipologia dell'ambiente. Ciò espande la possibilità di ottimizzare le proprietà superficiali e di interfaccia dei catalizzatori.

Fra le fasi attive più studiate attualmente il Ni è senz'altro uno dei più utilizzati nella metanazione della CO₂ a causa della sua alta attività catalitica e del prezzo accessibile. Il suo uso è però limitato dalle sue prestazioni scarse a temperature inferiori ai 300°C e dalla sua facile disattivazione a causa della deposizione di carbonio, della sinterizzazione di particelle di Ni o della formazione di gruppi carbonilici di nichel.³⁸

Un altro metallo nobile relativamente economico che sta attirando molta attenzione è il Ru che, grazie alle sue eccellenti prestazioni catalitiche a temperature relativamente basse si candida ad essere un'ottima scelta per la reazione di metanazione.³⁸

Secondo alcuni studi la quantità ottimale di Ru su supporto di CeO₂ per ottenere una metanazione efficace a bassa temperatura è appena dell'1% in peso di Ru. Ciò è dovuto all'abbondanza di siti metallici attivi e alle forti interazioni metallo-supporto.³⁸

L'effetto delle particelle metalliche supportate è quello di facilitare l'adsorbimento dell'idrogeno sul supporto tramite il cosiddetto effetto spillover. Come si vede in Figura 7, l'H₂ viene prima adsorbito e poi dissociato in atomi di idrogeno sulla superficie di un metallo. Gli atomi di idrogeno si spostano quindi attraverso la superficie metallica fino all'interfaccia metallo-supporto e infine diffondono attraverso la superficie del supporto dove le molecole di idrogeno non potrebbero altrimenti essere dissociate. Lo spillover non è limitato alla superficie di supporto immediatamente adiacente alla superficie di attivazione; se è presente una seconda superficie ricevente, adiacente alla prima e con composizione diversa, può verificarsi uno spillover secondario.³⁹

Generalmente, l'H₂ può essere facilmente dissociato sui metalli come Pt, Pd e Rh, mentre i supporti più comuni per il suo spillover sono costituiti da ossidi metallici, materiali di carbonio e strutture metallo-organiche.³⁹

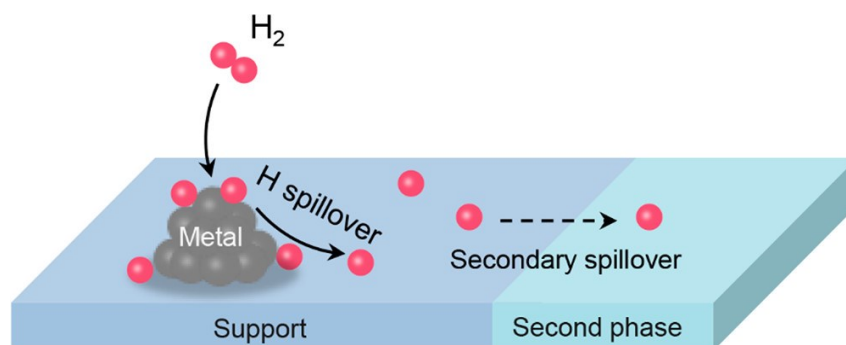


Figura 7: Illustrazione schematica dell'effetto spillover³⁹

Per aumentare ancora di più la resa di queste reazioni a temperature inferiori ai 500°C si stanno studiando catalizzatori dopati. Un esempio è il Ru/CeO₂ drogato con Cr³⁺ che, secondo studi fatti, aumenta l'attività creando più vacanze di ossigeno superficiale.³⁴ In generale, il drogaggio dei catalizzatori con altri metalli si utilizza per aumentarne le caratteristiche favorevoli, quali area superficiale, porosità, stabilità termica, selettività eccetera.

In questo lavoro sono stati studiati supporti a base di ossido di cerio su cui è stato depositato rutenio come fase attiva. Sono stati anche valutati i miglioramenti apportati alle proprietà catalitiche tramite il doping dei supporti con alcuni elementi selezionati quali: alluminio, bismuto, titanio, silicio, vanadio e fosforo. Gli elementi scelti sono tutti caratterizzati da elevata acidità, proprietà che generalmente viene ritenuta sfavorevole nelle reazioni che coinvolgono la CO₂, ma che proprio per questo apriva numerosi possibili scenari meritevoli di approfondimento.

3. Materiali e tipologie di sintesi

3.1 Sintesi chimica tramite impregnazione

Rappresenta uno dei metodi più classici per la sintesi di catalizzatori a base di particelle metalliche depositate su ceria. Prevede quattro fasi: prima di tutto si mette a contatto il supporto con la soluzione impregnante di precursore metallico per un certo periodo, poi il supporto viene essiccato per rimuovere il liquido, si esegue quindi una decomposizione termica seguita infine dall'attivazione del catalizzatore mediante riduzione o altro trattamento appropriato.⁴⁰

3.2 Metodo assistito da microonde

Rappresenta un approccio sostenibile ed ecologico alla preparazione di catalizzatori a base di nanoparticelle di Ru supportate su ceria, grazie all'utilizzo di condizioni operative rispettose dell'ambiente e con un minore consumo di energia rispetto ai metodi convenzionali. Questa tecnica risulta molto interessante in quanto consente di ottenere un catalizzatore eterogeneo con morfologia (forma e dimensione) delle particelle metalliche ben definita.⁴¹ Consiste nell'utilizzo di una radiazione a microonde durante il processo di sintesi al fine di facilitare la nucleazione e la crescita dei cristalli, velocizzando quindi la sintesi e comportando un riscaldamento del supporto che consente di creare gruppi polari o vacanze di ossigeno superficiale che contribuiscono a formare forti legami metallo-supporto e aiutano ad avere una migliore distribuzione di particelle di piccole dimensioni.⁴² Dai test catalitici, condotti nel lavoro di Okal et al.⁴¹, si è dimostrato che il nano-catalizzatore preparato con il metodo assistito da microonde ha mostrato prestazioni catalitiche (attività e stabilità) molto migliori nell'ossidazione di una miscela C₃-C₄, rispetto a quella del nano-catalizzatore prodotto per impregnazione.

3.3 Metodo meccanochimico

Tra i vari approcci di sintesi chimica, la meccanochimica è il metodo più antico conosciuto per la preparazione dei materiali, l'atto semplicissimo di mescolare insieme diversi composti per trasformarli in un nuovo prodotto veniva già sperimentato in epoca preistorica.

Al giorno d'oggi i processi meccanochimici sono stati sviluppati nel campo della scienza dei materiali per la sintesi di prodotti o per la promozione di reazioni chimiche (anche in fase gassosa). L'energia

meccanica consente la creazione di strutture metastabili aggirando gli equilibri termodinamici e chimici ed è di particolare interesse per la sintesi di nuove leghe o materiali nanocompositi.⁴³

Con questa tecnica si possono ottenere materiali con caratteristiche distinte, come nanocristallinità, elevata concentrazione di difetti e stretta interazione dei componenti in un sistema, che sono, nella maggior parte dei casi, irraggiungibili tramite percorsi convenzionali.⁴⁴

In questo lavoro è stata eseguita una macinazione a sfere che, a livello più elementare, è una reazione meccanochimica che consiste in pochi passaggi. Inizialmente, il recipiente di macinazione (noto anche come giara di macinazione) viene caricato con i mezzi di macinazione (cioè una o più sfere) e i reagenti nell'ordine richiesto. Questa operazione va eseguita in un ambiente il più possibile consono ad evitare l'ossidazione o la contaminazione delle polveri, l'ideale sarebbe lavorare all'interno di guantiere ad atmosfera controllata. Talvolta vengono aggiunti lubrificanti o tensioattivi alla miscela al fine di ridurre al minimo l'agglomerazione delle particelle. La giara viene quindi sigillata e fissata all'interno del mulino, dove viene effettuata la macinazione per il tempo desiderato con un'adeguata frequenza di macinazione. Nonostante l'apparente semplicità del metodo, devono essere presi in considerazione diversi fattori che possono influenzare fortemente il risultato del processo, fra questi i più rilevanti sono certamente il tipo di mulino utilizzato, il materiale di cui è costituita la giara, il numero di sfere di macinazione e le loro dimensioni.⁴⁴

Di particolare importanza sono anche durata e intensità di macinazione. In generale, il tempo necessario per finalizzare il processo dipende dalla combinazione dei parametri sperimentali e varia da caso a caso. Si cerca di fare in modo che i tempi di macinazione siano ottimizzati per essere i più brevi possibili dato che il livello di contaminazione tende ad aumentare con il tempo. Inoltre, dopo una macinazione prolungata è più probabile che si formino fasi indesiderate, anche a causa dell'aumento di temperatura solitamente osservato in questi processi.⁴⁴

La sintesi meccanochimica presenta diverse caratteristiche interessanti rispetto agli altri metodi analizzati.

A livello sintetico consente di ottenere prodotti con caratteristiche difficilmente raggiungibili attraverso gli altri metodi⁴⁴ e non richiede l'uso di solventi. Questo è importante perché la maggior parte dei solventi sono pericolosi o tossici e spesso necessitano di trattamenti preliminari come degasaggio, distillazione ed essiccazione. Su larga scala queste operazioni comportano un aumento dei costi, l'impiego di maggiore energia e tempo, infrastrutture specializzate e generano grandi quantità di rifiuti ed

inquinamento.⁴⁵

La macinazione consente di ottenere prodotti con particelle di piccole dimensioni, bassa agglomerazione, distribuzione dimensionale uniforme nonché struttura cristallina e morfologia uniformi.⁴⁶

Le reazioni meccanochimiche possono essere facilmente applicate su scala industriale ed eseguite in condizioni di flusso continuo⁴⁵ grazie all'utilizzo di strumentazione semplice, che riduce anche al minimo il rischio di incidenti e l'esposizione umana a sostanze chimiche dannose.⁴⁵

Questa tecnica rappresenta anche una forma di sintesi ecologica, infatti, i dodici principi della 'green chemistry' possono essere collegati in un modo o nell'altro alla meccanochimica come illustrato in Tabella 4.⁴⁵

Tabella 4: I dodici principi della 'green chemistry' e come possono essere soddisfatti attraverso la meccanochimica⁴⁵

Green Chemistry Principle	How Mechanochemistry Helps and Examples
Waste prevention	Largely reduced use of solvents and water. Reduced need of isolation and purification processes.
Atom economy	Avoided use of reactants in large excess. Typical high chemical selectivity and high yields. Avoided formation of unwanted solvates. Example: Syntheses of MOFs directly from metal oxides instead of metal salts.
Less hazardous syntheses	Highly reactive species can be produced and immediately reacted, without using controlled atmospheres. Example: Mechanochemical activation of CaC ₂ avoiding the use of gaseous acetylene. Replacement of aqua regia with safer oxidants such as oxone®.
Design of safer chemicals	Alternative synthetic routes to active pharmaceutical ingredients and new solid-state forms (cocrystals, polymorphs). Example: Syntheses of new metallodrugs with reduced toxicity.
Safer solvents and auxiliaries	Reactant solubility considerations are unnecessary. New potential reactants (less toxic, cheaper, safer to use) become available. Reactivity tunability using LAG selectively leading to different polymorphs, MOF topologies, etc.
Design for energy efficiency	Scalability for industrial production and continuous flow processes using reactive extrusion. Typical fast reaction rates and high yields, often at room temperature and ambient pressure. Heating may be avoided, shortened, or the temperature reduced, potentially leading to lower fossil fuel consumption and reduced carbon footprint. Example: Synthesis of ammonia under mild conditions.
Renewable feedstock use	Biomass valorization reactions of cellulose, charcoal, lignin, chitin, and eggshell renewable feedstocks.
Reduced derivatives	Affords important synthetic processes in less steps and “one pot” syntheses. Example: Highly processed salts used as catalysts have been replaced with less costly mineral ores.
Catalysis	Milling media/vessels can be used as catalysts. Many enzymes remain active in ball milling and reactive extrusion.
Design for degradation	Affords the synthesis of biodegradable polymers, and the efficient degradation of waste polymers such as polyethylene terephthalate.
Real-time analysis	Raman spectroscopy affords in situ monitoring of product formation.
Accident prevention	Automation of chemical processes in flow reactors is possible. A reduced exposure of humans and the environment to hazardous chemicals can be achieved.

4. Parte sperimentale

4.1 Sintesi dei materiali

Per la sintesi dei catalizzatori si è partiti da supporti di CeO_2 drogati con sei elementi diversi (Al, Bi, Si, Ti, V e P), le quantità di dopante presenti in ogni supporto sono riportate in Tabella 5. Su questi materiali è stato depositato l'1% in peso di Ru tramite un suo precursore: acetilacetonato di rutenio (III) mostrato in Figura 8. A tal fine sono stati pesati 990 mg di supporto e 39,4 mg di precursore, ovvero la quantità necessaria ad ottenere 10 mg di Ru metallico dopo decomposizione del sale. Le polveri di sale e supporto, dopo essere state mescolate in una fiala per garantire il più possibile l'omogeneità del materiale di partenza, sono state inserite nella giara contenente la sfera come si vede in Figura 9. Giara e sfera sono in ossido di zirconio, un materiale che per le sue caratteristiche di durezza garantisce di minimizzare il rischio di contaminazione.

La giara è stata chiusa con l'apposita ghiera e inserita nel mulino Pulverisette 23 Fritsch, come illustrato in Figura 10. Il mulino è stato impostato inizialmente a 15 Hz e 10 minuti di lavoro seguendo una procedura consolidata⁴⁷; in Figura 11 si vedono in modo schematico i movimenti della giara e della sfera durante la macinazione.

Dopo i primi 10 minuti la giara è stata aperta e le polveri sono state raschiate dalle superfici interne delle semisfere e dalla sfera al fine di migliorare l'uniformità della macinazione. Come si vede in Figura 12 la palla risulta molto incrostata ed è noto che le polveri iniziano ad attaccarsi ad essa appena si inizia la macinazione. Questo accumulo è un problema perché modifica la quantità di energia trasmessa durante gli urti, per questo, dopo il primo ciclo e dopo aver scrostato le superfici si fa un altro ciclo di macinazione analogo al precedente.

Tabella 5: percentuali in peso di elemento dopante sui supporti

%Al in CeAlO_x =	2,1%
%Si in CeSiO_2 =	2,2%
%P in CePO_x =	2,4%
%Ti in CeTiO_2 =	3,7%
%V in CeVO_x =	3,9%
%Bi in CeBiO_x =	14,2%

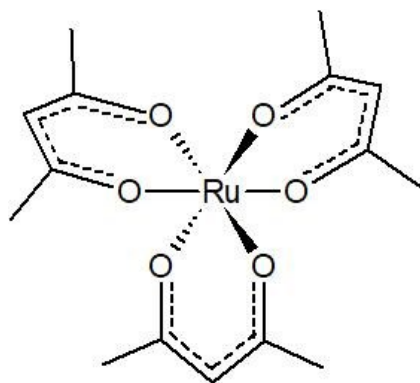


Figura 8: Struttura dell'acetilacetionato di rutenio (III) utilizzato come precursore



Figura 9: A sinistra i componenti della giara: due semisfere cave, una ghiera e una sfera. A destra la semisfera della giara contenente la sfera e sopra le polveri di supporto e precursore di Ru

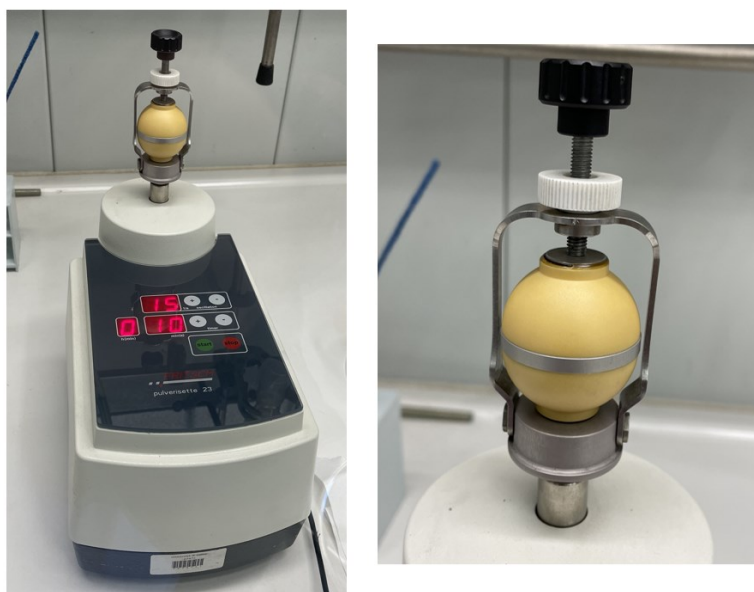


Figura 10: Assemblaggio della giara sul mulino Pulverisette 23 Fritsch

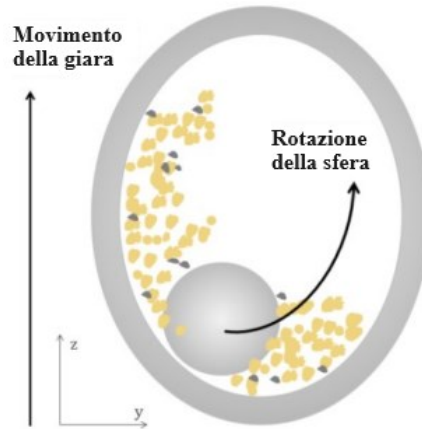


Figura 11: Movimento schematico della giara e della sfera di macinazione



Figura 12: Incrostazioni di polveri dopo il primo ciclo di macinazione

Dopo la macinazione, quantità comprese fra 800 e 900 mg di ciascun campione vengono pesate e sottoposte ad un processo termico di calcinazione, vengono quindi tenute per 3 ore in una muffola (Figura 13) a 500°C. In questo modo i residui organici vengono rimossi e sui supporti rimane soltanto ossido di rutenio.



Figura 13: Muffola

4.2 Porosimetria e area superficiale

Al fine di ricavare informazioni su area superficiale e volume dei pori si utilizzano due strumenti: un degasatore termico Micrometrics VacPrep 061 ed un analizzatore Micromeritics TriStar (Figura 15). Il primo esegue un pretrattamento riscaldando i campioni, contenuti in burette, fino a 150°C e portandoli a pressioni basse fino a 100 mTorr. Tali condizioni di pressione e temperatura vengono mantenute per un'ora e mezza al fine di rimuovere le impurità adsorbite.

Il secondo strumento, nel quale le burette vengono inserite dopo il pretrattamento, sfrutta le teorie di Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) per calcolare l'area superficiale e il volume dei pori.⁴⁸

Le burette vengono prima collegate alle linee di elio ed azoto dello strumento, attraverso le quali vengono rilasciate quantità controllate di gas, e successivamente immerse in un dewar contenente azoto liquido al fine di eseguire le misure ad una temperatura di 77 K.

Lo strumento analizza i dati delle isoterme di adsorbimento e desorbimento, di cui un esempio viene riportato in Figura 14. I primi 11 punti (in rosso) sono utilizzati per calcolare l'area superficiale secondo la formula di Brunauer Emmet Teller (BET) (20), che permette di valutare il fisisorbimento sul primo strato.

$$\frac{x}{W(1-x)} = \frac{1}{C \cdot W_{ml}} + \frac{C-1}{C \cdot W_{ml}} x \quad (20)$$

Dove W è massa adsorbita alla relativa pressione di vapore, $x = p/p_0$ è la pressione relativa data dal rapporto della pressione in un certo punto e la pressione di vapore saturo dell'adsorbato, W_{ml} è la massa di adsorbato necessaria a formare un monostato completo adsorbito su un dato campione, mentre C è una costante che esprime la differenza nel calore di adsorbimento fra gli strati, dipende dalla temperatura e dal calore di adsorbimento del primo strato.

L'area superficiale viene poi calcolata con l'equazione (21).

$$SSA = \frac{W_{ml}}{M \cdot m} \cdot N \cdot A \quad (21)$$

Dove W_{ml} , come prima, rappresenta la massa richiesta di adsorbato che forma un monostato completo adsorbito su un dato campione, M è la massa molare dell'azoto (14,01 g/mol), m è la massa del campione, N è il numero di Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e A è l'area della sezione trasversale molecolare dell'azoto.

I dati del ramo di desorbimento (verde) sono invece utilizzati secondo il metodo BJH per il calcolo della distribuzione dei pori, attraverso l'equazione (22).

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_M}{rRT} \quad (22)$$

Dove p/p_0 è la pressione relativa in equilibrio con il menisco, γ è la tensione superficiale dell'adsorbato nella forma liquida, V_M è il volume molare del liquido, r è il raggio del menisco formato nel mesoporo, R è la costante universale dei gas ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T è la temperatura.

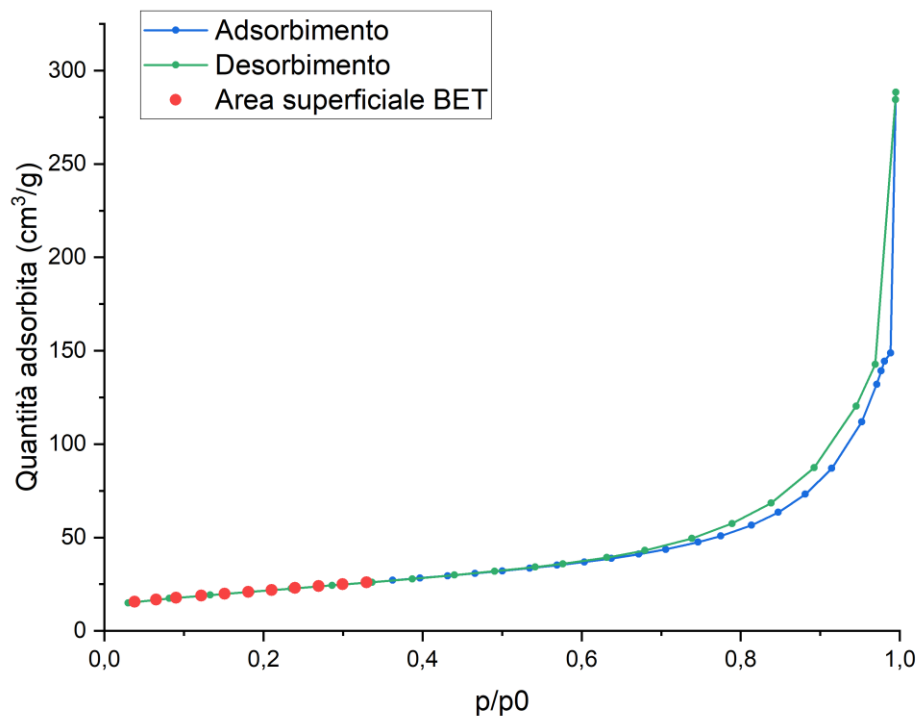


Figura 14: Esempio di curve di adsorbimento e desorbimento ricavate dall'analizzatore Micromeritics TriStar 2000

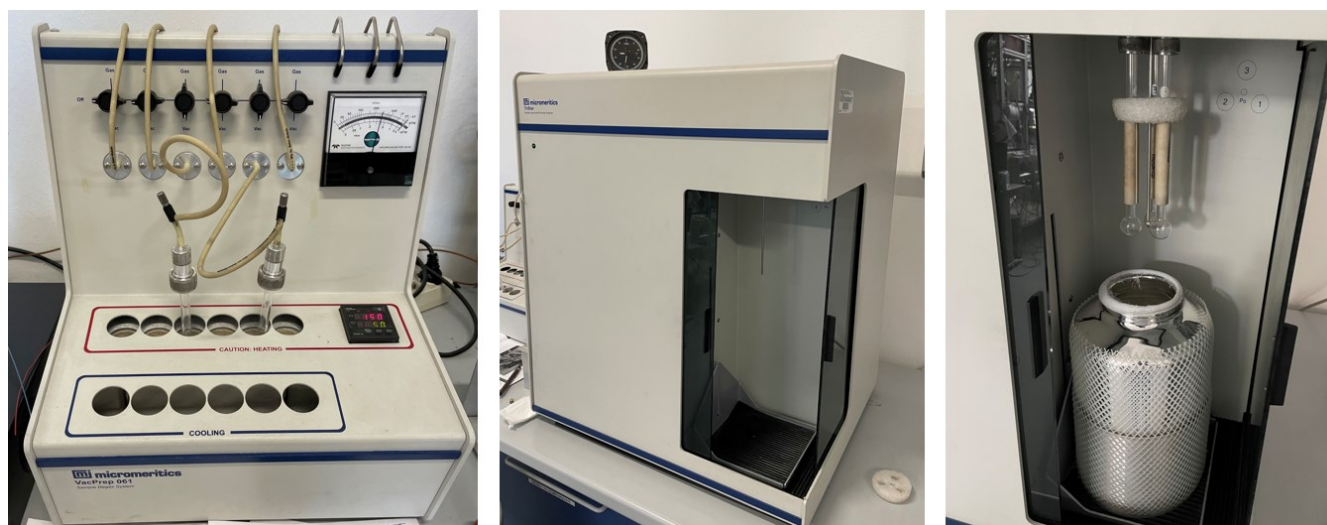


Figura 15: A sinistra il degasatore Micromeritics VacPrep 061 all'opera su due burette, al centro l'analizzatore Micromeritics TriStar e a destra il dewar contenente azoto liquido e le burette collegate all'analizzatore pronte per l'immersione nell'azoto liquido e la successiva analisi.

4.3 Diffrattometria a raggi X

Un'altra analisi fisica utilizzata è stata la diffrazione a raggi X che permette di quantificare le varie componenti di un campione solido, di ricavare informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalliti.

Per questa analisi si è utilizzato un diffrattometro Philips X'Pert con radiazione Cu-K α e un detector del tipo X'Celerator che permette di acquisire le radiazioni emesse. Dai diffrattogrammi è stato possibile calcolare la dimensione dei cristalliti tramite la formula di Scherrer (23).

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (23)$$

dove d è la dimensione dei cristalliti, k = 0,9 è una costante di proporzionalità, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ è la lunghezza d'onda, FWHM è la larghezza a metà altezza del picco e θ è l'angolo di diffrazione.

4.4 Spettroscopia Raman

Per approfondire l'analisi strutturale e ricercare difetti o impurità nei campioni è stata condotta un'analisi mediante spettroscopia Raman.

Questa analisi studia la luce emessa dagli atomi in seguito all'eccitazione provocata da un raggio monocromatico. Tale emissione avrà una frequenza diversa rispetto alla radiazione incidente sul campione e tale differenza, detta Raman shift, sarà il parametro analizzato e riportato sullo spettro.

Ogni atomo di un solido si dispone in modo da formare un reticolo cristallino che può assumere diversa forma a seconda dell'atomo, del tipo di legame, della temperatura, della metodologia di calcinazione e di macinazione.

Lo strumento, uno spettroscopio XploRA Plus, focalizza un raggio monocromatico con lunghezza d'onda di 532 nm, attraverso un obiettivo con ingrandimento 50x, puntandolo sul campione disposto su di un vetrino. La luce riflessa viene raccolta da un detector Syncerity OE mantenuto ad una temperatura di -60°C.

Dopo aver tarato lo strumento utilizzando un vetrino di silicio, il cui spettro ha un solo picco, si è proceduto all'impostazione dei parametri di analisi come segue.

Parametri di Acquisizione:

- Range: 100-1200 cm^{-1} ;
- Acquisition Time: 15 s;
- Accumulation: 10;

SetUp dello Strumento:

- Objective: x50_VIS_LWD;
- Grating: 2400 (400 nm);
- Filter: 10%;
- Laser: 532 nm_Edge;
- Slit: 200 μm ;
- Hole: 500 μm

dove il grating rappresenta la risoluzione dello spettro acquisito ($2400 = \text{risoluzione di } 1 \text{ cm}^{-1}$), il filtro parzializza la sorgente laser (105 mW al 100%), mentre, slit e hole servono a focalizzare ulteriormente il fascio di luce sul campione.

Per la messa a fuoco ci si avvale di un'immagine al microscopio come da esempio di Figura 16. Per ogni campione si acquisiscono 3 spettri in punti diversi, così da valutare eventuali effetti di disomogeneità locale.

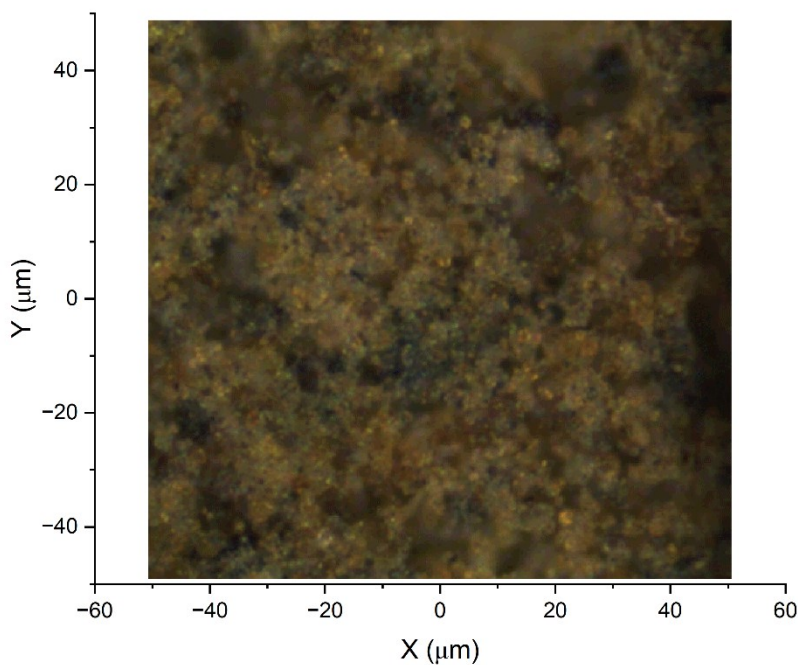


Figura 16: Immagine della messa a fuoco al microscopio del campione $\text{Ru}(\text{ac})\text{CeBiOx}$

4.5 Test catalitici

Le prove di reattività sono state eseguite tramite un impianto da laboratorio schematizzato in Figura 17. A monte il reattore è collegato a delle bombole contenenti i vari gas utilizzati, i cui flussi vengono controllati attraverso dei regolatori di portata.

Il reattore di quarzo si trova all'interno di una fornace tubolare. Al suo interno vengono posti il catalizzatore in polvere, sostenuto da uno strato di lana di quarzo, e una termocoppia tramite cui si monitora la temperatura al suo interno.

A valle i gas in uscita dal reattore vengono analizzati da un analizzatore di gas ABB AO2020 che, attraverso diverse tecniche fornisce le concentrazioni percentuali dei gas rilevati e ne fornisce delle curve in funzione del tempo, come quella mostrata in Figura 18. In particolare durante le prove eseguite CO, CO₂ e CH₄ sono stati rilevati da un analizzatore IR, H₂ da un TCD e O₂ da un analizzatore paramagnetico.

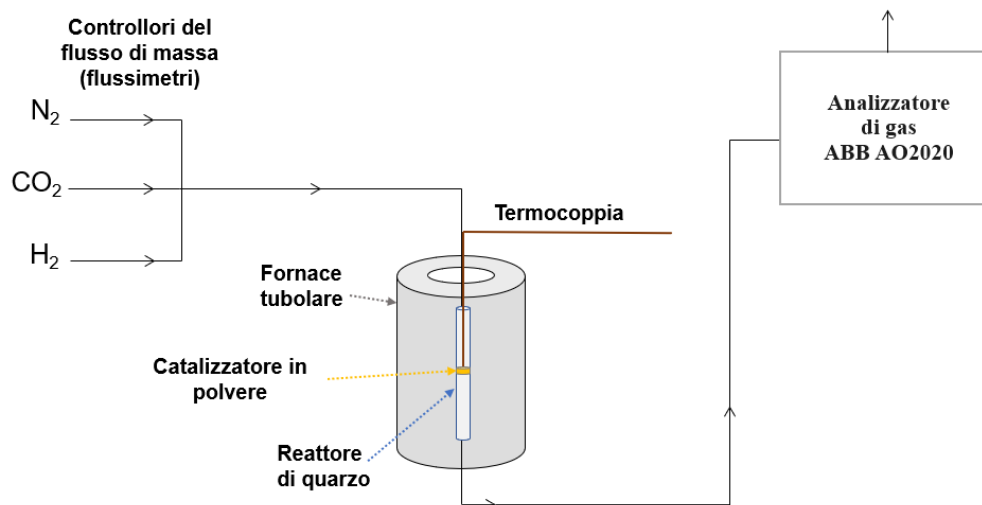


Figura 17: Schema dell'impianto utilizzato in laboratorio per testare la reattività dei catalizzatori

Prima del test di idrogenazione della CO₂ ogni campione viene sottoposto ad un pretrattamento di riduzione (Figura 18 zona rossa). Viene fatto fluire idrogeno (portata: 3 mL/min) insieme ad azoto come gas inerte ed aumentando la temperatura con una velocità di 10°C/min fino a 350°C e mantenendola per 30 minuti si ottiene il passaggio del rutenio da stato ossidato Ru²⁺ a stato metallico Ru⁰. Segue poi un raffreddamento in atmosfera inerte di azoto fino a temperatura inferiore a 100°C (Figura 18 zona azzurra). A questo punto il campione è pronto per il test di idrogenazione della CO₂ (Figura 18 zona gialla). La temperatura viene dapprima innalzata fino a 200°C, dopodiché viene impostato il programma di

riscaldamento da 200°C a 500°C con step di 50°C. Ogni step viene raggiunto tramite un riscaldamento con velocità di 5°C/min ed una volta raggiunta la temperatura la si mantiene per 15 minuti prima del successivo incremento. Durante la rampa, il catalizzatore rimane esposto ai gas di reazione secondo le condizioni riportate in Tabella 6. Al termine dell'ultima isoterma a 500°C si spegne il forno e si lascia il sistema a raffreddarsi fino a temperatura ambiente.

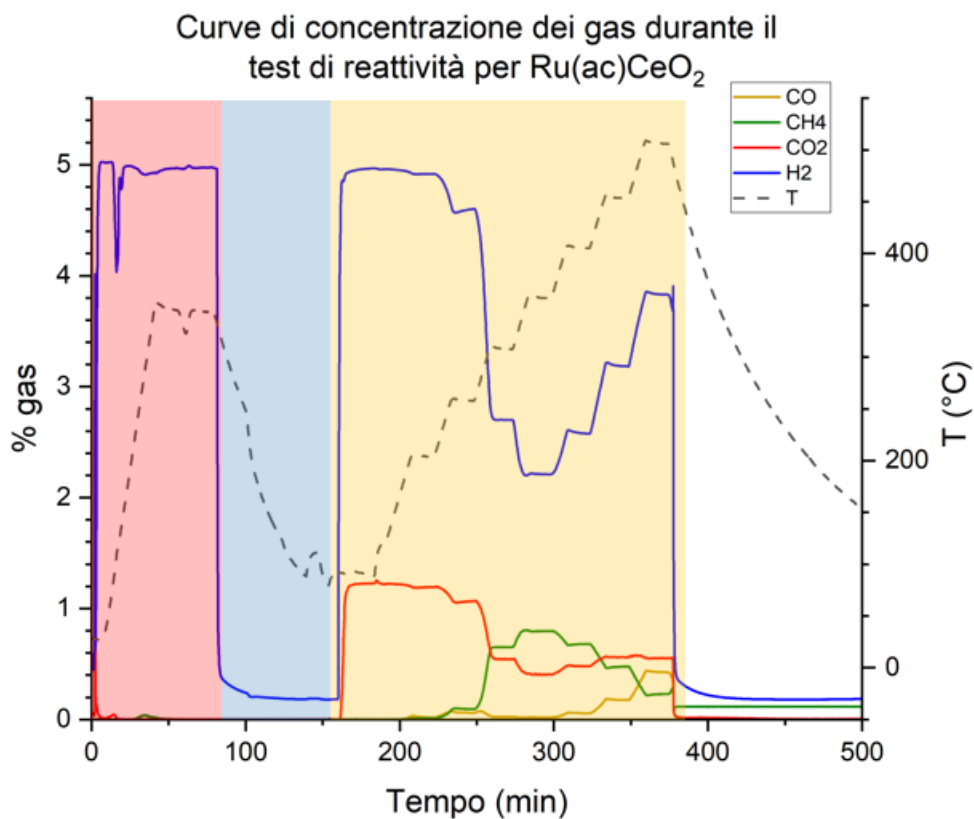


Figura 18: Fasi del test catalitico. Zona rossa: pretrattamento, zona azzurra: raffreddamento in N₂, zona gialla: reazione di idrogenazione della CO₂

Tabella 6: Composizioni alimentazione al reattore

Gas	Portata	% immessa corrispondente
H ₂	3 mL/min	5%
N ₂	56,7 mL/min	93,8%
CO ₂	0,7 mL/min	1,2%

Con i dati raccolti si ricavano le conversioni di CO₂ e H₂ tramite le equazioni (a) e (b) , mentre tramite le equazioni (c) e (d) si ottengono le quantità prodotte di CH₄ e CO rispettivamente.

$$xCO_2(\%) = \frac{CO_{2\ in} - CO_{2\ out}}{CO_{2\ in}} \cdot 100 \quad (a)$$

$$xH_2(\%) = \frac{H_{2\ in} - H_{2\ out}}{H_{2\ in}} \cdot 100 \quad (b)$$

$$yCH_4(\%) = \frac{CH_4}{CO_{2\ in}} \cdot 100 \quad (c)$$

$$yCO(\%) = \frac{CO}{CO_{2\ in}} \cdot 100 \quad (d)$$

Questi valori vengono ricavati per ogni lettura dello strumento, quindi una ogni 10 secondi. Ai fini sperimentali per ogni isoterma si considera la media delle x e y calcolate nell'intervallo di tempo in cui la temperatura rimane costante. Si ottengono così i punti con cui costruire dei grafici per la valutazione delle prestazioni catalitiche dei catalizzatori analizzati (Figura 35 e Figura 36).

5. Risultati e discussione

5.1 Porosimetria e area superficiale

I risultati ottenuti per l'analisi della porosità e dell'area superficiale sono riportati in Tabella 7.

Tabella 7: Risultati ottenuti per area superficiale, volume totale dei pori e dimensione media dei pori

Campione	Area superficiale BET (m ² /g)	Volume totale dei pori (cm ³ /g)	Dimensione media dei pori (nm)
Ru(ac)CeO ₂	55	0,29	19
Ru(ac)CeAlOx	78	0,44	20
Ru(ac)CeSiO ₂	51	0,45	31
Ru(ac)CePOx	57	0,18	10
Ru(ac)CeTiO ₂	91	0,30	11
Ru(ac)CeVOx	91	0,13	15
Ru(ac)CeBiOx	33	0,20	19

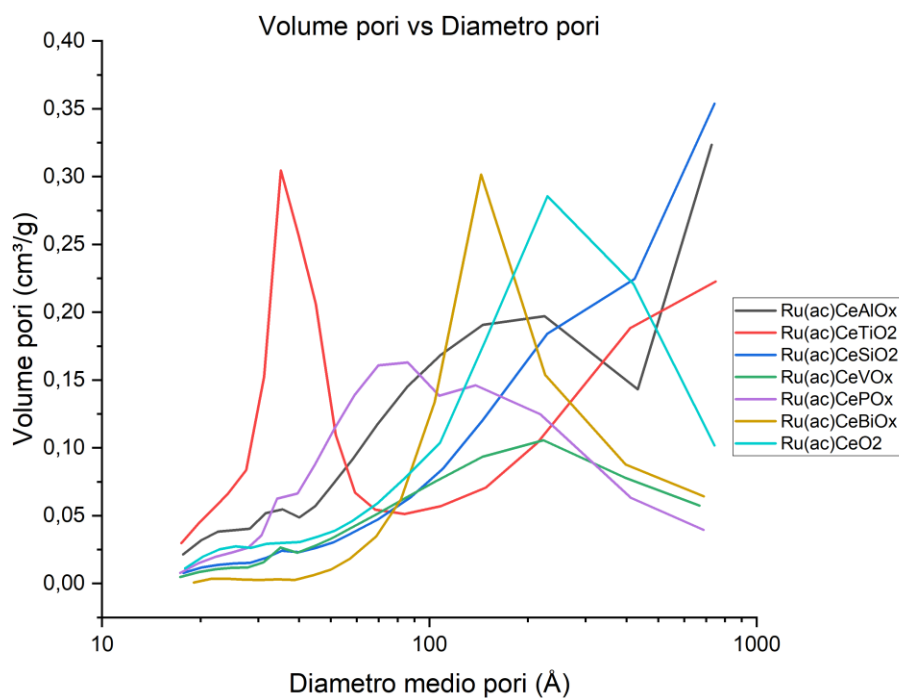


Figura 19: Confronto fra volume totale dei pori e loro dimensione media

Dal confronto del volume totale dei pori e la loro dimensione media, mostrato in Figura 19, si può evincere che:

- Ru(ac)CeTiO₂ e Ru(ac)CePO_x hanno la maggior parte del volume totale dei pori costituito da pori piccoli e quindi complessivamente ci saranno tanti pori piccoli.
- Ru(ac)CeBiO_x, Ru(ac)CeVO_x e Ru(ac)CeO₂ hanno la maggior parte del volume dei pori costituito da pori di media grandezza.
- Ru(ac)CeSiO₂ e Ru(ac)CeAlO_x hanno la maggior parte del volume dei pori costituito da pori grandi e quindi complessivamente ci saranno pochi pori ma grandi.

Risulta inoltre evidente come il volume dei pori non sia legato direttamente al diametro dei pori in quanto il primo raggiunge picchi compresi fra i 0,15 cm³/g e i 0,35 cm³/g, mentre il secondo varia di due ordini di grandezza fra i pori più piccoli e i più grandi.

5.2 Diffrazione a raggi X

In Figura 20 e Figura 21 sono rappresentati gli spettri ottenuti per i campioni prima e dopo reazione e in seguito, in Tabella 8 e Tabella 9, sono riportate le attribuzioni delle relative fasi cristalline. In Tabella 10 sono riassunti i risultati ottenuti per il calcolo delle dimensioni medie delle particelle, tramite (23), prima e dopo la reazione.

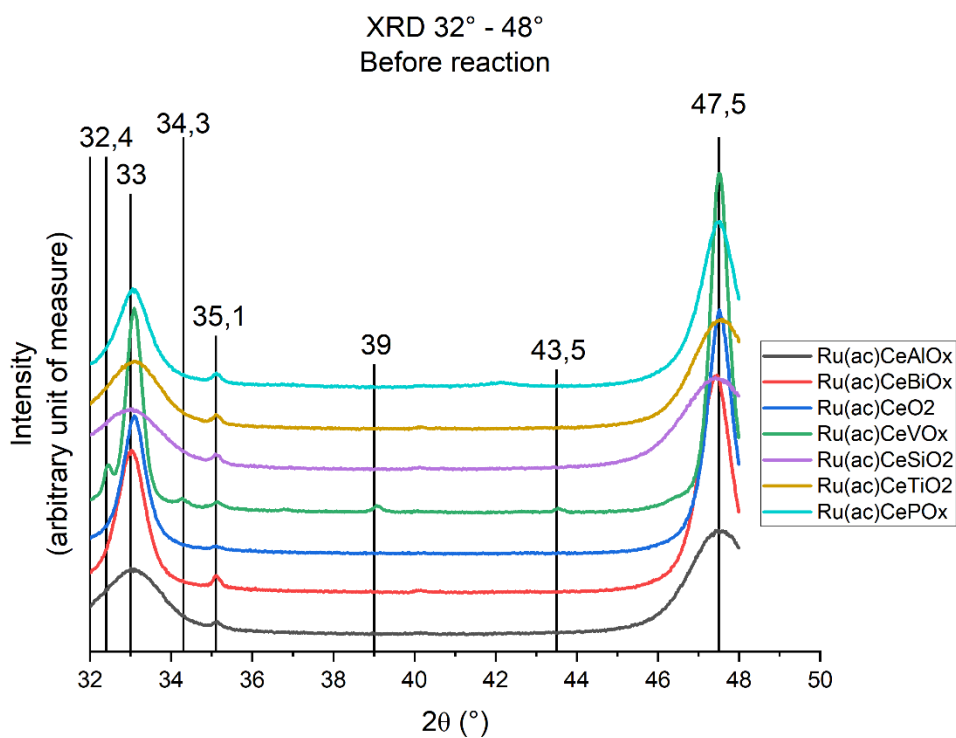


Figura 20: Diffrattogrammi XRD di tutti i campioni fra 32° e 48° prima della reazione

Tabella 8: Identificazione fasi cristalline da diffrattogrammi XRD prima della reazione

2θ	Campione	Attribuzione
33,0°	Tutti	CeO ₂
35,1°	Tutti	RuO ₂
32,4°	Ru(ac)CeVOx	CeVO ₄
34,3°	Ru(ac)CeVOx	CeVO ₄
39,0°	Ru(ac)CeVOx	CeVO ₄
43,5°	Ru(ac)CeVOx	CeVO ₄
47,5°	Tutti	CeO ₂

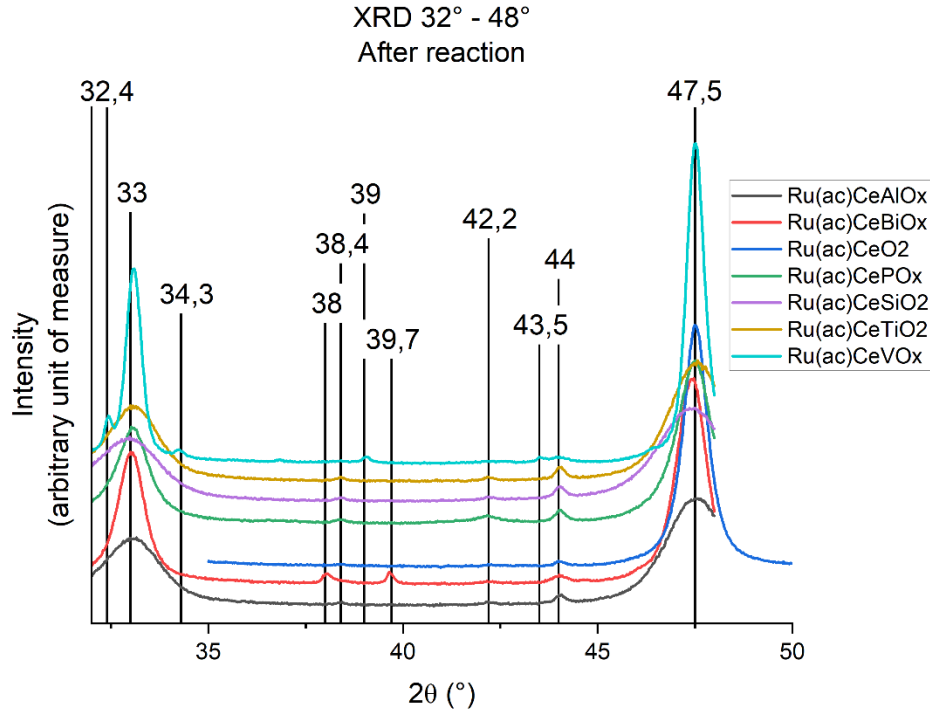


Figura 21: Diffratogrammi XRD di tutti i campioni fra 32° e 48° dopo la reazione

Tabella 9: Identificazione fasi cristalline da diffratogrammi XRD dopo la reazione

2θ	Campione	Attribuzione
33,0°	Tutti	CeO ₂
32,4°	Ru(ac)CeVOx	CeVO ₄
34,3°	Ru(ac)CeVOx	CeVO ₄
38,0°	Ru(ac)CeBiO ₂	Bi
38,4°	Tutti	Ru
39,0°	Ru(ac)CeVOx	CeVO ₄
39,7°	Ru(ac)CeBiO ₂	Bi
42,2°	Tutti	Ru
43,5°	Ru(ac)CeVOx	CeVO ₄
44,0°	Tutti	Ru
47,5°	Tutti	CeO ₂

Tabella 10: Risultati ottenuti per la dimensione media delle particelle prima e dopo reazione

Campione	Dimensione media particelle Scherrer (nm)	
	Prima della reazione	Dopo la reazione
Ru(ac)CeO ₂	12	12
Ru(ac)CeAlO _x	5	5
Ru(ac)CeSiO ₂	4	5
Ru(ac)CePO _x	8	8
Ru(ac)CeTiO ₂	5	5
Ru(ac)CeVO _x	17	18
Ru(ac)CeBiO _x	10	11

Nelle figure Figura 22 e Figura 23 si può osservare un confronto per sovrapposizione dei diffrattogrammi XRD dei singoli campioni prima (f) e dopo la reazione (s). Si può notare come in tutti i campioni il picco a 35,1° (f) scompare dopo reazione, mentre ne compaiono altri a 38,4°, 42,2° e a 44,0° (s) ad indicare che RuO₂ si riduce a Ru per effetto del pretrattamento con H₂. Il campione Ru(ac)CePO_x presenta un picco a 42,2° anche prima della reazione che non può essere dovuto al Ru ma è dovuto al supporto. Nel campione Ru(ac)CeBiO_x si registra la comparsa del già citato picco a 42,2°, però il picco a 38,4° non è visibile in quanto coperto da un picco più intenso a 38,0° dovuto al Bi. C'è inoltre un picco a 39,7° dovuto anch'esso al Bi. Nel campione Ru(ac)CeVO_x il picco a 44,0° dopo reazione risulta sdoppiato a causa della presenza di un picco a 43,5° al quale si sovrappone. Questo picco è presente anche prima della reazione ed è dovuto al CeVO₄.

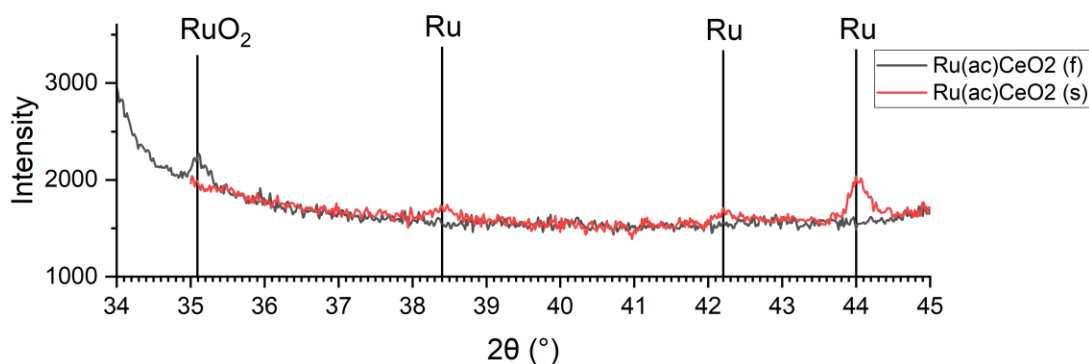


Figura 22: Confronto fra diffrattogrammi XRD di Ru(ac)CeO₂ prima (f) e dopo (s) la reazione

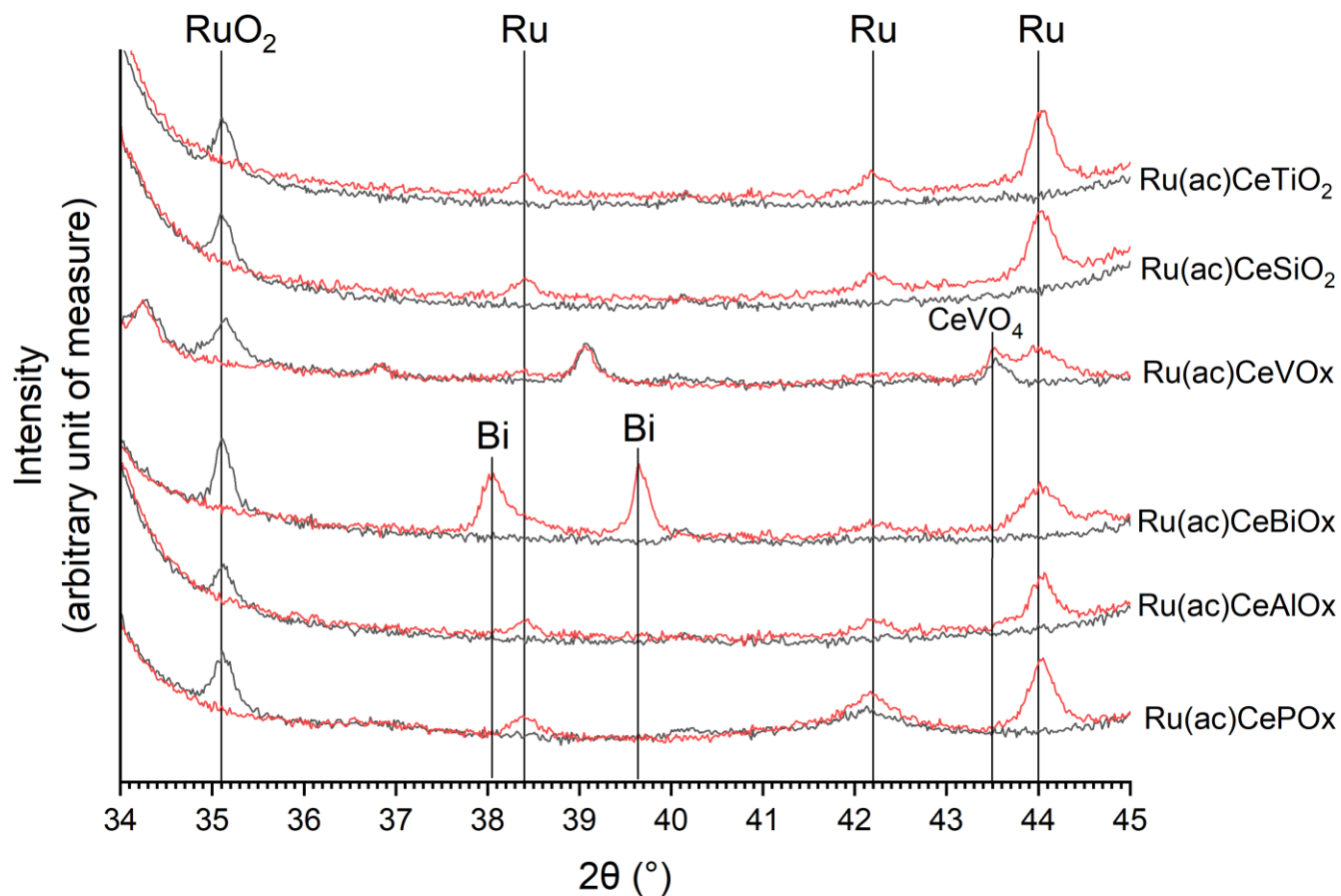


Figura 23: Sovrapposizione fra XRD dei campioni dopati prima (nero) e dopo (rosso) la reazione

Come evidenziato in Figura 24 e Tabella 11, confrontando la larghezza del picco principale del CeO₂ (33°) con le dimensioni delle particelle e le aree superficiali si nota che, in generale, una maggiore larghezza del picco, corrispondente ad una minore dimensione dei cristalliti, è legata ad una maggiore area superficiale, in linea con quanto normalmente osservato su ossidi cristallini.

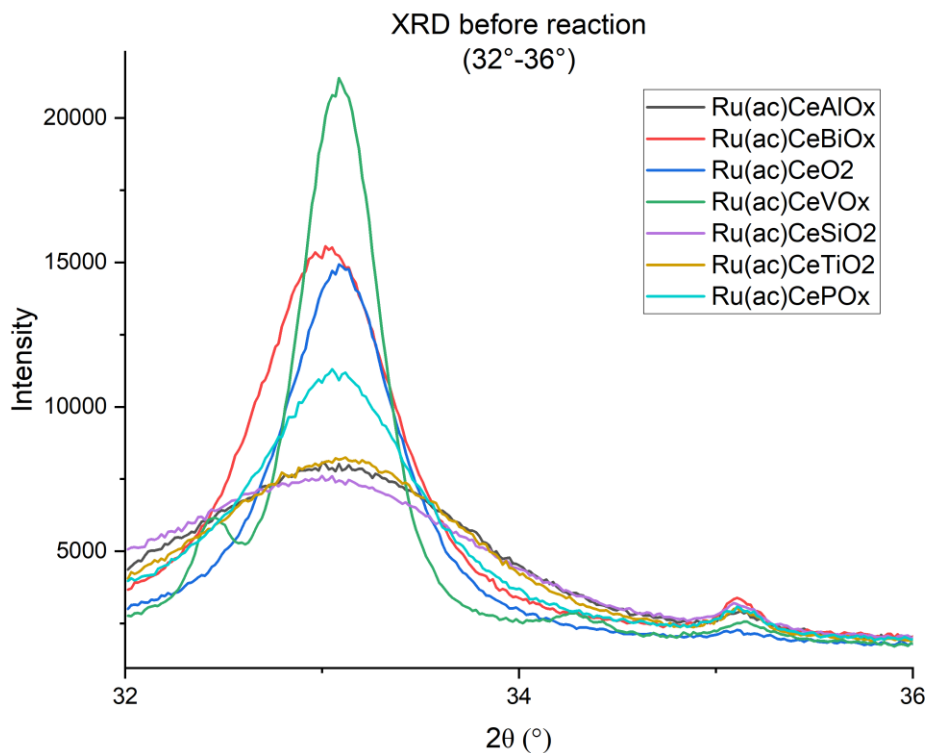


Figura 24: Sovrapposizione dei picchi del CeO_2 (33°) al fine di evidenziare la differenza di larghezza fra i vari materiali

Tabella 11: Confronto fra proprietà strutturali dei diversi campioni

Campione	FWHM picco CeO_2 (33°) Prima della reazione	Area superficiale (m^2/g)	Dimensione media particelle – Scherrer (nm) Prima della reazione
Ru(ac)CeO ₂	0,772°	55	12
Ru(ac)CeAlOx	2,095°	78	5
Ru(ac)CeSiO ₂	2,183°	51	5
Ru(ac)CePOx	1,235°	57	8
Ru(ac)CeTiO ₂	2,013°	91	5
Ru(ac)CeVOx	0,511°	29	17
Ru(ac)CeBiOx	0,949°	33	10

Estendendo questo ragionamento ai picchi del RuO_2 (fresh) e Ru (spent), Figura 25 e Tabella 12, si possono ricavare indicazioni riguardo alle dimensioni delle particelle e si possono avanzare delle ipotesi riguardo alla reattività dei campioni. Ad una maggiore larghezza dei picchi dovrebbe essere associata

una minore dimensione dei cristalliti e più alta area superficiale del metallo esposto, e trattandosi in questo caso della fase attiva, ciò è spesso associato ad una maggiore reattività. È vero anche però che le differenze di larghezza non sono molto pronunciate, quindi la valutazione fatta su questo parametro andrà verificata in base ai risultati catalitici riportati più avanti.

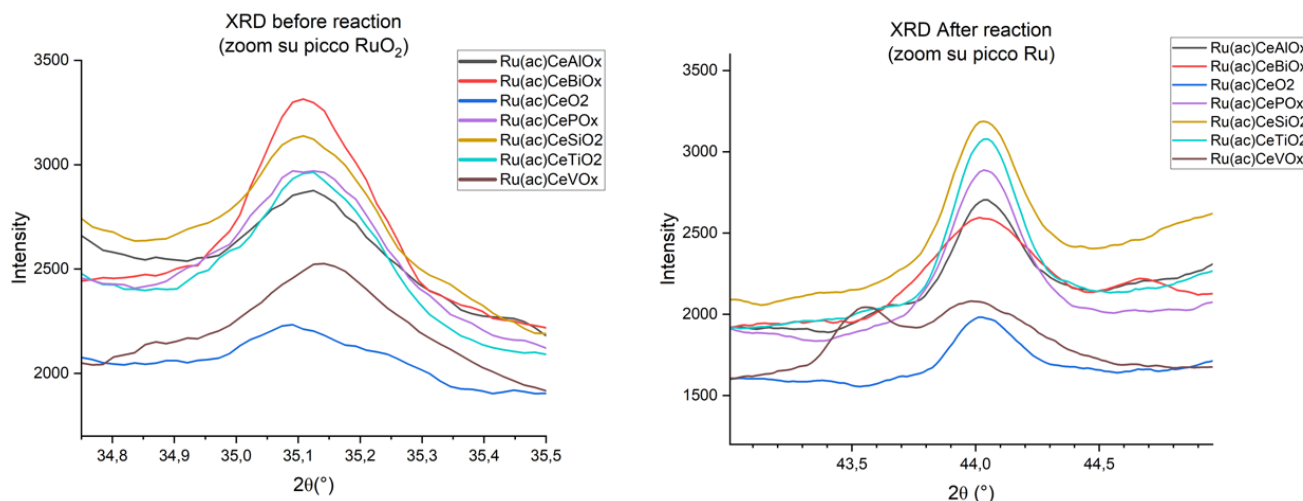


Figura 25: A sinistra: sovrapposizione dei picchi del RuO_2 ($35,1^\circ$). A destra: sovrapposizione dei picchi del Ru (44°).

Tabella 12: Indicazioni sulle dimensioni delle particelle del RuO_2 e del Ru

Campione	FWHM XRD RuO_2 ($35,1^\circ$) F		FWHM XRD Ru ($44,0^\circ$) S	
Ru(ac)CeO ₂	0,22°	Particelle grandi	0,27°	Particelle grandi
Ru(ac)CeAlOx	0,34°	Particelle piccole	0,28°	Particelle grandi
Ru(ac)CeSiO ₂	0,19°	Particelle grandi	0,34°	
Ru(ac)CePOx	0,26°		0,30°	
Ru(ac)CeTiO ₂	0,29°	Particelle piccole	0,27°	Particelle grandi
Ru(ac)CeVOx	0,24°		0,46°	Particelle piccole
Ru(ac)CeBiOx	0,22°	Particelle grandi	0,52°	Particelle piccole

L'area superficiale del supporto può favorire la dispersione delle particelle di metallo che possono quindi presentare una dimensione più piccola (FWHM alte).

Questa affermazione trova un riscontro solo parziale se si valutano i risultati sperimentali in Tabella 7 (area superficiale) e Tabella 12.

5.3 Spettroscopia Raman

In Figura 26 e Figura 28 sono rappresentati gli spettri ottenuti per i campioni prima e dopo reazione e in seguito in Tabella 13 e Tabella 15 sono riportate le attribuzioni delle bande osservate.

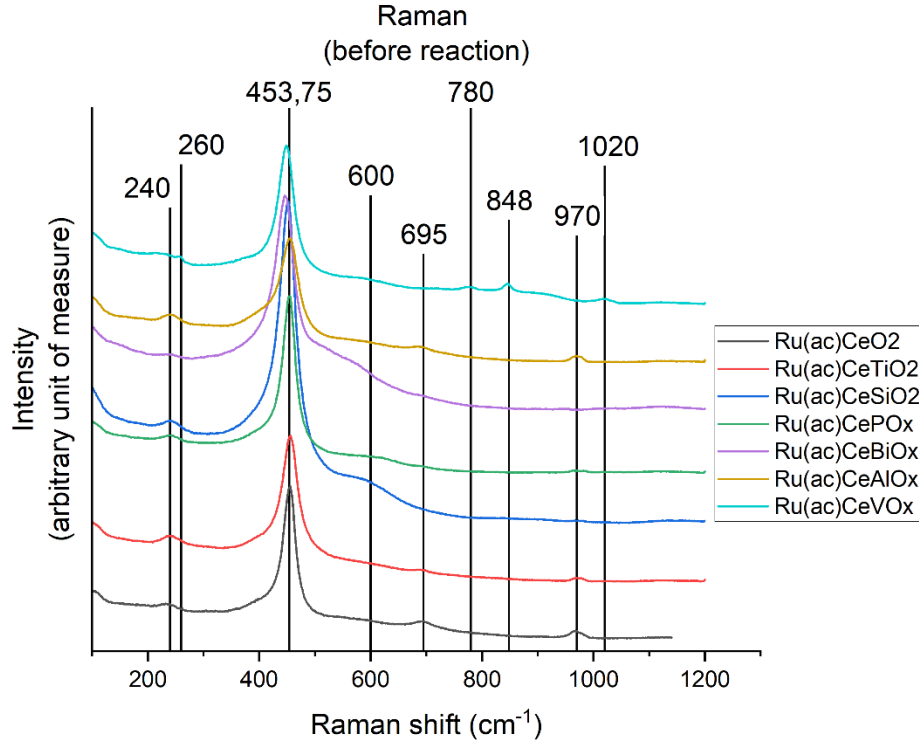


Figura 26: Spettri Raman di tutti i campioni prima della reazione

Tabella 13: Identificazione bande da spettri Raman prima della reazione

Raman shift	Campione	Attribuzione
240 cm ⁻¹	Tutti	vibrazioni dell'ossigeno superficiale
453,75 cm ⁻¹	Tutti	F _{2g} CeO ₂
600 cm ⁻¹	Tutti	difetti superficiali CeO ₂
695 cm ⁻¹	Tutti	vibrazioni Ru-O-Ce
970 cm ⁻¹	Tutti	vibrazioni Ru-O-Ce
260 cm ⁻¹	Ru(ac)CeVOx	vibrazioni causate dalla fase CeVO ₄
780 cm ⁻¹	Ru(ac)CeVOx	vibrazioni causate dalla fase CeVO ₄
848 cm ⁻¹	Ru(ac)CeVOx	vibrazioni causate dalla fase CeVO ₄
1020 cm ⁻¹	Ru(ac)CeVOx	vibrazioni causate dalla fase CeVO ₄

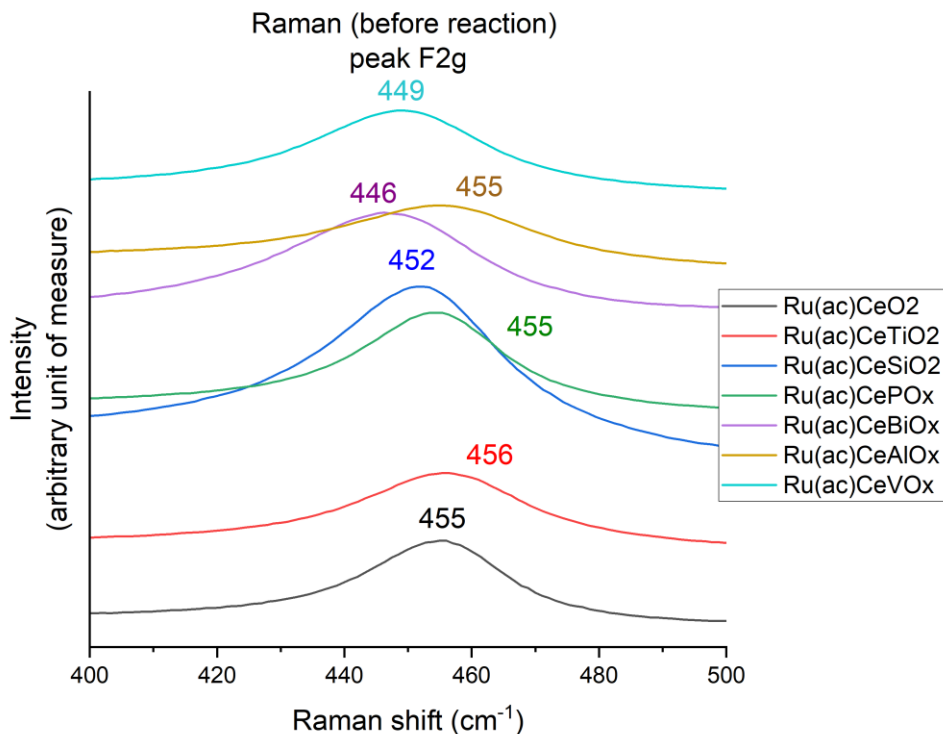


Figura 27: Posizione bande principali nei campioni prima della reazione

Tabella 14: Confronto Raman shift e dimensione media delle particelle prima della reazione

Campione	Raman shift (cm^{-1})	Dimensione media particelle
		Scherrer (nm) Prima della reazione
Ru(ac)CeO ₂	455	12
Ru(ac)CeAlO _x	455	5
Ru(ac)CeSiO ₂	452	4
Ru(ac)CePO _x	455	8
Ru(ac)CeTiO ₂	456	5
Ru(ac)CeVO _x	449	17
Ru(ac)CeBiO _x	446	10

Come evidenziato in Figura 27 per alcuni campioni, tranne Ru(ac)CeTiO₂ e Ru(ac)CeAlO_x, si osserva uno spostamento verso frequenze più basse della banda Raman F2g principale rispetto a Ru(ac)CeO₂, che potrebbe indicare cristalliti più piccoli e/o una maggiore deformazione reticolare. Ru(ac)CeBiO_x e

Ru(ac)CeVOx sono i campioni dove l'effetto è più evidente, seguiti da Ru(ac)CeSiO₂. Come si vede in Tabella 14, non si vede una correlazione tra lo shift della banda Raman e la dimensione dei cristalliti calcolata in base ai raggi X. Questo verosimilmente indica che in questi materiali prevale l'effetto di distorsione del reticolo a causa dell'inserimento dei dopanti.

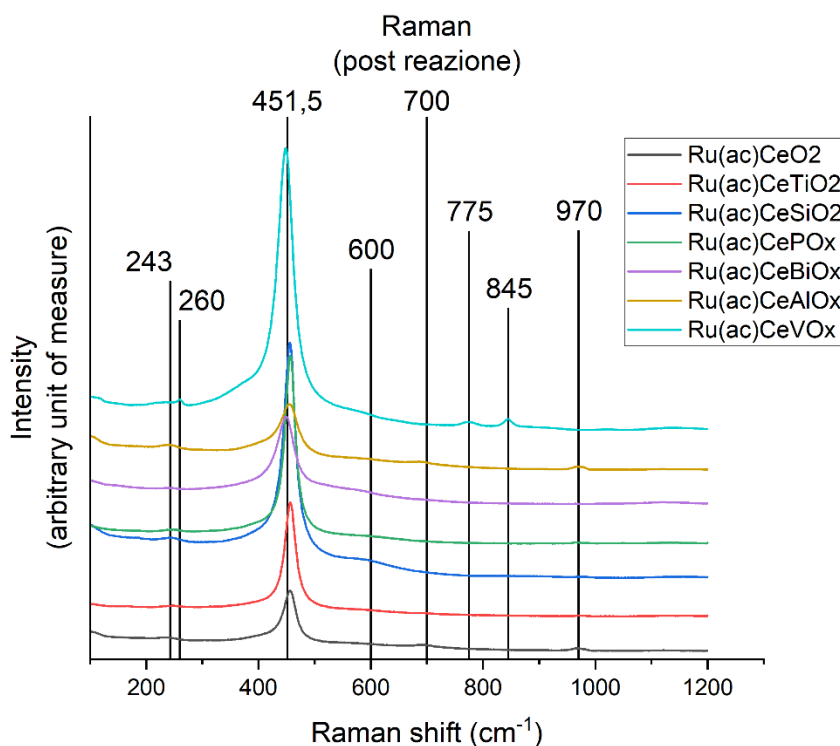


Figura 28: Spettri Raman di tutti i campioni dopo la reazione

Tabella 15: Identificazione bande da spettri Raman dopo la reazione

Raman shift	Campione	Attribuzione
243 cm ⁻¹	Tutti	vibrazioni dell'ossigeno superficiale
260 cm ⁻¹	Ru(ac)CeVOx	vibrazioni causate dalla fase CeVO ₄
451,5 cm ⁻¹	Tutti	F2g CeO ₂
600 cm ⁻¹	Tutti	difetti superficiali CeO ₂
700 cm ⁻¹	Tutti	vibrazioni Ru-O-Ce molto deboli
775 cm ⁻¹	Ru(ac)CeVOx	vibrazioni causate dalla fase CeVO ₄
845 cm ⁻¹	Ru(ac)CeVOx	vibrazioni causate dalla fase CeVO ₄
970 cm ⁻¹	Tutti	vibrazioni Ru-O-Ce

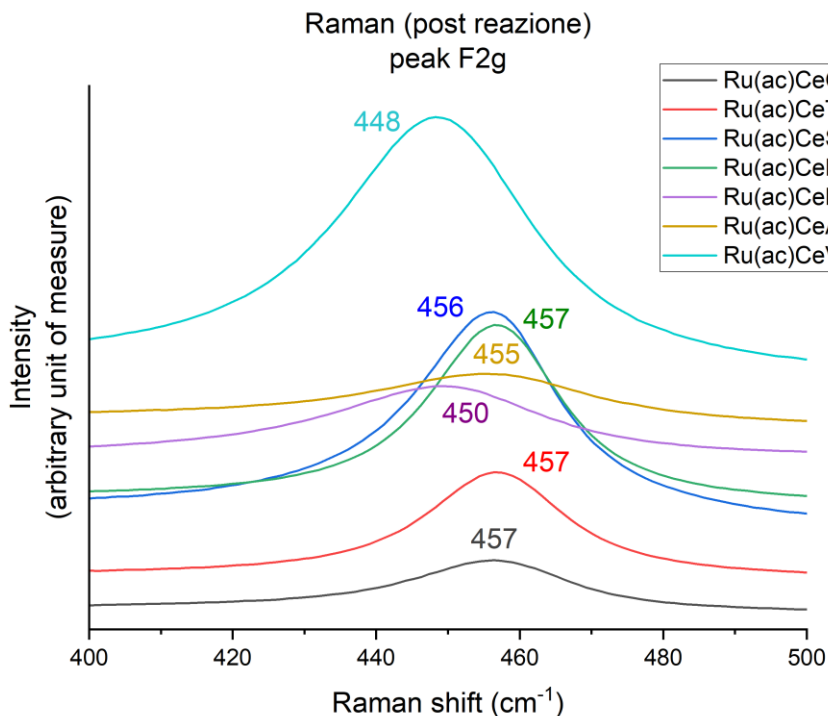


Figura 29: Posizione picchi principali nei campioni dopo la reazione

Tabella 16: Confronto Raman shift e dimensione media delle particelle dopo la reazione

Campione	Raman shift (cm ⁻¹)	Dimensione media particelle Scherrer (nm) Dopo la reazione
Ru(ac)CeO ₂	457	12
Ru(ac)CeAlO _x	455	5
Ru(ac)CeSiO ₂	456	5
Ru(ac)CePO _x	457	8
Ru(ac)CeTiO ₂	457	5
Ru(ac)CeVO _x	448	18
Ru(ac)CeBiO _x	450	11

Come evidenziato in Figura 29 su tutti i campioni si osserva uno spostamento verso frequenze più basse della banda Raman F_{2g} principale rispetto a Ru(ac)CeO₂, che potrebbe indicare cristalliti più piccoli e/o una maggiore deformazione reticolare. Ru(ac)CeVO_x, Ru(ac)CeBiO_x sono quelli dove l'effetto è più

evidente. Anche in questo caso non si ha correlazione con le dimensioni delle particelle come si vede in Tabella 16.

Dai Raman shift dei picchi intorno a 970 cm^{-1} , associati alle vibrazioni Ru-O-Ce, riportati in Tabella 17, si può trarre un'informazione riguardo la forza di legame fra la fase attiva e il supporto: ad una maggiore frequenza corrisponde una maggiore forza di legame. Questa potrebbe essere una proprietà importante per limitare la degradazione del catalizzatore, come detto in 2.3. Come si vede non vengono evidenziate differenze importanti fra i campioni analizzati quindi i legami fra fase attiva e supporto saranno paragonabili. Uniche eccezioni sono Ru(ac)CeVOx e Ru(ac)CeBiOx in cui non si osserva alcun picco intorno a 970 cm^{-1} ad indicare che l'interazione fra Ru e CeO₂ è debole e non è osservabile.

Tabella 17: Raman shift dei picchi intorno a 970 cm^{-1} corrispondenti al legame fra fase attiva e supporto

Campione	Raman Shift delle vibrazioni Ru-O-Ce (970 cm^{-1})
Ru(ac)CeO ₂	968
Ru(ac)CeAlOx	970
Ru(ac)CeSiO ₂	970
Ru(ac)CePOx	970
Ru(ac)CeTiO ₂	972
Ru(ac)CeVOx	-
Ru(ac)CeBiOx	-

In Figura 30 e Figura 31 si può osservare un confronto per sovrapposizione degli spettri Raman normalizzati fra 0 e 1 dei singoli campioni prima e dopo la reazione. Non si registrano differenze significative o comparsa/scomparsa di bande, l'unica differenza rilevante è che nel Ru(ac)CeTiO₂ le bande del Ru-O-Ce (700 cm^{-1} e 970 cm^{-1}) spariscono dopo reazione; in realtà, come si vede in Figura 32, questi due picchi non spariscono del tutto ma diventano molto deboli dopo reazione.

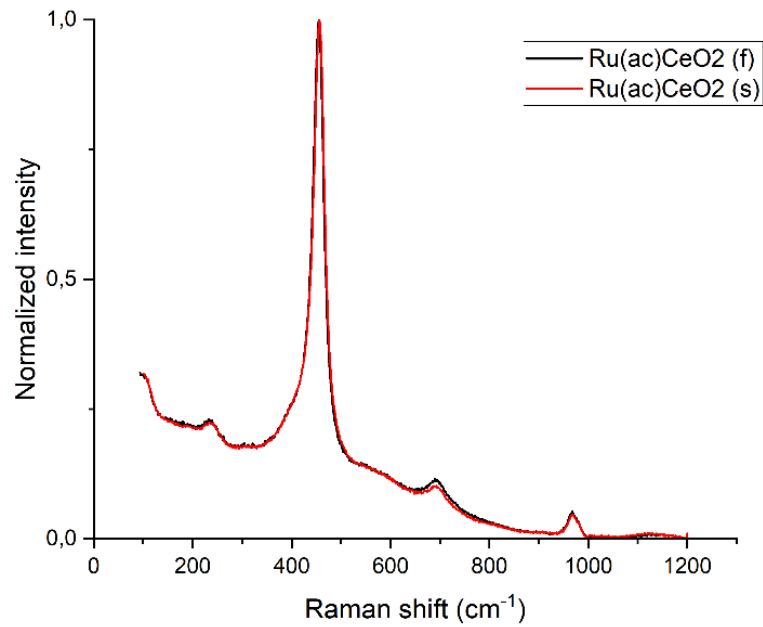


Figura 30: Sovrapposizione fra spettri Raman normalizzati fra 0 e 1 del catalizzatore Ru(ac)CeO₂ non drogato prima (f) e dopo (s) la reazione

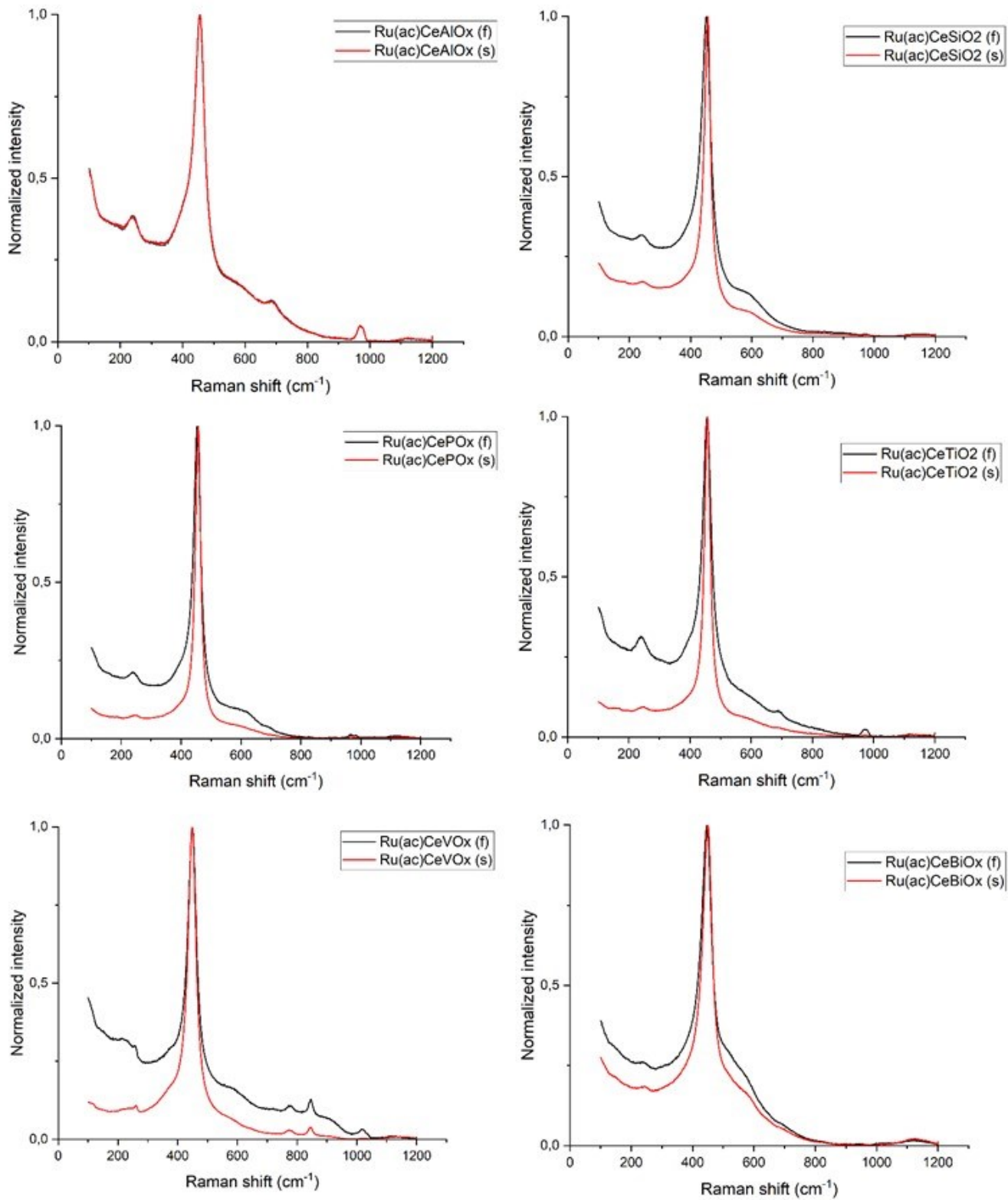


Figura 31: Sovrapposizione fra spettri Raman normalizzati fra 0 e 1 dei catalizzatori drogati prima (f) e dopo (s) la reazione

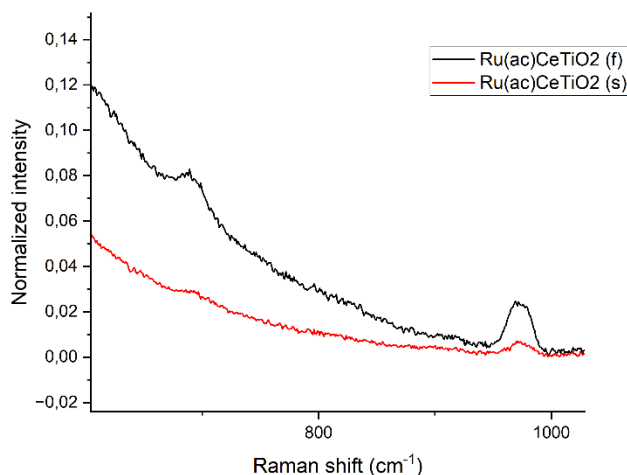


Figura 32: Dettaglio della sovrapposizione degli spettri Raman normalizzati del $\text{Ru}(\text{ac})\text{CeTiO}_2$ in cui si vede come i picchi a 700 cm^{-1} e 970 cm^{-1} non spariscono ma sono molto deboli

5.4 Test catalitici

5.4.1 Pretrattamento

In Figura 33 e Figura 34 sono rappresentate le curve di concentrazione di H_2 in funzione della temperatura durante il pretrattamento di riduzione a cui i campioni sono sottoposti prima della reazione di metanazione. Il $\text{Ru}(\text{ac})\text{CeVO}_x$ inizia a ridursi ad una temperatura intorno ai 165°C , decisamente maggiore rispetto a tutti gli altri campioni, inoltre, la sua riduzione risulta poco efficace in quanto consuma meno H_2 rispetto agli altri campioni. Ciò potrebbe essere dovuto alla presenza di cerio-vanadato che ritarda la riduzione.

$\text{Ru}(\text{ac})\text{CeO}_2$ inizia a ridursi alla temperatura più bassa di tutti ($T \approx 80^\circ\text{C}$), seguito da $\text{Ru}(\text{ac})\text{CeTiO}_2$ ($T \approx 94^\circ\text{C}$). $\text{Ru}(\text{ac})\text{CeAlO}_x$, $\text{Ru}(\text{ac})\text{CeBiO}_x$, $\text{Ru}(\text{ac})\text{CePO}_x$ e $\text{Ru}(\text{ac})\text{CeSiO}_2$ iniziano a ridursi alla stessa temperatura ($T \approx 110^\circ\text{C}$)

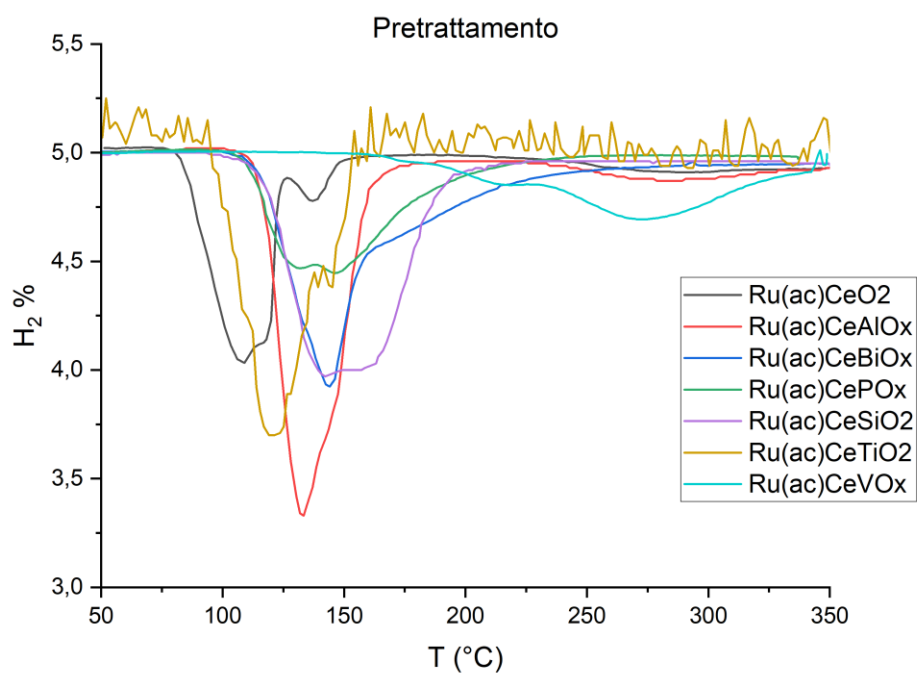


Figura 33: Curve rappresentanti la concentrazione di H_2 durante il pretrattamento

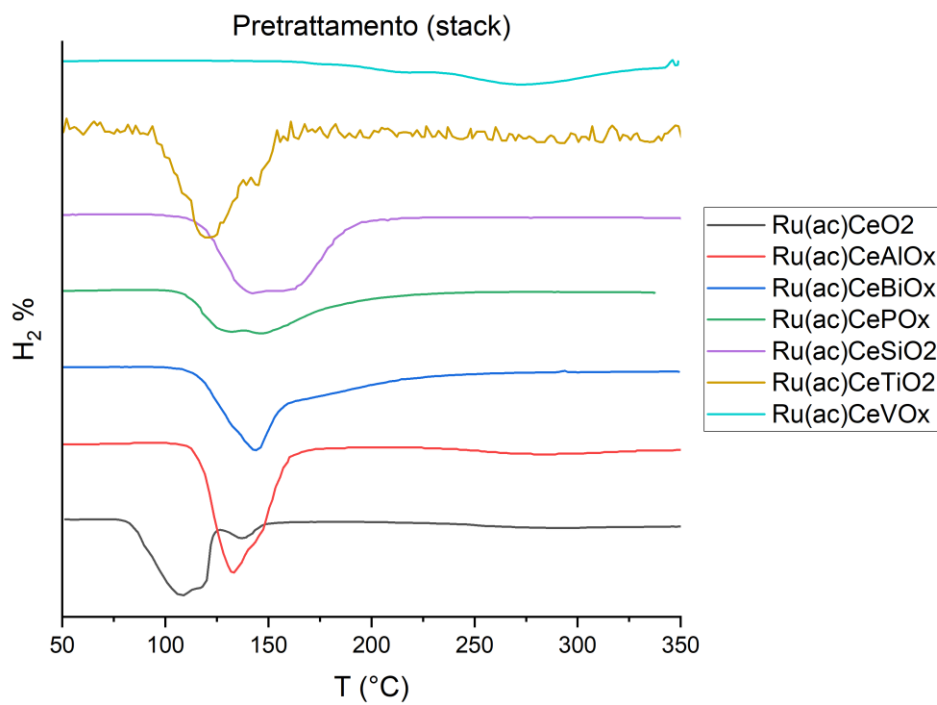


Figura 34: Curve rappresentanti la concentrazione di H_2 durante il pretrattamento (stack)

5.4.2 Metanazione

Per ogni catalizzatore vengono calcolate le conversioni di CO_2 e H_2 , utilizzando le equazioni (a) e (b), e le quantità prodotte di CH_4 e CO utilizzando le equazioni (c) e (d). Tutte le equazioni sono riportate nel capitolo 4. Queste quantità vengono rappresentate in grafici di conversione in funzione della temperatura con un incremento di 50°C alla volta, come mostrato in Figura 35 e Figura 36.

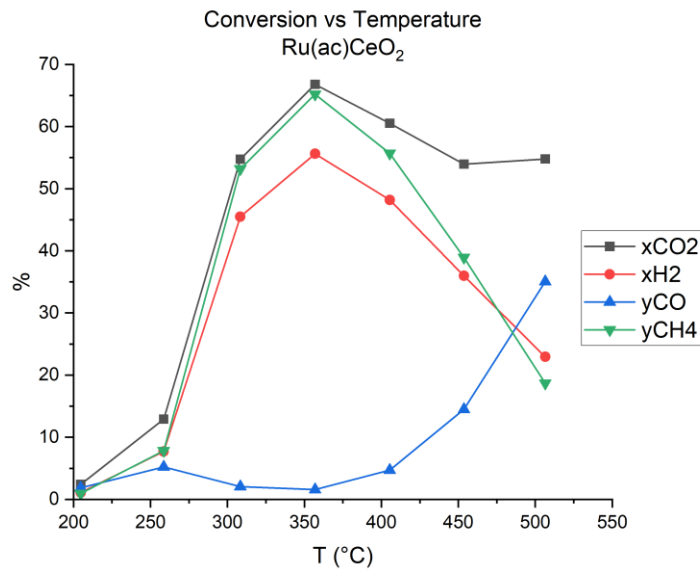


Figura 35: Grafico di conversione in funzione della temperatura per il catalizzatore non dopato $\text{Ru}(\text{ac})\text{CeO}_2$

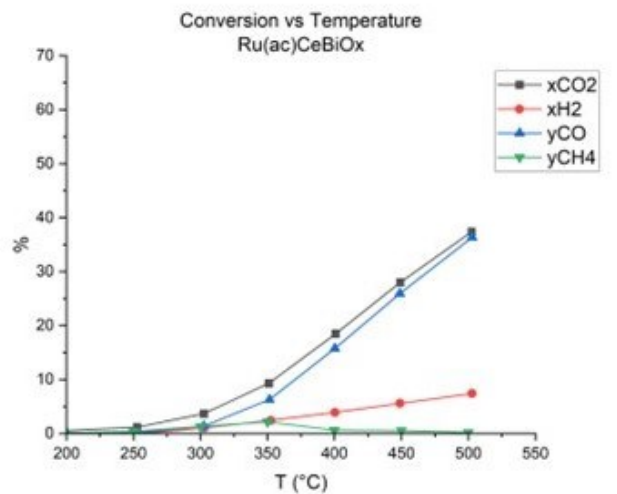
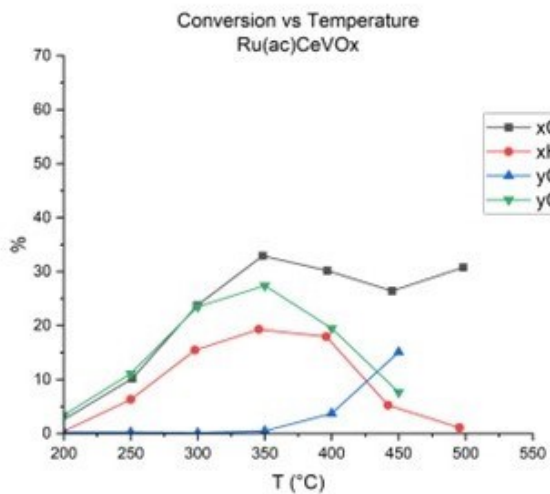
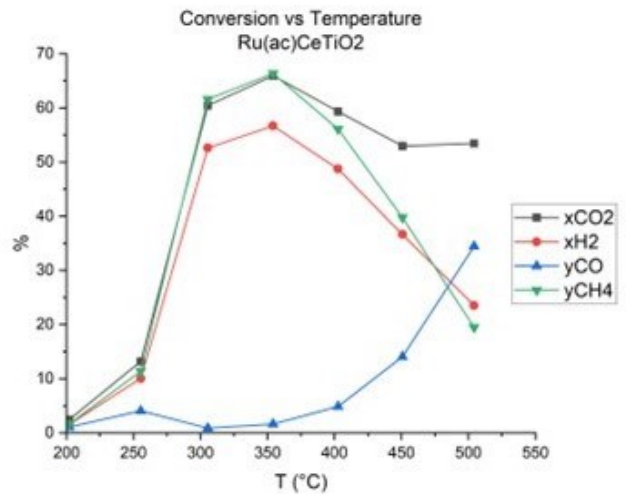
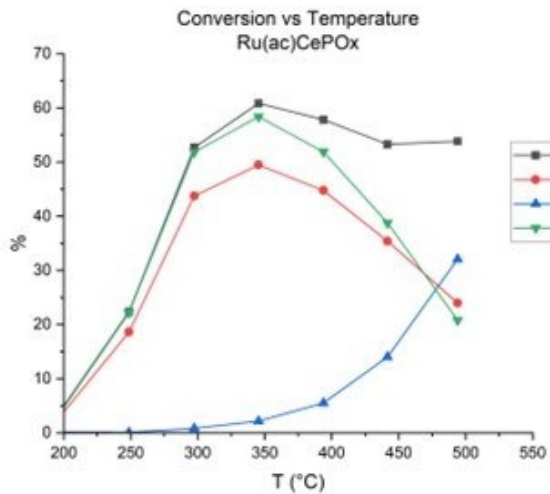
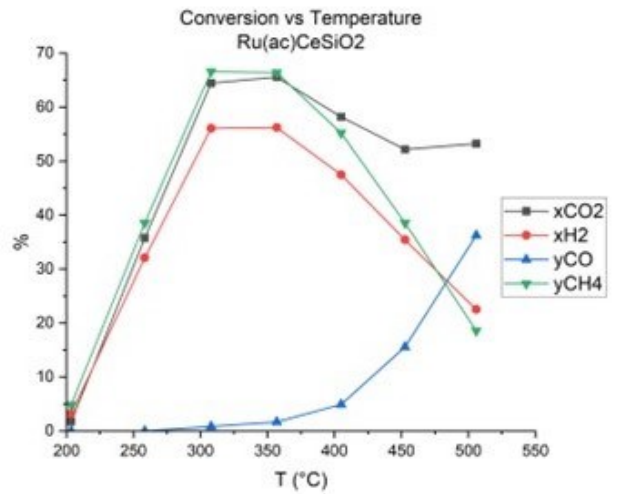
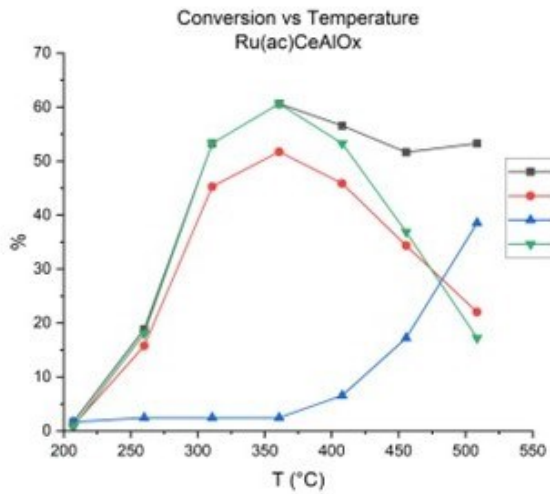


Figura 36: Grafici di conversione in funzione della temperatura per i catalizzatori dopati

Si può notare subito che il catalizzatore Ru(ac)CeBiOx non produce CH₄ ma solo CO, quindi non risulta efficace per la metanazione e non verrà ulteriormente considerato in questo lavoro, pur essendo un materiale potenzialmente interessante invece per la reazione di RWGS, in quanto selettivo esclusivamente nei confronti del CO già a temperature relativamente basse. Questo catalizzatore inoltre, per ogni rampa di temperatura, raggiunge subito un picco di massimo rendimento ma immediatamente si disattiva, come si vede in Figura 37. Un comportamento simile si registra nel catalizzatore Ru(ac)CeVOx. Anche qui si ha una disattivazione immediata dopo il raggiungimento del massimo rendimento, come si vede in Figura 37, però questo materiale produce CH₄ a differenza del precedente. Questa disattivazione è presente soltanto su questi due campioni. Da osservare infine che entrambi questi catalizzatori mostrano conversioni nettamente inferiori a quelle degli altri materiali, fatto che potrebbe essere messo in relazione con la loro minore area superficiale e/o con la maggior deformazione reticolare dedotta dallo shift della banda Raman associata alla vibrazione F_{2g} principale della ceria. I due campioni infatti sono quelli con i valori più bassi di area superficiale tra tutti quelli considerati (vedi Tabella 7), e con il maggiore Raman shift (vedi Tabella 14 e Tabella 16). Sembra quindi possibile che bassa area superficiale associata a difetti del reticolo siano due elementi sfavorevoli per l'attività di metanazione su catalizzatori di rutenio supportato su cerio drogato.

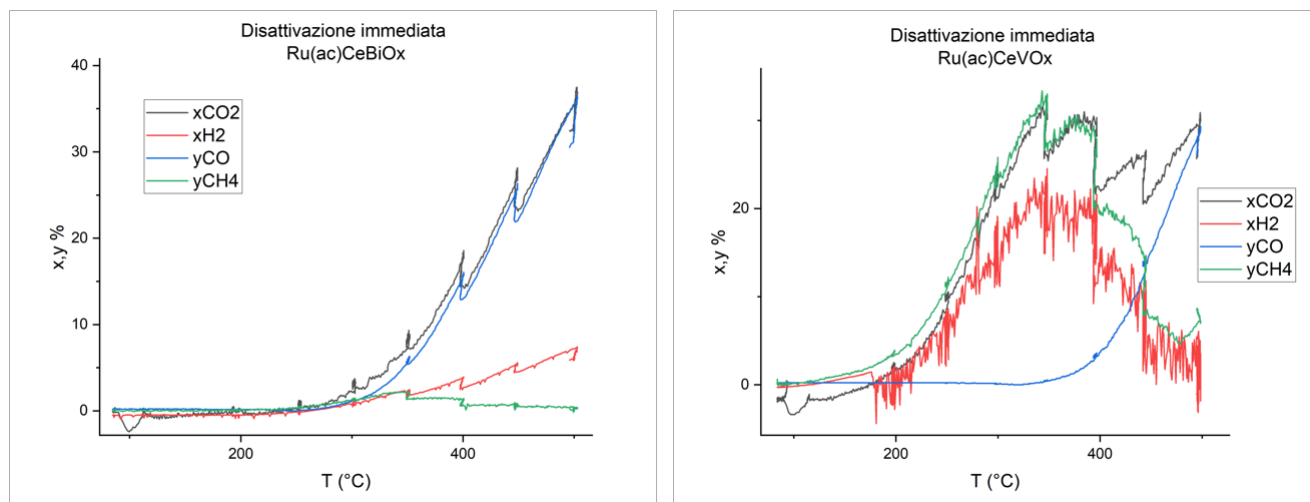


Figura 37: A sinistra profilo di conversione e resa del catalizzatore Ru(ac)CeBiO₂, a destra profilo di conversione e resa del catalizzatore Ru(ac)CeVOx

Confrontando i grafici in Figura 35 e Figura 36 si osserva che in generale la conversione inizia a calare dopo 350°C a favore della produzione di CO. Come si vede in Figura 38, che riporta l'andamento delle curve di equilibrio termodinamico per le reazioni di metanazione, RWGS e per la combinazione delle

due, a temperature superiori ai 200°C la conversione di CO₂ per la metanazione inizia a calare, mentre quella della RWGS (che produce CO) sale. Il CO viene prodotto anche prima dei 350°C, ma dopo tale temperatura la sua concentrazione inizia a salire in modo importante fino a portarlo ad essere il prodotto principale della reazione a temperature alte.

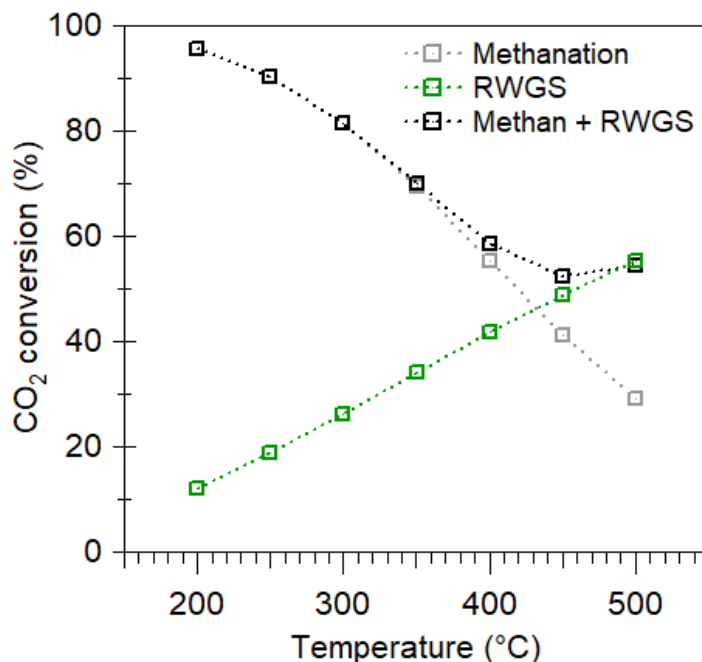


Figura 38: Confronto tra le curve calcolate di equilibrio termodinamico per le reazioni di metanazione, RWGS e loro combinazione in funzione della temperatura

Va osservato che non tutti i campioni si comportano allo stesso modo, ovvero per alcuni la produzione di CO è già presente a temperature basse, intorno ai 225°C, come si evince da Tabella 18. Il campione drogato con silicio anticipa il massimo nella produzione di CH₄ (308°C vs circa 350°C di tutti gli altri catalizzatori, vedi Figura 36), mentre per il Ru(ac)CeVO_x (Figura 36) la temperatura di cross-over, ovvero la temperatura alla quale le rese di CO e metano si equivalgono, è più bassa che negli altri campioni. Infine, si osserva che il campione drogato con bismuto (Figura 36), pur essendo il meno attivo di tutti, è selettivo esclusivamente nei confronti del CO poiché non produce metano.

In Figura 39 si può visualizzare un confronto delle temperature a cui inizia il calo della produzione di CH₄ a favore del CO e della temperatura a cui si ha il cross-over per ogni catalizzatore. I valori risultano mediamente paragonabili a parte il Ru(ac)CeSiO₂ nel primo caso e il già citato Ru(ac)CeVO_x nel secondo caso.

Tabella 18: Valutazione dei catalizzatori rispetto alla produzione di CO a bassa temperatura

Campione	yCO% a bassa T (225°C)
Ru(ac)CeO ₂	3,12%
Ru(ac)CeAlO _x	1,93%
Ru(ac)CeTiO ₂	2,32%
Ru(ac)CeSiO ₂	0,00%
Ru(ac)CeVO _x	0,24%
Ru(ac)CePO _x	0,13%
Ru(ac)CeBiO _x	0,13%

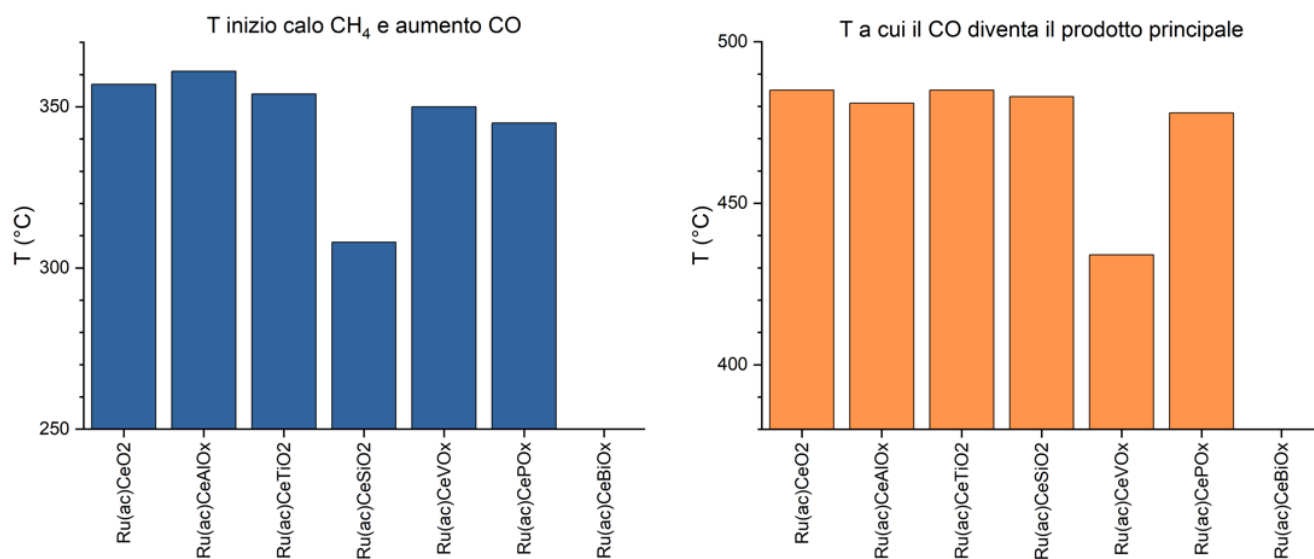


Figura 39: a sinistra le temperature a cui ogni catalizzatore inizia a ridurre la produzione di CH₄ a favore del CO; a destra la temperatura a cui il CO diventa il prodotto della reazione (cross-over)

Queste osservazioni evidenziano che non tutti i campioni paiono seguire esclusivamente i limiti termodinamici delle reazioni di idrogenazione della CO₂, pertanto sarebbe opportuno, in aggiunta a considerazioni di tipo termodinamico, fare anche delle valutazioni cinetiche che tengano conto dell'affinità dei singoli catalizzatori per il CO, cui segue la possibilità che il CO venga rilasciato rapidamente e non abbia il tempo di reagire per essere idrogenato. Per indagare questa ipotesi, in un futuro lavoro si potrebbero eseguire dei test catalitici a partire da CO per vedere se è effettivamente un intermedio della metanazione della CO₂ e per valutarne la sua affinità con i singoli catalizzatori.

Per quanto riguarda l'attività catalitica tutti i campioni iniziano la metanazione ad una temperatura compresa fra i 170°C e i 230°C. In Tabella 19 sono riportate le temperature a cui viene raggiunta una conversione di CH₄ del 2%, considerata come inizio del processo di metanazione. Sotto questo punto di vista Ru(ac)CeVOx, Ru(ac)CeSiO₂ e Ru(ac)CePOx sono i materiali più attivi perché iniziano a produrre CH₄ a temperature più basse rispetto agli altri. Si nota anche che, tranne nel caso del bismuto, il doping comporta in tutti i casi un abbassamento della temperatura di inizio reazione.

Tabella 19: Temperatura a cui viene raggiunto il 2% di conversione di CH₄

Campione	Temperatura per raggiungere yCH₄ ≥ 2%
Ru(ac)CeO ₂	227 °C
Ru(ac)CeAlOx	226 °C
Ru(ac)CeSiO ₂	185 °C
Ru(ac)CePOx	187 °C
Ru(ac)CeTiO ₂	202 °C
Ru(ac)CeVOx	174 °C
Ru(ac)CeBiOx	330°C

Sovrapponendo i grafici di conversione di metano (Figura 40) si può fare una valutazione dell'andamento seguito dai catalizzatori durante le reazioni. Guardando la prima parte a temperature comprese fra i 200°C e i 250°C si può capire quali catalizzatori inizino a reagire prima e con buona conversione a temperature basse. Ru(ac)CeVOx, Ru(ac)CeSiO₂ e Ru(ac)CePOx appaiono ampiamente più performanti a basse temperature. Salendo di temperatura, fra i 300°C e i 350 °C, vengono raggiunti i massimi valori di yCH₄ e dal grafico si capisce chiaramente che Ru(ac)CeSiO₂ raggiunge il massimo ad una temperatura inferiore rispetto agli altri e poi inizia a calare di rendimento.

Ru(ac)CeVOx, malgrado una partenza promettente, non raggiunge elevate rese ad alte temperature e la sua resa massima risulta nettamente inferiore rispetto agli altri campioni.

Ru(ac)CeSiO₂, Ru(ac)CeTiO₂ e Ru(ac)CeO₂ sono i catalizzatori con maggiore yCH₄ raggiunta. Per temperature inferiori ai 300°C i campioni dopati con Al, P, Si e Ti hanno yCH₄ maggiori rispetto al supporto non drogato.

È importante considerare anche la resa di CO, non solo quella di CH₄, perché questo è un prodotto indesiderato che si cerca di limitare. In Tabella 20 sono riportati i valori calcolati di yCH₄ e yCO ad

una temperatura di 230°C, considerata bassa per questo esperimento. Come si vede i campioni più attivi nella produzione di metano sono anche i meno attivi verso la produzione di monossido di carbonio, ad indicare una buona selettività.

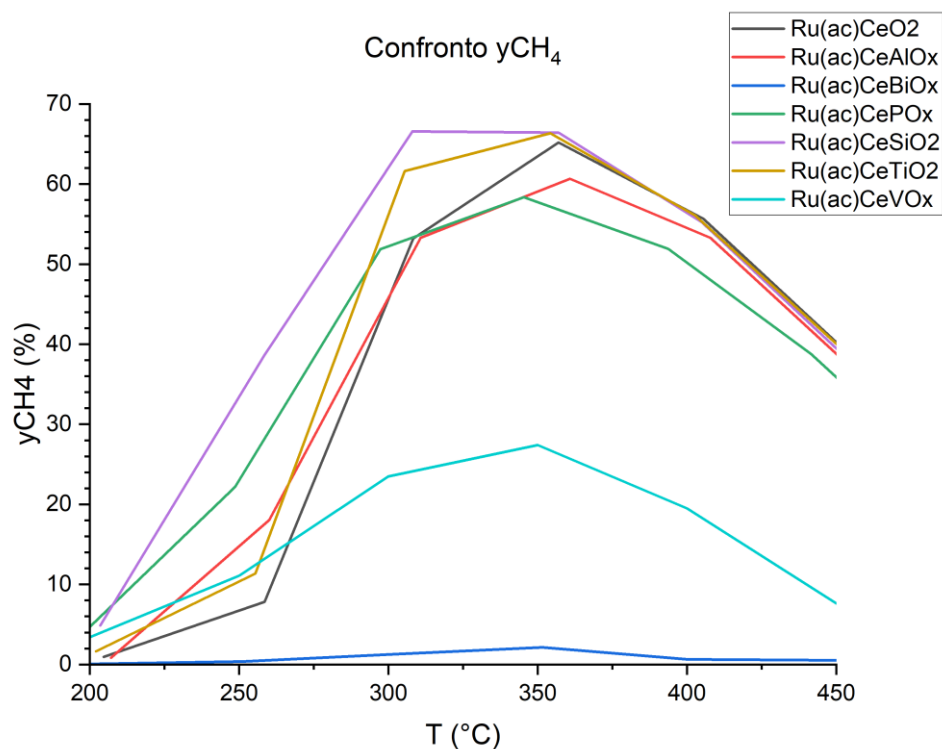


Figura 40: Confronto delle conversioni di metano

Tabella 20: y_{CH_4} e y_{CO_2} per $T=230^\circ C$

Campione	y_{CH_4} a 230°C	y_{CO} a 230°C
Ru(ac)CeO ₂	2,38%	3,69%
Ru(ac)CeAlOx	2,46%	3,28%
Ru(ac)CeSiO ₂	12,30%	0,00%
Ru(ac)CePOx	9,82%	0,08%
Ru(ac)CeTiO ₂	3,25%	4,07%
Ru(ac)CeVOx	7,38%	0,25%
Ru(ac)CeBiOx	0,24%	0,08%

6. Conclusioni e prospettive future

In questa tesi sono stati affrontati i temi della riduzione dell'inquinamento atmosferico e dell'utilizzo dell'idrogeno prodotto attraverso fonti rinnovabili. Questi trovano un punto di incontro e una possibile soluzione comune nella reazione di metanazione che, se adeguatamente gestita e sviluppata può portare alla sintesi di metano 'green' facente parte della categoria degli e-fuels.

Una metodologia di sintesi ecologica ed economica, quale la macinazione a secco, è stata utilizzata per la deposizione di una fase attiva, costituita da rutenio, su supporti a base di ossido di cerio drogati con diversi elementi.

I campioni ottenuti sono stati caratterizzati a livello strutturale attraverso analisi BET, diffrazione XRD e spettroscopia Raman rivelando che:

- la tipologia di porosità è varia, alcuni campioni hanno tanti pori piccoli e altri pochi pori grandi, in ogni caso il volume dei pori non risulta legato direttamente al diametro degli stessi;
- l'area superficiale e la dimensione delle particelle non sembrano avere un'influenza diretta sulla reattività dei campioni nelle prove catalitiche;
- dal Raman shift dei picchi associati alle vibrazioni Ru-O-Ce, intorno a 970 cm^{-1} , si possono trarre indicazioni riguardo la forza dei legami fra la fase attiva e il supporto importanti ai fini della durata del catalizzatore;
- in seguito alle reazioni non si sono formati difetti e non sono state introdotte impurità, quindi la struttura rimane stabile.

Dopo la caratterizzazione si è passati alle prove catalitiche di metanazione. I risultati sono stati utili per valutare le considerazioni teorizzate in seguito alla caratterizzazione e per studiare le performance dei catalizzatori con diversi droganti acidi. A parte il fatto che il campione drogato con bismuto non produce metano e risulta quindi selettivo unicamente nei confronti del CO, si è osservato anche che la tipologia di pori non sembra avere un effetto sulle proprietà reattive, infatti i due materiali più attivi hanno pori con caratteristiche opposte. Inoltre, le dimensioni delle particelle di fase attiva non rispettano l'effetto atteso in relazione alla reattività, indicando chiaramente che sono altri i parametri coinvolti principalmente nell'attività catalitica. Per la loro identificazione, in prospettiva futura, si possono ipotizzare ad esempio test di riduzione in temperatura programmata per determinare le proprietà redox.

Commentando i singoli catalizzatori si può riassumere che:

- **Ru(ac)CeO₂** inizia la conversione alla temperatura più alta di tutti ed ha la conversione a 230°C più bassa. Si osserva inoltre che a bassa temperatura produce più CO di tutti. Di positivo ha una buona durata della conversione in quanto il CO inizia a formarsi alla temperatura più alta di tutti.
Non va trascurato il fatto che, nonostante sia meno attivo a bassa temperatura, prima dei 350°C raggiunge conversioni paragonabili ai migliori campioni analizzati.
- **Ru(ac)CeAlO_x** è selettivo per il metano in un ampio intervallo in quanto il CO inizia a formarsi a una delle temperature più alte.
- **Ru(ac)CeTiO₂** a bassa temperatura presenta bassa resa di CH₄ ma poi entro i 350°C è in grado di raggiungere una delle massime concentrazioni di CH₄ osservate.
- **Ru(ac)CeSiO₂** è uno dei materiali più attivi inoltre a temperature basse non forma CO, però inizia a formarlo alla temperatura minore di tutti.
- **Ru(ac)CeVO_x** ha particelle di fase attiva piccole, quindi ci si aspetta un'alta reattività, in realtà però la concentrazione di CH₄ a 230°C non risulta molto elevata, richiede la più alta temperatura per iniziare la riduzione e, malgrado una partenza promettente, converte decisamente meno rispetto agli altri. Il CO diventa prevalente rispetto al CH₄ alla temperatura minore di tutti.
- **Ru(ac)CePO_x** è uno dei materiali più attivi a bassa temperatura però perde performance con l'aumento di temperatura. A T basse forma poco CO rispetto agli altri.
- **Ru(ac)CeBiO_x** è un catalizzatore poco attivo in generale, ma a differenza di tutti gli altri risulta selettivo esclusivamente verso la formazione di CO, che inizia a temperature relativamente basse rendendolo un materiale potenzialmente molto interessante per la reazione di reverse water gas shift.

In conclusione si può affermare che la conversione di CO₂ non risulta direttamente legata a nessuno dei parametri caratterizzanti studiati. Ru(ac)CeSiO₂ e Ru(ac)CePO_x sono i materiali migliori fra quelli testati perché entrambi consentono di produrre metano a temperature basse con una buona yCH₄. A 230°C entrambi producono pochissimo CO. Per il primo il range ottimale di temperatura di lavoro è fra i 205°C e i 300°C, mentre per il secondo è fra i 205°C e i 345°C. In entrambi i casi le temperature non sono troppo alte e ne consentirebbero un utilizzo a livello commerciale.

Questo studio mette in evidenza il potenziale di alcuni droganti acidi che, seppur presenti in piccole quantità in massa, sono in grado di modificare significativamente la reattività del CeO_2 puro nei confronti della reazione di metanazione della CO_2 aprendo interessanti prospettive di ricerca.

7. Bibliografia

- (1) *Global climate summary for July 2023* | NOAA Climate.gov. <http://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/global-climate-summary-july-2023> (accessed 2023-08-16).
- (2) *Cambiamenti climatici*. <https://sinacloud.isprambiente.it/portal/apps/storymaps/stories/29f40020d1034fc886ad69060bcda185> (accessed 2023-08-15).
- (3) *Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide* | NOAA Climate.gov. <http://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (accessed 2023-08-12).
- (4) Das, D.; Agarwal, T.; Biswal, A. K. A Review on Different Methods of CO₂ Capture, Separation and Utilization. *Braz. J. Chem. Eng.* **2023**. <https://doi.org/10.1007/s43153-023-00378-z>.
- (5) Jansen, D.; Gazzani, M.; Manzolini, G.; Dijk, E. V.; Carbo, M. Pre-Combustion CO₂ Capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 167–187. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>.
- (6) Chao, C.; Deng, Y.; Dewil, R.; Baeyens, J.; Fan, X. Post-Combustion Carbon Capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *138*, 110490. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110490>.
- (7) Li, X.; Peng, Z.; Pei, Y.; Ajmal, T.; Rana, K.; Aitouche, A.; Mobasheri, R. Oxy-fuel Combustion for Carbon Capture and Storage in Internal Combustion Engines – A Review. *Intl J of Energy Research* **2022**, *46* (2), 505–522. <https://doi.org/10.1002/er.7199>.
- (8) Chiu, P.-C.; Ku, Y. Chemical Looping Process - A Novel Technology for Inherent CO₂ Capture. *Aerosol Air Qual. Res.* **2012**, *12* (6), 1421–1432. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.08.0215>.
- (9) Heddle, G.; Herzog, H.; Klett, M. The Economics of CO₂ Storage.
- (10) Cao, C.; Liu, H.; Hou, Z.; Mehmood, F.; Liao, J.; Feng, W. A Review of CO₂ Storage in View of Safety and Cost-Effectiveness. *Energies* **2020**, *13* (3), 600. <https://doi.org/10.3390/en13030600>.
- (11) Koysoumpa, E. I.; Bergins, C.; Kakaras, E. The CO₂ Economy: Review of CO₂ Capture and Reuse Technologies. *The Journal of Supercritical Fluids* **2018**, *132*, 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029>.
- (12) Zhou, L. Progress and Problems in Hydrogen Storage Methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2005**, *9* (4), 395–408. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.005>.
- (13) Züttel, A. Hydrogen Storage Methods. *Naturwissenschaften* **2004**, *91* (4), 157–172. <https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x>.
- (14) Reiter, G.; Lindorfer, J. Evaluating CO₂ Sources for Power-to-Gas Applications – A Case Study for Austria. *Journal of CO₂ Utilization* **2015**, *10*, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.03.003>.
- (15) Mbatha, S.; Everson, R. C.; Musyoka, N. M.; Langmi, H. W.; Lanzini, A.; Brilman, W. Power-to-Methanol Process: A Review of Electrolysis, Methanol Catalysts, Kinetics, Reactor Designs and Modelling, Process Integration, Optimisation, and Techno-Economics. *Sustainable Energy Fuels* **2021**, *5* (14), 3490–3569. <https://doi.org/10.1039/D1SE00635E>.
- (16) Koysoumpa, E. I.; Bergins, C.; Buddenberg, T.; Wu, S.; Sigurbjörnsson, Ó.; Tran, K. C.; Kakaras, E. The Challenge of Energy Storage in Europe: Focus on Power to Fuel. *Journal of Energy Resources Technology* **2016**, *138* (4), 042002. <https://doi.org/10.1115/1.4032544>.

- (17) Adnan, M. A.; Kibria, M. G. Comparative Techno-Economic and Life-Cycle Assessment of Power-to-Methanol Synthesis Pathways. *Applied Energy* **2020**, *278*, 115614. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115614>.
- (18) Zheng, Y.; Zhang, W.; Li, Y.; Chen, J.; Yu, B.; Wang, J.; Zhang, L.; Zhang, J. Energy Related CO₂ Conversion and Utilization: Advanced Materials/Nanomaterials, Reaction Mechanisms and Technologies. *Nano Energy* **2017**, *40*, 512–539. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.049>.
- (19) Boaro, M.; Colussi, S.; Trovarelli, A. Ceria-Based Materials in Hydrogenation and Reforming Reactions for CO₂ Valorization. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 28. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00028>.
- (20) Graciani, J.; Mudiyansele, K.; Xu, F.; Baber, A. E.; Evans, J.; Senanayake, S. D.; Stacchiola, D. J.; Liu, P.; Hrbek, J.; Sanz, J. F.; Rodriguez, J. A. Highly Active Copper-Ceria and Copper-Ceria-Titania Catalysts for Methanol Synthesis from CO₂. *Science* **2014**, *345* (6196), 546–550. <https://doi.org/10.1126/science.1253057>.
- (21) Tsubaki, N.; Fujimoto, K. Promotional SMSI Effect on Supported Palladium Catalysts for Methanol Synthesis.
- (22) Kovacevic, M.; Mojet, B. L.; Van Ommen, J. G.; Lefferts, L. Effects of Morphology of Cerium Oxide Catalysts for Reverse Water Gas Shift Reaction. *Catal Lett* **2016**, *146* (4), 770–777. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1697-6>.
- (23) Liu, Y.; Li, Z.; Xu, H.; Han, Y. Reverse Water–Gas Shift Reaction over Ceria Nanocube Synthesized by Hydrothermal Method. *Catalysis Communications* **2016**, *76*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.12.011>.
- (24) Lin, F.; Delmelle, R.; Vinodkumar, T.; Reddy, B. M.; Wokaun, A.; Alxneit, I. Correlation between the Structural Characteristics, Oxygen Storage Capacities and Catalytic Activities of Dual-Phase Zn-Modified Ceria Nanocrystals. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (7), 3556–3567. <https://doi.org/10.1039/C5CY00351B>.
- (25) Pan, Y.; Mei, D.; Liu, C.; Ge, Q. Hydrogen Adsorption on Ga₂O₃ Surface: A Combined Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (20), 10140–10146. <https://doi.org/10.1021/jp2014226>.
- (26) Wang, W.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Yan, J.; Ge, Q.; Liu, C. Reverse Water Gas Shift over In₂O₃–CeO₂ Catalysts. *Catalysis Today* **2016**, *259*, 402–408. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.032>.
- (27) Goguet, A.; Meunier, F. C.; Tibiletti, D.; Breen, J. P.; Burch, R. Spectrokinetic Investigation of Reverse Water-Gas-Shift Reaction Intermediates over a Pt/CeO₂ Catalyst. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (52), 20240–20246. <https://doi.org/10.1021/jp047242w>.
- (28) Lin, L.; Yao, S.; Liu, Z.; Zhang, F.; Li, N.; Vovchok, D.; Martínez-Arias, A.; Castañeda, R.; Lin, J.; Senanayake, S. D.; Su, D.; Ma, D.; Rodriguez, J. A. In Situ Characterization of Cu/CeO₂ Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation: Morphological Effects of Nanostructured Ceria on the Catalytic Activity. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (24), 12934–12943. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03596>.
- (29) Jacobs, G.; Davis, B. H. Reverse Water-Gas Shift Reaction: Steady State Isotope Switching Study of the Reverse Water-Gas Shift Reaction Using in Situ DRIFTS and a Pt/Ceria Catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *284* (1–2), 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.013>.
- (30) Dorner, R. W.; Hardy, D. R.; Williams, F. W.; Willauer, H. D. C₂–C₅+ Olefin Production from CO₂ Hydrogenation Using Ceria Modified Fe/Mn/K Catalysts. *Catalysis Communications* **2011**, *15* (1), 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.08.017>.

- (31) Torrente-Murciano, L.; Chapman, R. S. L.; Narvaez-Dinamarca, A.; Mattia, D.; Jones, M. D. Effect of Nanostructured Ceria as Support for the Iron Catalysed Hydrogenation of CO₂ into Hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (23), 15496–15500. <https://doi.org/10.1039/C5CP07788E>.
- (32) Frontera, P.; Macario, A.; Ferraro, M.; Antonucci, P. Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review. *Catalysts* **2017**, *7* (12), 59. <https://doi.org/10.3390/catal7020059>.
- (33) Ghaib, K.; Nitz, K.; Ben-Fares, F.-Z. Chemical Methanation of CO₂: A Review. *ChemBioEng Reviews* **2016**, *3* (6), 266–275. <https://doi.org/10.1002/cben.201600022>.
- (34) Xu, X.; Liu, L.; Tong, Y.; Fang, X.; Xu, J.; Jiang, D.; Wang, X. Facile Cr³⁺-Doping Strategy Dramatically Promoting Ru/CeO₂ for Low-Temperature CO₂ Methanation: Unraveling the Roles of Surface Oxygen Vacancies and Hydroxyl Groups. *ACS Catal.* **2021**, *11* (9), 5762–5775. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05468>.
- (35) Sakpal, T.; Lefferts, L. Structure-Dependent Activity of CeO₂ Supported Ru Catalysts for CO₂ Methanation. *Journal of Catalysis* **2018**, *367*, 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.08.027>.
- (36) Trovarelli, A.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G. CO and CO₂ Hydrogenation under Transient Conditions over Rh–CeO₂: Novel Positive Effects of Metal–Support Interaction on Catalytic Activity and Selectivity. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, No. 7, 472–473. <https://doi.org/10.1039/C39910000472>.
- (37) Leitenburg, C. D.; Trovarelli, A.; Kašpar, J. A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals. *Journal of Catalysis* **1997**, *166* (1), 98–107. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1498>.
- (38) Wang, C.; Sun, H.; Liu, X.; Jin, X.; Feng, Y.; Shi, H.; Wang, D.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Yan, Z. Low-Temperature CO₂ Methanation over Ru/CeO₂: Investigation into Ru Loadings. *Fuel* **2023**, *345*, 128238. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128238>.
- (39) Xiong, M.; Gao, Z.; Qin, Y. Spillover in Heterogeneous Catalysis: New Insights and Opportunities. *ACS Catal.* **2021**, *11* (5), 3159–3172. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05567>.
- (40) Prasad, R.; Rattan, G. Preparation Methods and Applications of CuO–CeO₂ Catalysts: A Short Review. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **2011**, *5* (1), 7–30. <https://doi.org/10.9767/bcrec.5.1.774.7-30>.
- (41) Okal, J.; Zawadzki, M.; Kraszkiewicz, P.; Adamska, K. Ru/CeO₂ Catalysts for Combustion of Mixture of Light Hydrocarbons: Effect of Preparation Method and Metal Salt Precursors. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *549*, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.036>.
- (42) Zhou, R.; Ren, Y.; Lu, Q.; Mahinpey, N. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Ru/CeO₂ Catalyst for Efficient and Stable Low-Temperature Dry Reforming of Methane. *Fuel* **2023**, *346*, 128366. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128366>.
- (43) Danielis, M.; Colussi, S.; De Leitenburg, C.; Soler, L.; Llorca, J.; Trovarelli, A. The Effect of Milling Parameters on the Mechanochemical Synthesis of Pd–CeO₂ Methane Oxidation Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9* (16), 4232–4238. <https://doi.org/10.1039/C9CY01098J>.
- (44) Amrute, A. P.; De Bellis, J.; Felderhoff, M.; Schüth, F. Mechanochemical Synthesis of Catalytic Materials. *Chemistry A European J* **2021**, *27* (23), 6819–6847. <https://doi.org/10.1002/chem.202004583>.
- (45) Pagola, S. Outstanding Advantages, Current Drawbacks, and Significant Recent Developments in Mechanochemistry: A Perspective View. *Crystals* **2023**, *13* (1), 124. <https://doi.org/10.3390/cryst13010124>.
- (46) Tsuzuki, T.; McCormick, P. G. Mechanochemical Synthesis of Nanoparticles. **2003**.

- (47) Danielis, M.; Colussi, S.; De Leitenburg, C.; Trovarelli, A. The Role of Palladium Salt Precursors in Pd-PdO/CeO₂ Catalysts Prepared by Dry Milling for Methane Oxidation. *Catalysis Communications* **2020**, *135*, 105899. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105899>.
- (48) Bardestani, R.; Patience, G. S.; Kaliaguine, S. Experimental Methods in Chemical Engineering: Specific Surface Area and Pore Size Distribution Measurements—BET, BJH, and DFT. *Can J Chem Eng* **2019**, *97* (11), 2781–2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>.