



Ricerca di Sistema elettrico

## Sintesi e sperimentazione di materiali innovativi per il trattamento e conversione del syngas per la produzione di SNG

*M.G. Cutrufello, I. Ferino, R. Monaci,  
E. Rombi, C. Cannas, A. Musinu*



SINTESI E SPERIMENTAZIONE DI MATERIALI INNOVATIVI PER IL TRATTAMENTO E CONVERSIONE DEL SYNGAS PER LA PRODUZIONE DI SNG

M.G. Cutrufello, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, C. Cannas, A. Musinu (Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: B.2 – Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la cattura della CO<sub>2</sub> in pre-combustione

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Sintesi e sperimentazione di materiali innovativi per il trattamento del syngas per la produzione di SNG*"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico Università di Cagliari: Prof. Italo Ferino

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	5
2.1 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI .....	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE .....	6
2.3 RISULTATI CATALITICI .....	10
3 CONCLUSIONI.....	12
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	13
5 CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA.....	15

## Sommario

Due sistemi di ossidi nanostrutturati, il primo costituito da  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro e da campioni  $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$ , ed il secondo costituito da campioni  $\text{NiO-Me}_x\text{O}_y$  (con  $\text{Me} = \text{Ce, Co, La}$ ), sono stati sintetizzati mediante una procedura non convenzionale, denominata “hard template”, utilizzando come template “hard” la silice mesostrutturata SBA-15. I campioni sono stati caratterizzati mediante adsorbimento fisico di  $\text{N}_2$ , XRD, TEM e  $\text{H}_2$ -TPR. Sono risultati essere materiali mesoporosi nanostrutturati, repliche negative della silice utilizzata come template, ed hanno mostrato di possedere valori di area superficiale apprezzabilmente superiori a quelli di materiali analoghi ottenuti mediante procedure di sintesi convenzionali. La loro attività catalitica è stata testata nella reazione di idrogenazione del CO a  $\text{CH}_4$ , condotta a pressione atmosferica e alla temperatura di 300 °C con un rapporto molare  $\text{H}_2/\text{CO} = 1.8$ . I risultati catalitici hanno messo in evidenza le ottime prestazioni dei tre campioni NiCe con diverso rapporto molare Ni/Me, che hanno mostrato una conversione del CO > 99 %mol per tutta la durata della prova, con rapporti  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 \geq 3$  mol/mol. Il  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ha mostrato valori di conversione e stabilità paragonabili a quelle dei campioni  $\text{NiO-Me}_x\text{O}_y$ , ma un valore del rapporto  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  apprezzabilmente più basso (< 2). L'introduzione del Cu nella struttura del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ha influenzato negativamente l'attività catalitica; sui campioni della serie  $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$  si è infatti osservato un marcato fenomeno di disattivazione, probabilmente dovuto alla formazione di residui carboniosi superficiali.

## 1 Introduzione

Il gas naturale è considerato una promettente fonte energetica per la sua natura pulita. In particolare il gas naturale sintetico (SNG), con l'aumento della domanda di gas naturale, ha attirato una notevole attenzione sia da parte dell'industria che del mondo accademico.

La produzione di metano dal syngas ( $H_2$  e  $CO$ ) è un processo ben noto, ma lo sviluppo di un catalizzatore efficiente per la reazione di metanazione (produzione di metano da idrogeno e monossido di carbonio) riveste una notevole importanza [1].

Negli ultimi tempi sono stati fatti molti sforzi per sviluppare un catalizzatore efficiente per la reazione di metanazione. I requisiti più importanti sono alta attività a bassa temperatura (circa  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) e alta stabilità ad alta temperatura (circa  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) [2].

I catalizzatori a base di rutenio sono risultati essere i più attivi nella reazione di metanazione, ma le risorse limitate e il costo elevato di questo metallo ne impediscono la commercializzazione su larga scala [3].

Sebbene un gran numero di catalizzatori siano stati investigati nella reazione di metanazione, i catalizzatori a base di nichel-allumina sono ancora oggi i più impiegati data la loro elevata attività catalitica, alta selettività verso il metano e prezzo relativamente basso. Tuttavia è noto che i convenzionali catalizzatori a base di nichel si disattivano velocemente a causa del fenomeno della sinterizzazione causato dalla elevata esotermicità della reazione di metanazione [4-6]. Per cercare di superare questo inconveniente sono stati provati vari sistemi a base di nichel-allumina con l'aggiunta di piccole quantità di un secondo metallo come Fe, Co, Ce, La e Cu [7-9].

Nell'ambito di questo progetto sono stati sintetizzati con il metodo "hard template", una tecnica non convenzionale, nuovi materiali nanostrutturati costituiti da ossidi metallici a base di rame, cobalto, nichel, lantanio e cerio, utilizzando come template "hard" la silice mesostrutturata SBA-15. Tali materiali sono stati caratterizzati mediante adsorbimento fisico di  $N_2$ , diffrazione di raggi X (XRD), microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e riduzione a temperatura programmata con idrogeno ( $H_2$ -TPR); sono stati inoltre testati nella reazione di idrogenazione del  $CO$  a  $CH_4$ , condotta a pressione atmosferica in un reattore continuo a letto fisso, alla temperatura di  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , con un rapporto molare  $H_2/CO = 1.8$ .

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Preparazione dei catalizzatori

I campioni sono stati sintetizzati mediante il metodo Hard Template (HT), che consente di ottenere, mediante un meccanismo di "direct-nanocasting", una replica negativa relativamente precisa dell'agente template che viene utilizzato [10-13]. Tale procedura per l'ottenimento di materiali non silicei nanostrutturati coinvolge tre stadi principali, come esemplificato nello schema di Figura 1: i), sintesi del template; ii), step di riempimento del sistema poroso con i precursori degli ossidi desiderati, che include anche la conversione del precursore a solido; e iii), rimozione del template. Il materiale ottenuto presenta aree specifiche elevate ed una struttura mesoporosa ordinata, generalmente non conseguibili con le procedure di preparazione convenzionali. La procedura di sintesi HT ha dimostrato di essere un metodo generale ed efficace per sintetizzare vari ossidi metallici mesoporosi cristallini quali  $Cr_2O_7$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_xO_y$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_2$ ,  $CeO_2$  e  $In_2O_3$ .

Nell'ambito di questo progetto, sono stati preparati, con il metodo HT, due sistemi di ossidi, utilizzando la silice mesostrutturata SBA-15 come template: il primo comprende il  $Co_3O_4$  puro e tre campioni  $CuO-Co_3O_4$  con contenuti di rame crescenti; il secondo comprende i campioni  $NiO-Me_xO_y$ , con  $Me = Ce, Co, La$ ; nel caso del sistema  $NiO-CeO_2$ , sono stati preparati tre campioni con diverso rapporto molare  $Ni:Me$ . Relativamente

al primo sistema, i catalizzatori preparati sono stati denominati CuCo-9, CuCo-13 e CuCo-17, in cui il numero indica il rapporto atomico Cu/(Cu+Co) (%), determinato mediante ICP. I catalizzatori della serie NiO-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, sono stati invece denominati NiCe(0.42), NiCe(0.83), NiCe(1.02), NiCo(1.93) e NiLa(2.33), dove il numero tra parentesi indica il rapporto molare Ni:Me, determinato mediante ICP.



**Figura 1. Rappresentazione schematica della procedura di sintesi HT.**

## 2.2 Caratterizzazione

Le caratteristiche di tessitura dei campioni sono state determinate mediante adsorbimento fisico di N<sub>2</sub> a -196 °C. I risultati sono riassunti nella Tabella 1 e mostrati rispettivamente nelle Figure 2 e 3 per CuCo-17 e NiCe(1.02), scelti come campioni rappresentativi dei due sistemi preparati. Il Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ed i campioni della serie CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mostrano tutti un isoterma di tipo IV, indicativa della presenza di mesopori. I valori di area superficiale, S<sub>BET</sub>, calcolati mediante l'equazione BET, sono dell'ordine dei 90 m<sup>2</sup>/g (Tabella 1), circa un ordine di grandezza più elevati di quelli (< 10 m<sup>2</sup>/g) riportati in letteratura per campioni simili preparati con metodi convenzionali [14]. Le curve di distribuzione delle dimensioni dei pori, ottenute applicando il metodo BJH al ramo di desorbimento, appaiono piuttosto strette ed il valore del massimo, compreso tra 3.4 e 3.8 nm, è consistente con lo spessore delle pareti dell'SBA-15, suggerendo che questi materiali sono delle repliche in negativo della silice utilizzata come template. Tale risultato è confermato dalle micrografie TEM dei campioni Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CuCo-17 (Figura 4), che mostrano chiaramente la morfologia "rod-like" ordinata di tali campioni, dove i canali sono le repliche vuote delle pareti dell'SBA-15. Anche i catalizzatori della serie NiO-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> presentano isoterme di adsorbimento fisico di N<sub>2</sub> di tipo IV, indicative di materiali mesoporosi, ma con forme più irregolari del ciclo di isteresi. A differenza del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e dei campioni CuCo-x, le curve di distribuzione delle dimensioni dei pori appaiono irregolari e slargate, suggerendo che per i catalizzatori di questa serie possa essersi verificato un parziale collasso della struttura durante il processo di lisciviazione del template. Sono in corso le analisi TEM al fine di verificare tale ipotesi. Particolarmente interessanti sono i valori di area superficiale dei sistemi NiCe, compresi tra 142 e 176 m<sup>2</sup>/g (Tabella 1), circa doppi rispetto a quelli riportati in [15] per campioni a base di Ni depositato su ceria-zirconia mediante tecniche convenzionali e confrontabili con quelli riportati in [2,16] per sistemi Ni-allumina. I valori di S<sub>BET</sub> per i catalizzatori NiCo(1.93) e NiLa(2.33), pur essendo inferiori a quelli di NiCe, sono comunque elevati.

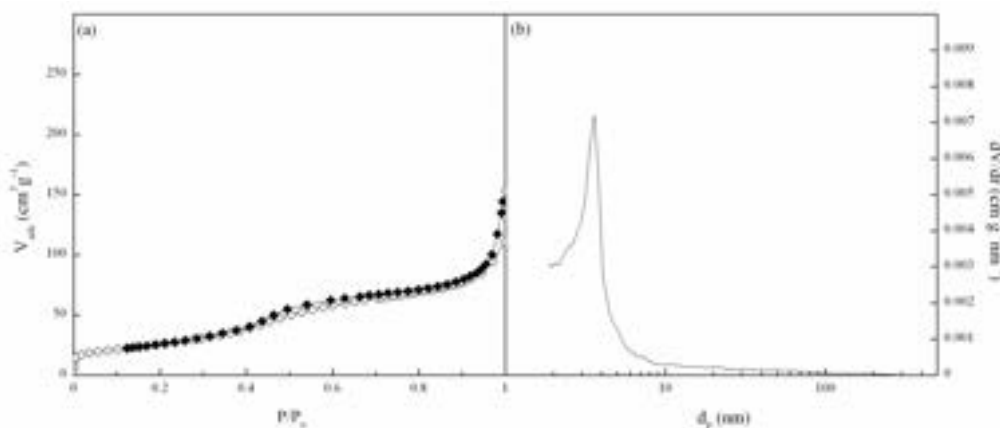


Figura 2. Isotherma di adsorbimento/desorbimento fisico di N<sub>2</sub> (a) e curva di distribuzione delle dimensioni dei pori (b) per il catalizzatore CuCo-17.

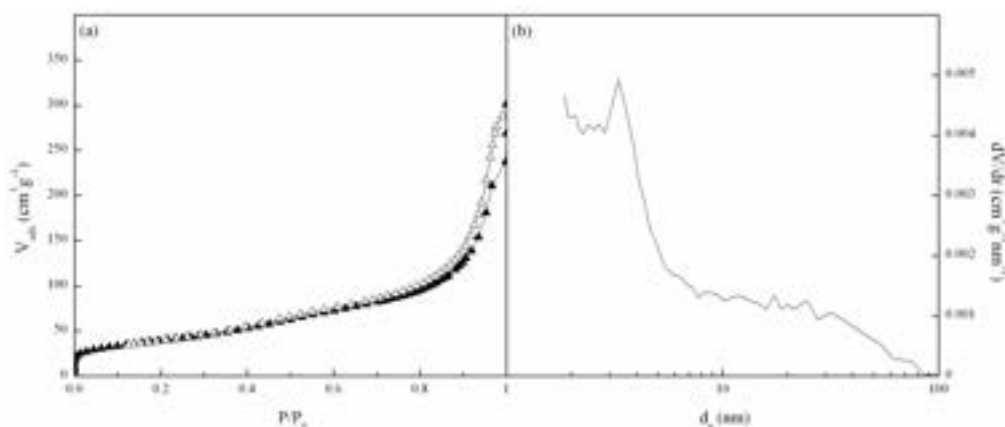


Figura 3. Isotherma di adsorbimento/desorbimento fisico di N<sub>2</sub> (a) e curva di distribuzione delle dimensioni dei pori (b) per il catalizzatore NiCe(1.02).

**Tabella 1. Proprietà di tessitura dei catalizzatori sintetizzati.**

Campioni	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	93	0.17	3.7
CuCo-9	89	0.18	3.4
CuCo-13	92	0.14	3.8
CuCo-17	94	0.17	3.6
NiCe(0.42)	176	0.41	-
NiCe(0.83)	149	0.45	-
NiCe(1.02)	142	0.33	-
NiCo(1.93)	102	0.46	-
NiLa(2.33)	52	0.17	-

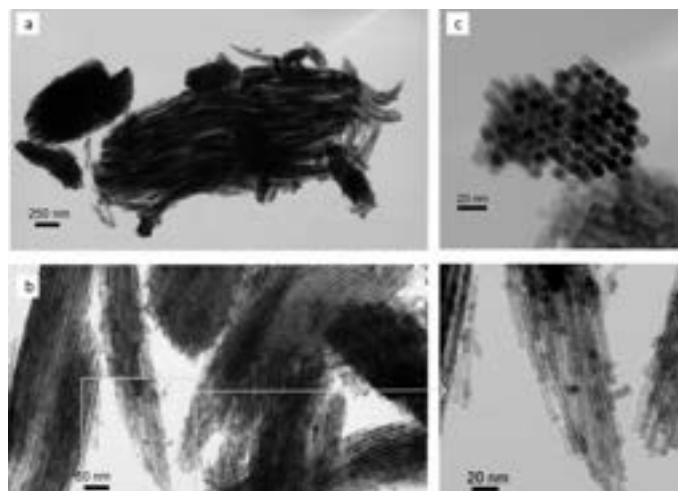


Figura 4. Immagini TEM dei catalizzatori  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (a) e  $\text{CuCo-17}$  (b,c).

Le caratteristiche strutturali dei catalizzatori preparati sono state determinate mediante analisi XRD. Nei pattern di diffrazione del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e degli ossidi misti  $\text{CuCo-x}$ , presentati in Figura 5, sono presenti i picchi corrispondenti alla fase cubica a facce centrate dello spinello  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . L'assenza di riflessi attribuibili al  $\text{CuO}$  o ad altre fasi contenenti rame nei campioni  $\text{CuCo-x}$  sembra suggerire che tutto il  $\text{Cu}$  sia inserito nella struttura dello spinello.

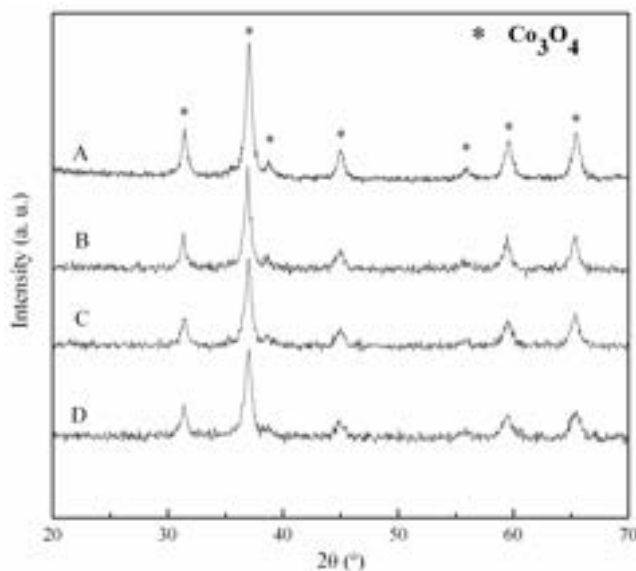
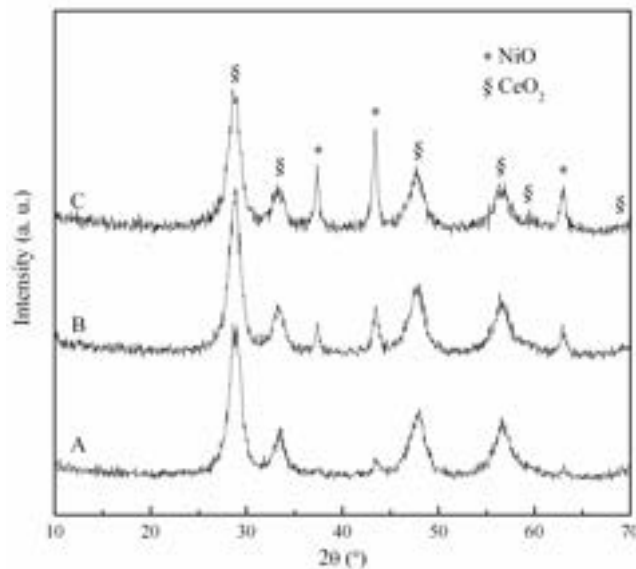


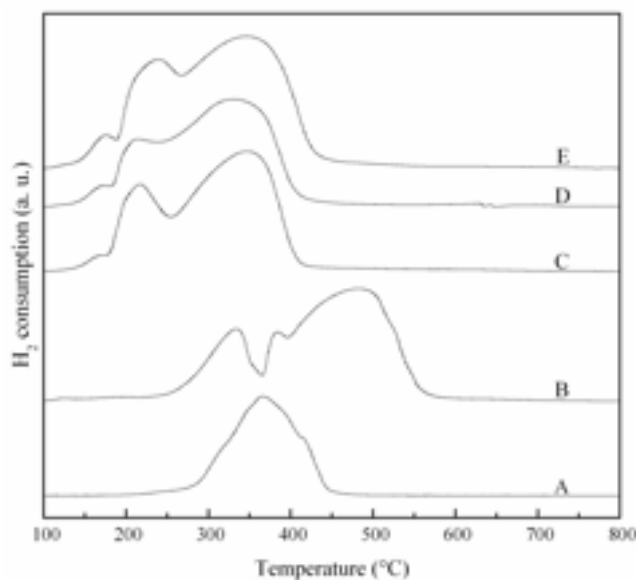
Figura 5. Pattern XRD dei catalizzatori  $\text{CuCo-x}$ : (A),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; (B),  $\text{CuCo-9}$ ; (C),  $\text{CuCo-13}$ , (D),  $\text{CuCo-17}$ .

I risultati delle analisi XRD per i catalizzatori  $\text{NiCe}$  sono riportati in Figura 6. Come atteso, nei diffrattogrammi di tutti i campioni, sono presenti i contributi delle fasi  $\text{NiO}$  e  $\text{CeO}_2$ . Le analisi XRD per i sistemi  $\text{NiCo}$  ed  $\text{NiLa}$  sono in fase di esecuzione.



**Figura 6. Pattern XRD dei catalizzatori NiO-CeO<sub>2</sub>: (A), NiCe(0.42); (B), NiCe(0.83); (C), NiCe(1.02).**

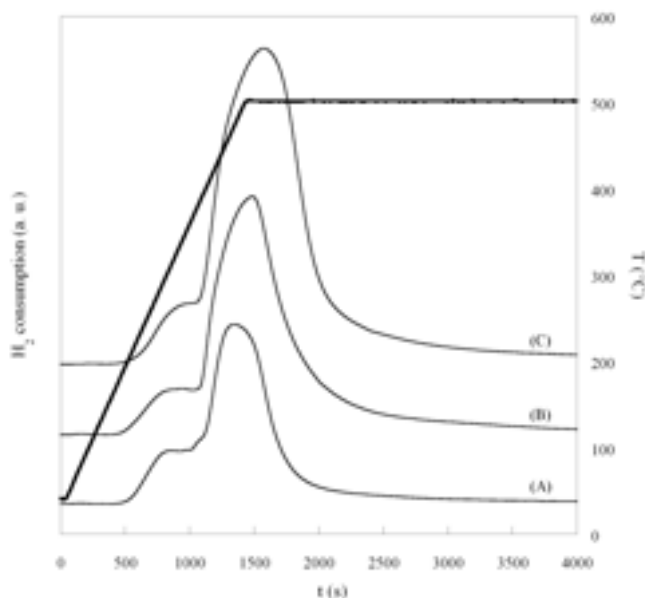
La riducibilità superficiale di tutti i campioni è stata studiata mediante TPR con H<sub>2</sub>. I profili di riduzione ottenuti per i sistemi a base di cobalto e di nichel sono riportati rispettivamente nelle Figure 7 e 8.



**Figura 7. Profili TPR dei catalizzatori CuCo-x: (A), CuO; (B), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (C), CuCo-9; (D), CuCo-13; (E), CuCo-17. Condizioni di analisi: campione, 0.05 g; H<sub>2</sub>(5%vol. in N<sub>2</sub>), 30 mL/min); T<sub>i</sub> = 40 °C, 10 °C/min fino a T<sub>f</sub> = 800 °C, isoterma a T<sub>f</sub> per 1 h.**

Si può notare dalla Figura 7 che il profilo di riduzione del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presenta due regioni di consumo di H<sub>2</sub>: la prima a bassa temperatura, con un picco ben delineato e centrato a 335 °C, attribuibile alla riduzione del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO, e la seconda a temperatura più alta, caratterizzata da un picco piuttosto allargato, il cui

massimo corrisponde a 484 °C, attribuibile alla riduzione del CoO a cobalto metallico. La presenza del rame, nei sistemi CuCo-x determina lo spostamento dei picchi di riduzione a temperature più basse, indicando una più facile riducibilità di tali campioni.



**Figura 8. Profili TPR dei catalizzatori NiO-CeO<sub>2</sub>: (A), NiCe(0.42); (B), NiCe(0.83); (C), NiCe(1.02). Condizioni di analisi: campione, 0.05 g; H<sub>2</sub>(5%vol. in N<sub>2</sub>), 30 mL/min); T<sub>i</sub> = 40 °C, 20 °C/min fino a T<sub>f</sub> = 500 °C, isoterma a T<sub>f</sub> per 1 h.**

I profili TPR riportati in Figura 8 per i tre campioni NiO-CeO<sub>2</sub> mostrano tutti un picco di riduzione nel range di temperatura 475-500 °C ed una spalla alla temperatura di circa 300 °C, quest'ultima attribuita in letteratura alla riduzione di specie ossigeno adsorbite su vacanze O<sup>2-</sup> [17]. Le analisi TPR dei campioni NiLa(2.33) ed NiCo(1.66) sono in corso di svolgimento.

### 2.3 Risultati catalitici

La reazione di metanazione del CO ( $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) è stata condotta a pressione atmosferica in un reattore continuo a letto fisso, collegato in linea con un GC per la determinazione quantitativa della composizione della miscela di reazione. Le condizioni operative utilizzate sono le seguenti: T<sub>R</sub> = 300 °C; ctz: 0.05 g; flusso totale = 55 mL/min; t-o-s = 4 h; composizione miscela di alimentazione (moli %): H<sub>2</sub> = 21.1; CO = 11.7; N<sub>2</sub> = 67.2; GHSV = 66480 mL/h/g<sub>ctz</sub>. Il rapporto molare H<sub>2</sub>/CO = 1.8, inferiore a quello stechiometrico (= 3) è stato scelto per un primo screening dell'attività catalitica in base alla considerazione che nel syngas proveniente dalla gassificazione del carbone tale rapporto è sicuramente inferiore al rapporto stechiometrico. Prima della reazione, i campioni sono stati sottoposti ad un trattamento di riduzione in atmosfera di idrogeno per 1 h, a 300 °C o a 400 °C. Le temperature di riduzione sono state scelte in base ai risultati TPR.

I risultati catalitici per i campioni a base di Co e di Ni sono riassunti rispettivamente nelle Tabelle 2 e 3. Come si può notare dalla Tabella 2, il Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puro mostra una conversione praticamente completa del CO ed una attività che rimane stabile nel range di t-o-s indagato (R<sub>X(6,1)</sub> > 99%). Il contributo della reazione indesiderata di WGS, resa possibile dalla presenza dell'H<sub>2</sub>O prodotta nella reazione di metanazione, è

abbastanza elevato, come evidenziato dal valore del rapporto molare  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  ( $= 1.7$ ). L'introduzione del Cu peggiora le prestazioni del catalizzatore, sia in termini di attività che di stabilità. La presenza di picchi di etano e propano nel cromatogramma sembrano suggerire la formazione di idrocarburi superiori (reazioni tipo Fischer-Tropsch). Il catalizzatore CuCo-17 è stato sottoposto per 24 h ad una estrazione con il Soxhlet, utilizzando diclorometano come solvente, al fine di determinare la natura di idrocarburi superiori eventualmente presenti. L'analisi dell'estratto, eseguita tramite GC-MS, ha evidenziato la presenza di olefine  $\text{C}_4\text{-C}_5$ , confermando un contributo di reazioni tipo Fischer-Tropsch. La procedura di estrazione suddetta verrà applicata a tutti i campioni della serie, per i quali, oltre all'analisi dell'estratto, verranno eseguite le analisi elementari HCNO, allo scopo di confermare la presenza di composti carboniosi pesanti, che potrebbero giustificare la perdita di attività del catalizzatore.

Rispetto ai catalizzatori  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e CuCo-x, il comportamento catalitico dei campioni a base di Ni (Tabella 3) sembra essere decisamente migliore: la conversione è sempre intorno al 99 % ed i catalizzatori sono stabili nel range di t-o-s investigato. Per i catalizzatori NiCe, il rapporto molare  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  è più alto ( $\geq 3$ ) che nel caso dei sistemi a base di ossido di cobalto e sembra dipendere dal contenuto di Ni. Tale rapporto è influenzato negativamente dalla sostituzione del cerio con lantanio ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2.5$ ) e soprattutto con cobalto ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.8$ ). Anche per questa serie è stata osservata, per alcuni campioni, la presenza dell'etano tra i prodotti di reazione. Sul campione NiCe(1.02), la reazione è stata anche condotta utilizzando un rapporto molare  $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ , pari a quello stechiometrico; in questa condizione, il CO è stato completamente consumato per formare unicamente  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  in rapporto 14:1. È interessante notare che per questo campione, che non presenta disattivazione, l'analisi GC-MS del corrispondente estratto non ha evidenziato la presenza di idrocarburi  $\text{C}_4\text{-C}_5$ .

Alla luce dei risultati catalitici ottenuti, che sembrano essere piuttosto promettenti, sono in corso ulteriori prove a diverse temperature di reazione e con diversi rapporti  $\text{H}_2:\text{CO}$  su tutti i catalizzatori preparati. Sui campioni con le migliori prestazioni, sono inoltre previste prove di durata e prove in cui l'alimentazione è costituita da miscele  $\text{CO}/\text{CO}_2$  oppure da  $\text{CO}_2$ .

**Tabella 2. Risultati catalitici per i campioni  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e CuO- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Condizioni operative:  $T_R = 300$  °C; ctz: 0.05 g; flusso totale = 55 mL/min; t-o-s = 4 h; GHSV = 66480 mL/h/g<sub>ctz</sub>; alimentazione (moli %):  $\text{H}_2 = 21.1$ ;  $\text{CO} = 11.7$ ;  $\text{N}_2 = 67.2$ . Pretrattamento in  $\text{H}_2$  (20 ml/min) per 1 h a 300 °C.**

Campione	$X_{\text{CO}}$ (mol%)	$S_{\text{CO}_2}$ (mol%)	$S_{\text{CH}_4}$ (mol%)	$S_{\text{tot}}$ (mol%)	$\text{CH}_4/\text{CO}_2$ (mol/mol)	Altri prodotti	$R_{X(4,1)}^{(a)}$ (%)	$R_{X(6,1)}^{(a)}$ (%)
$\text{Co}_3\text{O}_4^{(b)}$	97.0	34.8	58.6	93.4	1.7	presente picco etano e propano	99.6	99.4
CuCo-9	46.7	36.7	58.3	95.0	1.6	presente picco etano	78.1	71.1
CuCo-13	39.8	31.4	56.2	87.7	1.8	presente picco etano	76.3	69.6
CuCo-17	47.9	31.1	55.1	86.2	1.8	presente picco etano	74.2	62.7

<sup>(a)</sup> Rapporto tra i valori di conversione rispetto alla 1<sup>a</sup> ora di reazione; i numeri tra parentesi indicano le ore di reazione prese in considerazione.

<sup>(b)</sup> Il pretrattamento di riduzione in  $\text{H}_2$  è stato effettuato a 400 °C.

**Tabella 3. Risultati catalitici per i campioni NiO-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Condizioni operative: T<sub>R</sub> = 300 °C; ctz: 0.05 g; flusso totale = 55 mL/min; t-o-s = 4 h; GHSV = 66480 mL/h/g<sub>ctz</sub>; alimentazione (moli %): H<sub>2</sub> = 21.1; CO = 11.7; N<sub>2</sub> = 67.2. Pretrattamento in H<sub>2</sub> (20 ml/min) per 1 h a 400 °C.**

Campione	X <sub>CO</sub> (mol%)	S <sub>CO2</sub> (mol%)	S <sub>CH4</sub> (mol%)	S <sub>tot</sub> (mol%)	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (mol/mol)	Altri prodotti	R <sub>X(4,1)</sub> <sup>(a)</sup> (%)	R <sub>X(6,1)</sub> <sup>(a)</sup> (%)
NiCe (0.42)	99.3	24.3	71.3	95.6	2.9	presente picco etano	99.9	-
NiCe 0.83)	99.6	22.1	76.8	98.9	3.5	-	99.9	99.8
NiCe(1.02)	99.5	23.8	74.5	98.3	3.6	-	99.8	-
NiCe(1.02) <sup>(b)</sup>	100	6.6	94.1	100	14.2	-	100	100
NiCo (1.93)	97.1	32.1	56.3	88.4	1.8	presente picco etano	100	100
NiLa (2.33)	99.3	26.9	69.2	96.1	2.6	presente picco etano	99.9	99.6

<sup>(a)</sup> Rapporto tra i valori di conversione rispetto alla 1<sup>a</sup> ora di reazione; i numeri tra parentesi indicano le ore prese in considerazione.

<sup>(b)</sup> La reazione è stata condotta con un rapporto molare H<sub>2</sub>/CO pari a 3.

### 3 Conclusioni

Due sistemi catalitici, del tipo CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e NiO-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> con Me = Ce, Co e La, sono stati preparati con diverse concentrazioni relative dei due componenti mediante il metodo “hard template”, una tecnica di sintesi non convenzionale. Tali sistemi sono risultati essere materiali mesoporosi nanostrutturati, repliche negative della silice mesostrutturata SBA-15 utilizzata come templante “hard”, ed hanno mostrato di possedere valori di area superficiale apprezzabilmente superiori a quelli di materiali analoghi ottenuti mediante procedure di sintesi convenzionali. I risultati catalitici per la reazione di metanazione del CO, condotta in difetto di H<sub>2</sub> rispetto al rapporto stechiometrico, hanno messo in evidenza le migliori prestazioni dei campioni NiCe sia rispetto ai campioni NiCo e NiLa della stessa serie, sia rispetto ai catalizzatori Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CuCo-x. I tre campioni del sistema NiCe hanno infatti mostrato, a 300 °C, una conversione del CO > 99 %mol per tutta la durata della prova, con rapporti CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ≥ 3 mol/mol. Il valore di tale rapporto, per il campione NiCe(1.02) aumenta a 14 mol/mol quando l’H<sub>2</sub> alimentato è pari a quello richiesto dalla stechiometria della reazione. Tra i catalizzatori del sistema a base di cobalto, il Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ha mostrato valori di conversione e stabilità paragonabili a quelle dei campioni NiO-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, ma un valore del rapporto CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> < 2. L’introduzione del Cu nella struttura del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ha influenzato negativamente l’attività catalitica; sui campioni CuCo-x si osserva infatti un marcato fenomeno di disattivazione, probabilmente dovuto alla formazione di residui carboniosi superficiali.

In base ai dati catalitici ottenuti, sembra interessante proseguire il lavoro investigando il comportamento dei catalizzatori più promettenti già sintetizzati in diverse condizioni operative ed in presenza di CO<sub>2</sub> nell’alimentazione. Si valuta inoltre interessante proseguire nella preparazione e nello studio di sistemi a base di ossidi metallici, sia dello stesso tipo di quelli già sintetizzati, sia introducendo nuovi componenti (come Fe, Pt, Ru, Rh), utilizzando la silice mesostrutturata SBA-15 non come templante “hard”, ma come supporto particolarmente adatto a confinare le diverse fasi attive in forma nanocristallina.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. S. Hwang, J. Lee, U. Hong, J. Jung, D. Koh, H. Lim, C. Yun, I. Song , “Hydrogenation of carbon monoxide to methane over mesoporous nickel-M-alumina (M= Fe, Ni, Co, Ce and La) xerogel catalysts”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012), 243-248.
2. A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, H. Ma, D. Fang, “Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation”, *Catalysis Communications*, 17 (2012), 34-38.
3. X. Duan, G. Qian, X. Zhou, Z. Sui, D. Chen, W. Yaun, “Tuning the size and shape of Fe nanoparticles on carbon nanofibers for catalytic ammonia decomposition”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011), 189- 196.
4. K.O. Xavier, R. Sreekala, K. Rashid, K. Yusuff, B. Sen, “Doping effects of cerium oxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation”, *Catalysis Today*, 49 (1999), 17-21.
5. I. Czekaj, F. Ioviat, F. Raimondi, J. Wambach, S. Biollaz, A. Wokaun, “Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas : Xray photoelectron spectroscopy ( XPS )”, *Applied Catalysis A : General* , 329 (2007), 68-78.
6. L. Huang, J. Xie, W. Chu, R. Chen, D. Chu, A. Hsu, “ Iron-promoted nickel-based catalysts for hydrogen generation via auto-thermal reforming of ethanol “, *Catalysis Communications* , 10 (2009) 502-508.
7. L. Znak, K. Stolecki, J. Zielinski, “The effect of cerium,lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbob oxides”, *Catalysis Today*, 101 (2005), 65-71.
8. J. Ledford, M. Houlla, A. Proctor, d. Hercules, L. Petrakis, “Influence of lanthanum on the surface structure and carbon monoxide hydrogenation activity of support cobalt catalysts”, *Journal of Physical Chemistry*, 93 (1989), 6770-6777.
9. R. Yang, X. Li, J. Wu, X. Zhang, Z. Zhang, “Promotion effects of copper and lanthanum oxides on Nickel/gamma-alumina catalyst in the hydrotreating of crude 2-ethylhexanol” , *Journal of Physical Chemistry C* , 113 (2009), 17787-17794.
10. E. Rossinyol , J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet , J.R. Morante, B. Tian, T. Bo, D. Zhao, “Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications”, *Sensors and Actuators B*, 109 (2005), 57–63.
11. P. Djinović, J. Batista, A. Pintar, “WGS reaction over nanostructured CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by hard template method: Characterization, activity and deactivation”, *Catalysis Today*, 147S (2009), S191-S197.
12. P. Djinović, J. Batista, J. Levec, A. Pintar, “Comparison of water-gas shift reaction activity and long-term stability of nanostructured CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by hard template and co-precipitation methods”, *Applied Catalysis A: General*, 364 (2009), 156-165.
13. W. Shen, X. Dong, Y. Zhu, H. Chen, J. Shi, “Mesoporous CeO<sub>2</sub> and CuO-loaded mesoporous CeO<sub>2</sub>: Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (2005), 157-162.
14. S. Royer, D. Duprez, “Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides”, *ChemCatChem*, 3 (2011), 24-65.
15. P.A. Ussa Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A.C. Roger, “Catalytic CO<sub>2</sub> valorization into CH<sub>4</sub> on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy”, *Catalysis Today*, 215 (2013), 201-207.
16. D. Hu, J. Gao, Y. Ping, L. Jia, P. Gunawan, Z. Zhong, G. Xu, F. Gu, F. Su, “Enhanced Investigation of CO Methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Synthetic Natural Gas Production”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 4875-4886.
17. N. Yisup, Y. Cao, W-L. Feng, W-L. Dai, K-N. Fan, “Catalytic oxidation of methane over novel Ce-Ni-O mixed oxide catalysts prepared by oxalate gel-coprecipitation”, *Catalysis Letters*, 99 (2005), 207-213.

## 5 Curriculum del gruppo di ricerca

Università degli Studi di Cagliari  
Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche

Gruppo di ricerca "Chimica Industriale"  
(M. Giorgia Cutrufello, Elisabetta Rombi, Roberto Monaci, Italo Ferino)

Gruppo di ricerca "Stato Solido e Materiali"  
(Mauro Mureddu, Carla Cannas, Anna Musinu)

Lo staff permanente dei due laboratori è costituito da sei ricercatori, affiancati da due tecnici. L'attività scientifica è indirizzata allo studio dei solidi (in particolare ossidi metallici, metalli supportati, supporti ad alta area superficiale) per applicazioni in diversi campi: catalisi, adsorbimento, magnetismo. I due gruppi hanno competenze che vanno dalla sintesi e caratterizzazione dei materiali al testing delle loro performance in applicazioni di potenziale interesse industriale. In relazione a progetti con ENEA, per quanto riguarda specifiche competenze nel campo della sintesi si possono citare quelle relative a: sintesi di ossidi metallici singoli o misti (tecniche: sol-gel, autocombustione, hard-template); sintesi di fasi attive ossidiche e/o metalliche confinate in materiali a base di silice mesostrutturata ad altissima area superficiale (tecniche: incipiente bagnatura, two-solvents, fotodeposizione); funzionalizzazione (durante sintesi o post-sintesi) di materiali mesostrutturati con gruppi organici. Nel campo della caratterizzazione, le competenze integrate dei due gruppi permettono lo studio delle proprietà di struttura, morfologia, tessitura, redox e acido-base dei materiali attraverso l'impiego di una varietà di tecniche: diffrazione di raggi X e spettroscopia IR, microscopia elettronica a trasmissione (anche ad altissima risoluzione) e a scansione, adsorbimento fisico di azoto e porosimetria a mercurio, tecniche a temperatura programmata (desorbimento di molecole sonda, riduzione e ossidazione), microcalorimetria di adsorbimento di molecole sonda. Lo studio delle prestazioni dei materiali per le diverse applicazioni è condotto in impianti da laboratorio che impiegano reattori o adsorbitori a letto fisso. I campi di applicazione vanno dall'impiego di zuccheri da materie prime rinnovabili per l'ottenimento di combustibili e chemical commodities, ai processi di purificazione di syngas. In particolare si può citare la rimozione da correnti di idrogeno di CO (per via catalitica) e di H<sub>2</sub>S (per adsorbimento), la produzione di CH<sub>4</sub> ed il sequestro della CO<sub>2</sub>.