



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
in
Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Dry reforming di metano:
ottimizzazione del processo e
sviluppo del sistema catalitico

Relatrice

Prof.ssa Michela Signoretto

Correlatrice

Dott.ssa Federica Menegazzo

Laureanda

Carlotta Pagan
Matricola 830807

Anno Accademico

2017 / 2018

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 Effetto serra.....	1
1.2 Abbattimento delle emissioni di CO ₂	2
1.3 Metano	4
1.4 Processi di <i>reforming</i>	5
1.5 <i>Dry reforming</i> di metano.....	6
1.6 Catalizzatori eterogenei per il <i>dry reforming</i> di metano.....	8
2. SCOPO	10
3. PARTE SPERIMENTALE	11
3.1 Preparazione dei catalizzatori	11
3.1.1 Sintesi del supporto	11
3.1.2 Introduzione del promotore.....	11
3.1.3 Introduzione della fase attiva	12
3.1.4 Indice riassuntivo dei campioni.....	12
3.2 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori.....	12
3.2.1 Assorbimento atomico	12
3.2.2 Fisisorbimento di azoto	13
3.2.3 Riduzione in temperatura programmata	15
3.2.4 Diffrazione ai raggi X.....	16
3.2.5 <i>Oxygen Storage Capacity</i>	16
3.2.6 Microscopia elettronica a scansione e dispersione energetica a raggi X.....	16
3.3 Test di attività.....	17
4. RISULTATI E DISCUSSIONE	19
4.1 Caratterizzazioni preliminari	19

4.1.1 Assorbimento atomico	19
4.1.2 Fisisorbimento di N ₂	19
4.1.3 Analisi di riduzione in temperatura programmata.....	21
4.2 Studio dell'effetto della temperatura	22
4.3 Effetto dell'introduzione di La ₂ O ₃	24
5. CONCLUSIONI.....	34
6. APPENDICE	35
6.1 Dati di reattività del catalizzatore Ni/Ce a diverse temperature	35
6.2 Dati di reattività dei catalizzatori promossi con ossido di lantanio a diverse temperature	36
6.2.1 Campione iNi/LaCe	36
6.2.2 Campione oNi/LaCe	38
6.2.3 Campione cNi/LaCe	40
7. BIBLIOGRAFIA.....	43
8. RINGRAZIAMENTI.....	46

1. INTRODUZIONE

1.1 Effetto serra

L'effetto serra è un fenomeno naturale determinato dalla presenza di gas in atmosfera; gas che possiedono la proprietà di trattenere, sotto forma di calore, parte dell'energia proveniente dal sole, permettendo una temperatura media della terra di 14 °C¹. In assenza di tali gas, si registrerebbe una temperatura di circa -21 °C, cosa che non permetterebbe la vita sulla terra.

L'effetto serra fu scoperto in maniera casuale all'inizio del XIX secolo, quando alcuni scienziati cercarono di determinare le cause che avevano provocato le ere glaciali. Lo scienziato francese Joseph Fourier² fu il primo a individuare la capacità di trattenere la radiazione infrarossa da parte dell'atmosfera, paragonandola al vetro di una serra. Non riuscì però a capire che solo alcuni componenti gassosi, e non l'atmosfera stessa, erano in grado di esplicare tale fenomeno.

Nel 1859 il fisico inglese John Tyndall³ eseguì una serie di esperimenti, atti a determinare la capacità di assorbimento del calore di alcuni gas. Costruì uno strumento comparabile a un moderno spettrometro, costituito da: una sorgente di calore, un contenitore per il gas in analisi, un rivelatore e un elaboratore di segnale. Grazie a questo identificò alcuni gas serra quali l'anidride carbonica, il vapore acqueo e l'ozono.

Infine, lo svedese Svante Arrhenius⁴ giunse alla costruzione di un modello matematico che relazionava la concentrazione della CO₂ alla temperatura del suolo. Lo scienziato inoltre ipotizzò che la combustione di notevoli quantità di fonti fossili potesse, attraverso la formazione di CO₂, incrementare la temperatura terrestre. Questa considerazione diede il via a diverse ricerche sul clima, che permisero una comprensione più raffinata dell'effetto serra. In particolare si rilevò come la combustione di fonti fossili incrementasse la produzione di CO₂, nel tempo. Si capì, quindi, che la produzione industriale nel medio e lungo termine avrebbe potuto comportare problemi di impatto ambientale. Oggi è noto, infatti, che l'eccessiva presenza di gas in atmosfera altera l'equilibrio termico del pianeta, causando cambiamenti climatici e ambientali, quali l'innalzamento del livello dei mari e l'incremento di precipitazioni violente, quali tempeste, e conseguenti alluvioni.

I gas che esplicano l'effetto serra sono: il vapore acqueo, l'anidride carbonica, il metano, l'ozono, l'ossido nitroso e alcuni gas fluorurati (idrofluorocarburi, esafluoruro di zolfo, perfluorocarburi, clorofluorocarburi)⁵.

È possibile valutare l'effetto dannoso di questi gas, utilizzando tre differenti parametri⁶:

- la concentrazione del gas in atmosfera;
- il tempo di persistenza del gas in atmosfera;
- la capacità del gas di assorbire la radiazione infrarossa.

Il lungo tempo di persistenza in atmosfera di 50/200 anni⁷ e l'elevata concentrazione, in aumento di anno in anno, rendono l'anidride carbonica il principale gas serra. È diventato, quindi, sempre più importante tenere sotto controllo la concentrazione di tale gas in atmosfera; in passato, prima della rivoluzione industriale la sua concentrazione era di 280 ppm⁸ ed è aumentata in maniera esponenziale fino al valore odierno di 406 ppm⁹.

Un altro gas, il metano, è considerato un gas serra; questo però ha oggi una notevole importanza industriale perché utilizzato per produrre energia e *chemicals*.

Risulta sempre più necessario limitare le emissioni dei gas serra e per questo motivo molte nazioni si sono impegnate a stipulare accordi internazionali riguardanti tale problematica. A Parigi, nel 2015, si è tenuta la conferenza *COP21*, che ha posto come obiettivo quello di mantenere l'aumento medio della temperatura mondiale al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali¹⁰.

1.2 Abbattimento delle emissioni di CO₂

La domanda mondiale di energia è destinata a crescere nel tempo, in previsione di un costante incremento demografico e dello sviluppo economico¹¹. La situazione attuale vede le fonti fossili come le principali risorse impiegate per generare energia, poiché soddisfano circa l'80% del fabbisogno energetico mondiale¹². Tali risorse sono il carbone, il petrolio e il gas naturale, e vengono impiegate nei processi di combustione. Il loro utilizzo è legato a diverse problematiche come l'incertezza della loro reperibilità futura e il loro potere inquinante¹³. Per questi motivi si cercano delle alternative al loro utilizzo, come le energie rinnovabili: il solare, l'eolico, l'energia idroelettrica, geotermica e le biomasse¹⁴. Queste sono delle buone alternative, che limitano le emissioni dei gas serra ma, essendo ancora delle tecnologie poco mature, non permettono di sostenere l'attuale richiesta energetica mondiale. Essendo quindi le fonti fossili tuttora necessarie per il sostentamento energetico è importante limitare i loro

difetti legati alla produzione dei gas serra. Questo può essere fatto attraverso molteplici strategie. È possibile infatti modificare gli impianti per migliorarne i processi di combustione¹⁵ e incrementare l'utilizzo dei combustibili a basso contenuto di carbone, come per esempio il metano, per limitare la formazione di CO₂ e del particolato¹⁶.

Nel paragrafo precedente si è visto che il principale gas serra è l'anidride carbonica, che viene prodotta in grandi quantitativi nei processi industriali. Un metodo largamente impiegato per abbattere le sue emissioni è noto come *CO₂ capture and storage* (CCS)¹⁷. Tale metodologia prevede la cattura della CO₂, che viene successivamente purificata, compressa, trasportata in un sito di stoccaggio e iniettata nel sottosuolo generalmente in siti estinti di petrolio, riserve di gas o nelle falde acquifere¹⁸.

Un metodo per catturare la CO₂ è quello di utilizzare l'assorbimento chimico spiegato da solventi basici come la monoetanolamina (MEA) che permette di ottenere CO₂ pura; l'utilizzo di questi solventi però dà problemi di corrosione dell'impianto e alti costi di rigenerazione. Un'alternativa a questo tipo di cattura è quella di utilizzare degli assorbenti solidi basici come le zeoliti trattate con ammine. Questo tipo di processo comporta dei costi molto elevati poiché nel gas esausto *post* combustione è presente una bassa percentuale di CO₂ (variabile tra il 7-14% se l'alimentazione è carbone e intorno al 4% se si utilizza metano) che deve essere concentrata almeno al 95% per poter essere trasportata.

Un altro metodo per eliminare la CO₂ è l'*Oxyfuel Combustion System* dove il combustibile viene inizialmente arricchito con della CO₂ e bruciato con O₂ puro anziché aria; questo comporta da una parte la diminuzione di N₂ presente nel gas esausto che crea problemi nel processo di separazione, e dall'altra una diminuzione nella produzione di NO_x. In questo modo il gas esausto è ricco di CO₂ e contiene acqua, particolato e SO₂. Si procede con l'eliminazione del particolato tramite precipitatore elettrostatico, della SO₂ con processi di desolforizzazione e dell'acqua per disidratazione. Il gas restante è composto da un 80-98% di CO₂ in base al carburante impiegato e questo gas può essere direttamente compresso e trasportato senza ulteriori purificazioni. Questo processo ha come difetto principale l'utilizzo di O₂ puro che viene ottenuto con metodi di separazione ad alto consumo energetico; in più, le alte concentrazioni di SO₂ possono creare problemi di corrosione nell'impianto. Questa tecnologia non è ancora del tutto matura e per costi è comparabile alla cattura della CO₂ *post* combustione.

I CCS sono in generale riconosciuti come delle buone alternative per abbattere l'emissione della CO₂ ma presentano alti costi ed è dubbia la sicurezza dell'immagazzinamento geologico. Di conseguenza il loro utilizzo è controverso¹⁹.

Un'alternativa più sicura ai CCS è l'utilizzazione della CO₂ catturata (CCU dall'inglese *Carbon Capture and Utilization*); essa prevede la cattura della CO₂, la sua purificazione e il suo utilizzo. I CCU, rispetto ai CCS, presentano notevoli vantaggi²⁰ perché permettono di trasformare un gas di scarto come la CO₂ in risorse chimiche portando, allo stesso tempo, ad un ritorno economico e a limitare il problema del riscaldamento globale.

Gli usi della CO₂ possono essere suddivisi in due categorie²¹:

- Usi diretti della CO₂.

Molte industrie utilizzano la CO₂ direttamente, per esempio nella produzione di bevande gassate, in ambito medico come laser, solvente per estrarre aromi o nel processo per estrarre la caffeina. In questi casi è necessaria un'elevata purezza della CO₂.

La CO₂ è usata anche per favorire una migliore estrazione del petrolio o del gas naturale.

- Conversione della CO₂ in reagenti chimici e combustibili

La CO₂ può essere impiegata come precursore di altre molecole; carbonati, acrilati e polimeri vengono ottenuti mediante carbosilazione mentre metano, metanolo, urea e acido formico, da reazioni di riduzione.

Può essere utilizzata per produrre carburanti nel processo *Fischer-Tropsch* oppure nella coltivazione di microalghe impiegate nella produzione di biocarburanti.

1.3 Metano

Un altro gas a effetto serra è il metano, esso proviene da paludi, fondali marini, dalla fermentazione di materiale organico e da attività umane quali: allevamento, estrazione di gas naturale e petrolio.

Sebbene la CO₂ sia considerata uno tra i più importanti gas a effetto serra, il metano, nonostante la sua più bassa concentrazione in atmosfera, ha un effetto inquinante 24 volte maggiore rispetto alla CO₂²². L'impatto ambientale del metano è legato in parte alla sua combustione che porta alla produzione di CO₂ e H₂O; dall'altra a un effetto serra addizionale causato da possibili perdite di tale gas in atmosfera che possono avvenire durante la sua estrazione, durante il suo trattamento nelle industrie petrolchimiche, nel passaggio attraverso le reti di distribuzione cittadine o nelle caldaie.

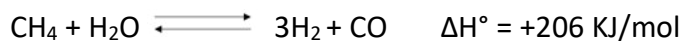
Nell'ultimo decennio, inoltre, c'è stato un notevole sviluppo delle tecnologie legate all'estrazione del petrolio, in particolare si è sviluppato il processo di *fracking*²³ che prevede la rottura degli scisti argillosi per estrarre gli idrocarburi adsorbiti. Da queste rocce si ottiene lo *shale gas* composto per circa un 90% da metano e il restante 10% da etano, butano e pentano²⁴.

Nonostante il metano sia considerato uno tra i più dannosi gas a effetto serra, il suo impiego in campo industriale è ampiamente diffuso. Esso infatti viene utilizzato sia per la produzione energetica sia di *chemicals*. Un esempio di tale produzione è lo *steam reforming* di metano per ottenere *syn gas*.

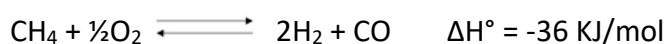
1.4 Processi di *reforming*

I processi industriali che trasformano il metano in *syn gas* prevedono delle reazioni di *reforming* con l'ausilio di sistemi catalitici che convertono il metano, in presenza di un agente ossidante, in CO e H₂. La miscela di prodotti ottenuta, nota come *syn gas*, è importante a livello industriale perché ha una grandissima possibilità di utilizzi come: la sintesi del metanolo, la reazione *Fischer-Tropsch*, reazioni di idroformilazione e molte altre.

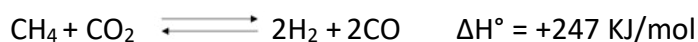
Il metodo principe utilizzato industrialmente per la produzione del *syn gas* è lo *steam reforming* di metano:



oltre a questo processo è possibile utilizzarne degli altri che differiscono dal primo per l'ossidante impiegato. Essi sono la parziale ossidazione del metano:



e il *dry reforming* di metano:



Con la modifica dell'ossidante si ha una variazione dei parametri di reazione tra cui: la cinetica, l'endotermicità del processo e il rapporto H₂/CO.

Lo *steam reforming* di metano è tra i tre processi la reazione che permette il rapporto più alto H₂/CO, che risulta pari a 3. La reazione è fortemente endotermica e questo è poco conveniente dal punto di vista industriale poiché comporta un uso consistente di energia. La reazione viene generalmente condotta a temperature comprese tra 750 e 1450 °C e a pressioni tra 5 e 25 atm²⁵, in presenza di catalizzatori a base di nichel supportati su ossidi di alluminio o magnesio.

La reazione di parziale ossidazione del metano, al contrario della prima, è esotermica ma questo non risulta molto vantaggioso perché lo sviluppo del calore porta alla formazione di *hot spot* sui sistemi catalitici, che comportano la loro disattivazione²⁶. Allo stesso tempo il processo è notevolmente costoso a causa della separazione dell'ossigeno dall'aria²⁷. Per queste problematiche l'utilizzo industriale di questa reazione è limitato.

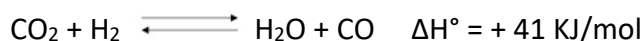
Il *dry reforming* di metano (DRM) utilizza la CO₂ come ossidante e permette di ottenere la miscela di prodotti in rapporto unitario. Nonostante l'elevata endotermicità, che non permette un'applicazione conveniente a livello industriale, il DRM è un processo molto promettente dal punto di vista dell'impatto ambientale. Infatti da questa reazione è possibile consumare due tra i maggiori gas a effetto serra che vengono trasformati in una risorsa chimica di grande utilizzo industriale.

Al fine di rendere attuabile il processo è necessario lo sviluppo di un sistema catalitico che permetta lo svolgere della reazione a relativamente basse temperature e che sia molto attivo, selettivo e soprattutto resistente alla disattivazione da *coke*.

1.5 Dry reforming di metano

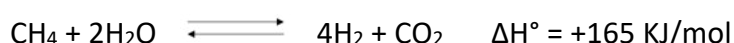
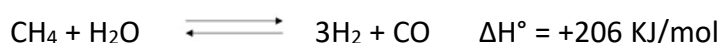
La reazione DRM è fortemente endotermica e perciò favorita ad alta temperatura; dal punto di vista termodinamico questa reazione risulta sfavorita a temperature inferiori ai 650 °C²⁸ e necessita quindi di un catalizzatore molto attivo che permetta la conversione dei reagenti a temperature inferiori.

Le reazioni chimiche sono governate dalla termodinamica relativa agli equilibri di reazione. In un sistema dove ci sono più reazioni all'equilibrio sono possibili molteplici vie per ottenere i prodotti desiderati e i diversi sottoprodotti; la reazione DRM è un processo di questo tipo ed è spesso accompagnato da reazioni secondarie²⁹, una di queste è la *Reverse Water Gas Shift*, di seguito riportata:



essa è favorita ad alte temperature e comporta il consumo di H₂ con formazione di CO, quindi tale reazione può far variare il rapporto finale H₂/CO che risulta inferiore rispetto alla stechiometria della reazione.

Il processo è complicato da ulteriori reazioni di *reforming*³⁰ riportate nelle equazioni seguenti:



Anche queste possono comportare una modifica del rapporto finale H₂/CO perché hanno un'elevata produttività di idrogeno a discapito del CO.

Durante il processo sono possibili diverse reazioni che portano alla formazione di carbone, questo composto risulta estremamente dannoso per l'attività catalitica, poiché si deposita sulla fase attiva e limita l'interazione dei reagenti con il catalizzatore.

La presenza di *coke* è in parte influenzata dalla temperatura. Considerando per esempio la reazione di decomposizione del metano:

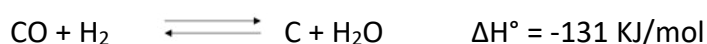
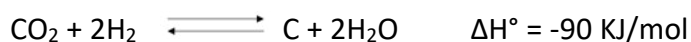


si può osservare che è favorita da alte temperature e basse pressioni. Per contro la reazione di disproporzionamento del CO, qui di seguito riportata:



avviene a bassa temperatura e a pressione elevata. Il carbone quindi, in questo processo, si forma sia ad alte che basse temperature e la sua presenza è inevitabile, risultando maggiormente presente nel *range* di temperature compreso tra 560 e 700 °C³¹. È comunque possibile sfavorire la sua formazione modificando il rapporto dell'alimentazione: introducendo maggiori quantità di CO₂ si riesce infatti a spostare verso sinistra l'equilibrio della reazione di disproporzionamento del CO³².

Altre reazioni che possono formare il carbone sono le seguenti, entrambe favorite a basse temperature:



Affinché il *dry reforming* di metano possa avere validità industriale è necessario lo sviluppo di un sistema catalitico molto attivo che permetta lo svolgersi della reazione anche a basse temperature; allo stesso tempo però il catalizzatore deve essere molto selettivo nei confronti dei prodotti in modo da limitare la produzione di *coke* che, come visto, si può formare sia ad alte che a basse temperature.

1.6 Catalizzatori eterogenei per il *dry reforming* di metano

Ottenere un catalizzatore attivo a basse temperature per il DRM risulta complicato. I reagenti infatti, sono molecole molto stabili che necessitano di quantitativi energetici elevati affinché avvenga la loro scissione e trasformazione nei prodotti desiderati. Oltre a questo, il processo risulta complicato dalla formazione di composti carboniosi che portano alla veloce disattivazione del catalizzatore.

In letteratura i sistemi catalitici inizialmente studiati impiegavano come fase attiva i metalli nobili³³ come Rh, Ru, Pd e Pt che, per il *dry reforming* di metano, presentano un'alta stabilità e attività e una buona resistenza ai composti carboniosi. Questi metalli però, non sono industrialmente convenienti perché molto costosi. Un'alternativa più economica ai metalli nobili è l'utilizzo di metalli di transizione come Ni e Co. Questi ultimi presentano una minore attività rispetto ai primi e di conseguenza è necessario introdurli all'interno del sistema catalitico in quantità maggiori.

Il Ni è un metallo molto attivo nella scissione dei legami C-O e C-H presenti rispettivamente nella CO₂ e nel CH₄ e risulta quindi idoneo per il processo DRM. Tale elemento però è poco stabile ad alte temperatura e tende a subire sinterizzazione; questo fenomeno consiste nell'incremento delle dimensioni delle particelle di nichel, ed è fortemente connesso alla formazione di *coke*³⁴. Per questi motivi è necessario l'utilizzo di un supporto adeguato che presenti elevata area superficiale e alta porosità³⁵ al fine di consentire una maggiore dispersione della fase attiva rendendola più stabile. Allo stesso tempo è importante ottenere un sistema catalitico che sia molto selettivo verso i prodotti desiderati e che sfavorisca la formazione di carbone. Quest'ultimo può essere limitato attraverso la gassificazione del *coke* (C + CO₂ \rightleftharpoons 2CO)³⁶. Con l'ausilio di promotori basici è possibile infatti incrementare l'assorbimento della CO₂, acida, che risulta più attiva per la reazione. Per favorire questo tipo di meccanismo sono stati studiati diversi supporti come MgO³⁷ e La₂O₃³⁸, che essendo ossidi basici facilitano l'assorbimento della CO₂ sul supporto.

Per ridurre la formazione di *coke* si possono utilizzare anche supporti con alta mobilità di ossigeno³⁹; questo viene rilasciato durante la reazione e, interagendo con le specie carboniose adsorbite sul catalizzatore, le ossida liberando la fase attiva.

Un esempio di supporto che presenta alta mobilità di ossigeno è la ceria, che funge da pompa *redox* perché permette di cambiare in maniera reversibile lo stato di ossidazione del cerio da 4⁺ a 3⁺⁴⁰, liberando ossigeno secondo la reazione:



In questo modo si generano delle vacanze sul supporto e l'ossigeno che si libera può ossidare i composti carboniosi in CO e CO₂, prolungando la vita del sistema catalitico. La ceria, nonostante queste ottime proprietà, è poco stabile ad alte temperature; per questo motivo necessita di promotori che ne migliorino la resistenza termica.

Un interessante composto che può essere utilizzato per migliorare le proprietà del supporto di ceria è l'ossido di lantanio. Esso potrebbe migliorare la stabilità termica del supporto e allo stesso tempo incrementare le vacanze di ossigeno presenti, modificandone le proprietà *redox* e strutturali⁴¹. Inoltre, come detto sopra, è possibile che questo ossido, essendo basico, migliori l'assorbimento della CO₂ e la sua interazione con il catalizzatore.

Risulta quindi importante studiare, oltre agli elementi costituenti il sistema catalitico, anche le metodologie di sintesi, perché permettono di modificare le caratteristiche morfologico-strutturali del materiale e di conseguenza la sua attività catalitica.

2. SCOPO

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di sviluppare dei catalizzatori a base di Ni che siano attivi, selettivi e stabili nel *dry reforming* di metano. In particolare verranno studiati dei sistemi catalitici che impiegano come supporto la ceria; i catalizzatori verranno caratterizzati con diverse tecniche per poter comprendere le relative attività catalitiche.

Per implementare le proprietà del supporto, si è deciso di addizionarvi l'ossido di lantanio con due metodologie diverse:

- Impregnazione a secco del precursore del lantanio, rispettivamente sull'idrossido e sull'ossido di cerio
- Co-precipitazione dei precursori di lantanio e cerio

Si vuole valutare l'effetto di La_2O_3 sull'attività catalitica, in particolare studiando le modifiche della pompa *redox* determinate dall'aggiunta del precursore.

Altro aspetto preso in esame è l'effetto della temperatura di reazione sulla conversione, resa e stabilità del catalizzatore.

3. PARTE SPERIMENTALE

In questo capitolo vengono descritte le metodologie sintetiche e le caratterizzazioni impiegate per lo studio dei catalizzatori riportati nella tesi.

3.1 Preparazione dei catalizzatori

3.1.1 Sintesi del supporto

Per la sintesi del supporto di ceria si è scelta la tecnica della precipitazione che prevede la preparazione di due soluzioni: nella prima si introducono 50 g di urea in 100 mL di acqua distillata, nella seconda 30 g di ammonio cerio nitrato ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$) in 100 mL di acqua distillata. Le soluzioni vengono versate in un pallone munito di agitazione magnetica che viene introdotto in un bagno a glicole e lasciato a riflusso a 100 °C per 5 ore. Il solido giallo sabbia che si ottiene viene filtrato su *gooch* e lavato con diverse aliquote d'acqua. Terminati i lavaggi il precipitato viene essiccato in stufa a 110 °C per 20 ore.

3.1.2 Introduzione del promotore

L'ossido di lantanio (6% in peso) è stato introdotto sul supporto attraverso due metodologie differenti, in un caso via impregnazione a secco e nell'altro per co-precipitazione:

1. Impregnazione a secco: tecnica che consiste nell'aggiungere sul supporto una soluzione acquosa contenente il sale di lantanio $\text{La}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il volume di acqua impiegato per sciogliere il sale equivale a quello dei pori presenti nel supporto. Per determinare tale volume si esegue la prova di bagnabilità impiegando 1 g di supporto a cui viene aggiunta goccia a goccia acqua distillata fino a saturarlo. Conoscendo il volume di acqua utilizzato, viene calcolato il volume dei pori per unità di massa da cui è possibile determinare il giusto quantitativo di acqua che si può utilizzare per solubilizzare il sale precursore.

In questo lavoro l'impregnazione è stata eseguita:

- sull'idrossido di cerio (ottenuto con la metodologia descritta nel paragrafo 3.1.1), che viene successivamente essiccato in stufa a 110 °C per 20 ore e infine calcinato a 550 °C in aria (flusso 30 mL/min) per 3 ore.

Il supporto ottenuto viene identificato con la sigla *iLaCe*, dove *i* sta per idrossido di cerio (*Ce*) impregnato con lantanio (*La*).

- sull'ossido di cerio, ottenuto calcinando l'idrossido a 550 °C per 3 ore. Dopo l'impregnazione il campione viene essiccato in stufa a 100 °C e ulteriormente calcinato a 550 °C in aria (flusso 30 mL/min) per 3 ore.

La sigla di questo supporto è oLaCe dove *o* sta per ossido di cerio (*Ce*) impregnato con lantanio (*La*).

2. Co-precipitazione: impiegando la metodologia di sintesi descritta nel paragrafo precedente si esegue la precipitazione del supporto, in questo caso però il sale di La ($\text{La}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) viene sciolto assieme al sale di Ce ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$). Il supporto ottenuto viene infine calcinato a 550 °C in aria (flusso 30 mL/min) per 3 ore.

La sigla relativa a questo supporto è cLaCe. Dove *c* indica la co-precipitazione avvenuta tra i due componenti, *Ce* e *La*.

3.1.3 Introduzione della fase attiva

La fase attiva viene introdotta sul supporto con la tecnica dell'impregnazione a secco, utilizzando una soluzione acquosa contenente $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nella quantità opportuna per ottenere il 10 % in peso di Ni metallico rispetto al supporto. Dopo l'impregnazione i campioni vengono essiccati in stufa e infine calcinati a 550 °C in aria (flusso 30 mL/min) per 3 ore.

3.1.4 Indice riassuntivo dei campioni

In Tabella 1 vengono riportate le sigle dei campioni preparati in questo lavoro di tesi:

Supporto	Sintesi del supporto	Catalizzatori
Ce	Ossido di Ce	Ni/Ce
iLaCe	Impregnazione di La su idrossido di Ce	iNi/LaCe
oLaCe	Impregnazione di La sull'ossido di Ce	oNi/LaCe
cLaCe	Co-precipitazione di La e Ce	cNi/LaCe

Tabella 1: Tabella riassuntiva dei campioni impiegati in questo lavoro di tesi

3.2 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori

3.2.1 Assorbimento atomico

La tecnica di assorbimento atomico permette di determinare la quantità di Ni effettiva nei campioni.

Si esegue un pretrattamento che prevede la disgregazione del supporto al fine di estrarre il Ni dal campione.

Per eseguire il pretrattamento si pesano 50 mg di catalizzatore che vengono introdotti in un pallone da 50 mL, al campione vengono aggiunti 5 mL di acqua regia e 5 mL di acqua milli-Q. Il campione viene poi riscaldato a riflusso per 3 ore. Terminato il trattamento si lascia raffreddare il campione che viene poi portato a volume in un matraccio da 100 mL. Le analisi all'assorbimento atomico sono state eseguite con lo strumento *Perkin-Elmer Analyst 100* con sistema di atomizzazione a fiamma acetilene/aria in rapporto 1:3. Come sorgente della radiazione è stata utilizzata una lampada a catodo cavo in Ni con lunghezza d'onda di 341,5 nm.

È stata quindi costruita una retta di taratura, utilizzando delle soluzioni standard contenenti Ni in un *range* di concentrazione tra 0 e 10 ppm.

Per la determinazione della concentrazione di Ni all'interno del campione è stata utilizzata la legge di *Lambert-Beer*:

$$A = \epsilon l C$$

dove:

A: assorbanza

ϵ : coefficiente di estinzione molare

l: lunghezza del cammino ottico

C: concentrazione

3.2.2 Fisisorbimento di azoto

La tecnica del fisisorbimento di azoto è molto importante per la caratterizzazione dei catalizzatori, perché permette di determinare l'area superficiale e il diametro medio dei pori, parametri che possono dare informazioni correlabili all'attività catalitica.

Il metodo consiste nell'inviare sul campione un gas che viene adsorbito dal materiale. La quantità di gas adsorbito è legata alle condizioni di misura (temperatura e pressione) e alla natura del materiale (micro, mesoporoso). L'interazione che si crea tra la molecola del gas e il catalizzatore è debole, di tipo *Van Der Waals*. In questo modo si ha la formazione di un monostrato di gas adsorbito sulla superficie, il cui volume (V_m) può essere quantificato e permette di calcolare l'area superficiale complessiva del catalizzatore. Attraverso l'equazione BET, qui di seguito riportata è possibile ottenere V_m .

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

Dove:

- V = volume di gas adsorbito alla pressione P
- P_0 = pressione di vapore dell'adsorbato
- V_m = volume di gas adsorbito necessario a formare un monostato di gas
- C = costante che dipende dalla differenza fra il calore di adsorbimento e il calore di condensazione

In questo modo, riportando in ascissa $\frac{P}{P_0}$ mentre in ordinata $\frac{P}{V(P_0-P)}$ è possibile ottenere:

- Intercetta (I) = $\frac{1}{V_m \cdot C}$
- Pendenza (A) = $\frac{C-1}{V_m - C}$

Determinato V_m è possibile, tramite la seguente formula, ricavare l'area superficiale del campione analizzato:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot \sigma \cdot N_a}{m}$$

Dove:

- σ = area di una molecola di N_2 alla temperatura di analisi
- N_a = Numero di Avogadro
- m = massa del catalizzatore

Da questa misura si ottengono delle isoterme la cui forma può essere associata alla natura del materiale solido, che può risultare microporoso, mesoporoso o non poroso. In particolare il sistema IUPAC suddivide i materiali in:

- Microporosi: diametro dei pori inferiore ai 2 nm
- Mesoporosi: diametro dei pori compreso fra 2 nm e 50 nm
- Macroporosi: diametro dei pori superiore ai 50 nm

Con questo metodo di analisi è possibile studiare le strutture micro e mesoporose.

Nella figura successiva si riporta la classificazione IUPAC delle diverse isoterme.

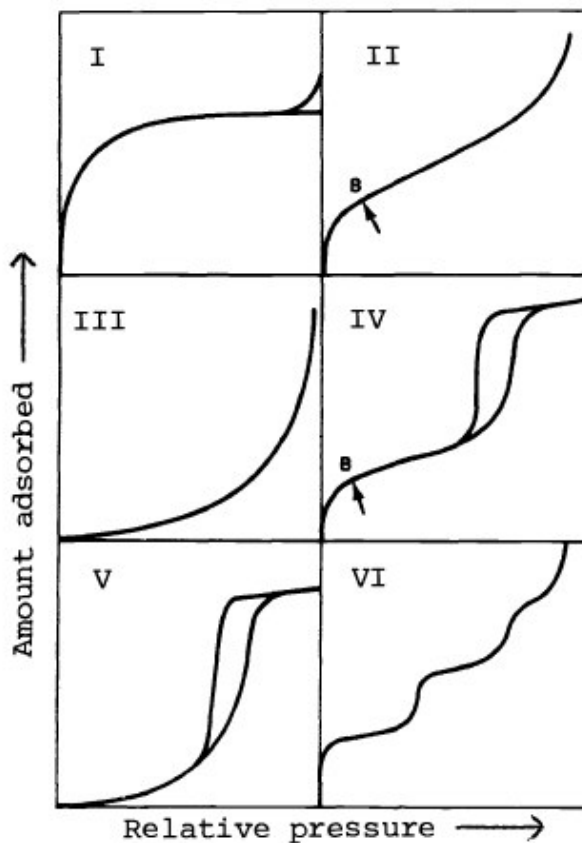


Figura 1: Classificazione IUPAC delle isoterme di fisisorbimento⁴²

Procedimento

Le misure vengono eseguite con lo strumento *Micromeritics ASAP 2000*.

Vengono prelevati 300 mg di catalizzatore che viene essiccato in stufa a 110 ° C per 10 ore; successivamente il campione viene inserito all'interno di un portacampioni e trattato sottovuoto a 110 ° C per 2 ore, per eliminare le impurezze presenti. Dopo il pretrattamento il campione viene posto nel ramo di misura dove viene effettuata l'analisi. La misura viene condotta usando N₂ alla temperatura di -77 °C.

3.2.3 Riduzione in temperatura programmata

Questa tecnica permette di determinare la riducibilità delle specie metalliche presenti all'interno del catalizzatore in funzione della temperatura; è inoltre possibile valutare eventuali interazioni tra fase attiva e supporto. L'analisi viene eseguita mandando una miscela riducente sul campione che viene contemporaneamente sottoposto ad un riscaldamento, utilizzando una velocità di salita della temperatura lineare ed un opportuno flusso di gas.

Procedimento

Si introducono 50 mg di catalizzatore all'interno di un reattore in quarzo, posto in un forno. Il campione viene ridotto, sottoponendolo a una miscela al 5% di H₂/Ar con un flusso di 40 mL/min; in contemporanea viene aumentata la temperatura da 25 °C a 850 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min. Il consumo di idrogeno viene monitorato tramite un detector a conducibilità termica.

3.2.4 Diffrazione ai raggi X

La diffrazione ai raggi X è una tecnica di caratterizzazione che permette di ottenere informazioni sulla struttura cristallina di un solido.

Le analisi di diffrazione ai raggi X sono state eseguite dal Professor Giuseppe Cruciani presso il dipartimento di Scienze della Terra all'Università di Ferrara.

Le analisi sono state condotte utilizzando un diffrattometro automatico *Philips PW 1829/00*, dotato di monocromatore sul raggio diffratto ed operante a 40kV e 30 mA.

3.2.5 Oxygen Storage Capacity

Con questa misura si è valutata la capacità dei diversi supporti di assorbire l'ossigeno.

Procedimento

Il campione viene essiccato in stufa per 20 ore a 110 °C.

Vengono prelevati 50 mg di campione e inseriti in un reattore di quarzo, il campione viene trattato con H₂ a 550 °C per 1 ora con un flusso di H₂ di 40 mL/min. Successivamente il campione viene trattato con He, alla medesima temperatura di 500 °C, con un flusso di 40 mL/min. L'ultima parte del trattamento viene eseguita facendo passare sul campione un flusso di He di 30 mL/min sempre a 500 °C. Il campione viene poi raffreddato in presenza di He. L'analisi prosegue inviando delle quantità note di una miscela O₂/He al 4,98% tramite un *loop* a volume noto. Il consumo di O₂ viene determinato tramite un detector a conducibilità termica (TCD).

3.2.6 Microscopia elettronica a scansione e dispersione energetica a raggi X

La microscopia elettronica a scansione (SEM) permette di ottenere un'immagine in bianco e nero ad alta risoluzione del campione analizzato. Questa analisi viene eseguita attraverso l'uso di un microscopio, che utilizza un fascio di elettroni che colpisce il materiale in diversi punti. Quando il fascio colpisce il materiale si ha l'emissione di altri elettroni dal campione.

Questi ultimi sono catturati da un rivelatore e convertiti in un segnale elettronico. In questo modo si ottiene un'immagine che è di fatto una fotografia del materiale.

La tecnica analitica di dispersione energetica a raggi X (EDX) viene utilizzata per determinare quali elementi sono presenti all'interno del campione e la loro quantificazione.

Le immagini SEM dei diversi catalizzatori sono state ottenute tramite lo strumento *LEO 1525*, con l'ausilio di un detector angolare selettivo per gli elettroni retrodiffusi (AsB). La composizione elementare è stata determinata utilizzando uno strumento *Bruker Quantas* EDS. Le analisi sono state condotte dal Dott. Alessandro Di Michele presso il Dipartimento di Fisica e Geologia dell'Università degli Studi di Perugia.

3.3 Test di attività

Per eseguire i test di attività si utilizza un impianto automatizzato e computerizzato *Microactivity-Efficient MME15014 (Process Integral Development Eng&Tech)* costituito dai seguenti elementi:

- Tre linee di gas che possono inviare CH₄, CO₂, He, N₂ e aria.
- Camera riscaldata
- Valvola a 6 vie che permette di bypassare il reattore
- Reattore tubolare con termocoppia di lettura
- Fornace di riscaldamento del reattore munita di termocoppia di controllo

Il reattore è in acciaio inossidabile *SS316* di lunghezza 300 mm e con diametro interno di 9 mm. Al suo interno è presente un setto poroso in acciaio *Hastelloy C* con porosità di 20 µm dove viene alloggiato il catalizzatore ad un'altezza tale da monitorare la temperatura del letto catalitico. Per verificare che il reattore non converta, si sono eseguiti dei test nelle condizioni di reazione, tra 400 e 550 °C, in assenza di catalizzatore; in questo *range* non si è osservata la conversione dei reagenti.

Il catalizzatore, dopo la calcinazione, viene pastigliato e ridotto in piccoli *pellets* con dimensioni medie di 0,3-0,4 mm.

Il reattore viene caricato introducendo lana di quarzo, 1 mL di SiC 1,850 mm, 150 mg di catalizzatore mescolato con SiC 0,500 mm e un altro mL di SiC 1,850 mm.

La riduzione del campione viene eseguita in H₂ con un flusso di 30 mL/min; la temperatura viene aumentata di 10 °C/min fino a 550 °C e mantenuta costante per 1 ora.

Terminata la riduzione, si procede con delle prove di *bypass* che consistono nell'inviare all'interno dello strumento l'alimentazione, costituita da CO₂ e CH₄, con un flusso di 10 mL/min per entrambi i gas e un flusso di He di 180 mL/min. Questi vengono inviati direttamente al gas cromatografo per determinare le aree dei picchi relative ai reagenti.

Terminata la prova in *bypass* si scalda il reattore fino alla temperatura di processo (tra 400 e 550 °C) e si esegue la reazione per 10 o 18 ore.

Per monitorare i gas in uscita dal reattore si utilizza un Gas-Cromatografo *HP 6890* contenente due colonne in serie (a setacci molecolari e *Porapak T*) e dotato di TCD.

Per la determinazione quantitativa dei vari gas sono state fatte delle prove preliminari di calibrazione.

Viene calcolata la conversione di CH₄ e CO₂ con le formule seguenti:

$$\text{Conversione } CH_4(\%) = \frac{fCH_{4in} - fCH_{4out}}{fCH_{4in}} \cdot 100$$

$$\text{Conversione } CO_2(\%) = \frac{fCO_{2in} - fCO_{2out}}{fCO_{2in}} \cdot 100$$

Sono state calcolate le rese di H₂ e CO:

$$\text{Rese } H_2(\%) = \frac{fH_{2out}}{2 \cdot fCH_{4in}} \cdot 100$$

$$\text{Rese } CO(\%) = \frac{fCO_{out}}{fCH_{4in} + fCO_{2in}} \cdot 100$$

Infine viene calcolato il rapporto H₂/CO con la formula seguente:

$$H_2/CO = \frac{fH_{2out}}{fCO_{out}}$$

Per determinare la formazione del carbone si esegue il *Carbon Balance*:

$$\text{Carbon Balance } (\%) = \frac{fCH_{4out} + fCO_{2out} + fCO_{out}}{fCH_{4in} + fCO_{2in}} \cdot 100$$

Con questa formula si considera il flusso dei reagenti e dei prodotti in uscita, rapportato al flusso dei reagenti in entrata. In particolare, si valutano tutte le specie contenenti C. In questo modo un *Carbon Balance* inferiore a 100 implica la presenza di specie di C che, non essendo gassose, non possono essere determinate mediante gas cromatografia; tali specie sono associate al *coke* che può depositarsi sul catalizzatore.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo verranno discussi i risultati relativi ai catalizzatori preparati durante questo lavoro di tesi. Il capitolo verrà suddiviso in tre parti: nella prima verranno descritte diverse caratterizzazioni preliminari eseguite sui campioni, nella seconda verrà studiata l'influenza della temperatura sul processo DRM e nella terza si considererà l'effetto dell'introduzione dell'ossido di lantanio sulla ceria.

4.1 Caratterizzazioni preliminari

Prima di valutare il comportamento dei catalizzatori sono state effettuate delle caratterizzazioni preliminari atte a determinare caratteristiche fondamentali dei campioni, quali l'effettivo contenuto di nichel nel catalizzatore, l'area superficiale e la temperatura di riduzione della fase attiva. Nello specifico sono state impiegate rispettivamente le tecniche di assorbimento atomico, fisisorbimento di N_2 e riduzione in temperatura programmata (TPR).

4.1.1 Assorbimento atomico

Sono state eseguite analisi di assorbimento atomico su tutti i catalizzatori per determinare il valore effettivo di nichel presente nei campioni. Rispetto al valore nominale del 10 wt% si è osservata la presenza di un 8.0 ± 0.5 wt% di nichel. Il valore risulta inferiore rispetto a quello scelto; si ipotizza che questo effetto sia influenzato dal forte carattere igroscopico del sale precursore di nichel utilizzato.

4.1.2 Fisisorbimento di N_2

Di seguito vengono riportate le isoterme dei supporti confrontate con quelle dei relativi catalizzatori (Figura 2). Tutte le curve presentano andamenti riconducibili, secondo la classificazione IUPAC (si veda Figura 1, *Parte sperimentale*), a isoterme di tipo IV con un *loop* di isteresi caratteristico di materiali mesoporosi.

Per tutti i campioni si osserva una diminuzione di area superficiale passando dal supporto al catalizzatore, e questo è dovuto alla presenza della fase attiva. La differenza di area superficiale che si osserva risulta più marcata per i campioni oNi/LaCe e cNi/LaCe. In particolare, per quest'ultimo catalizzatore, si osserva anche un appiattimento e una traslazione dell'isteresi verso valori di pressione minori, indice della presenza di pori più piccoli rispetto agli altri campioni.

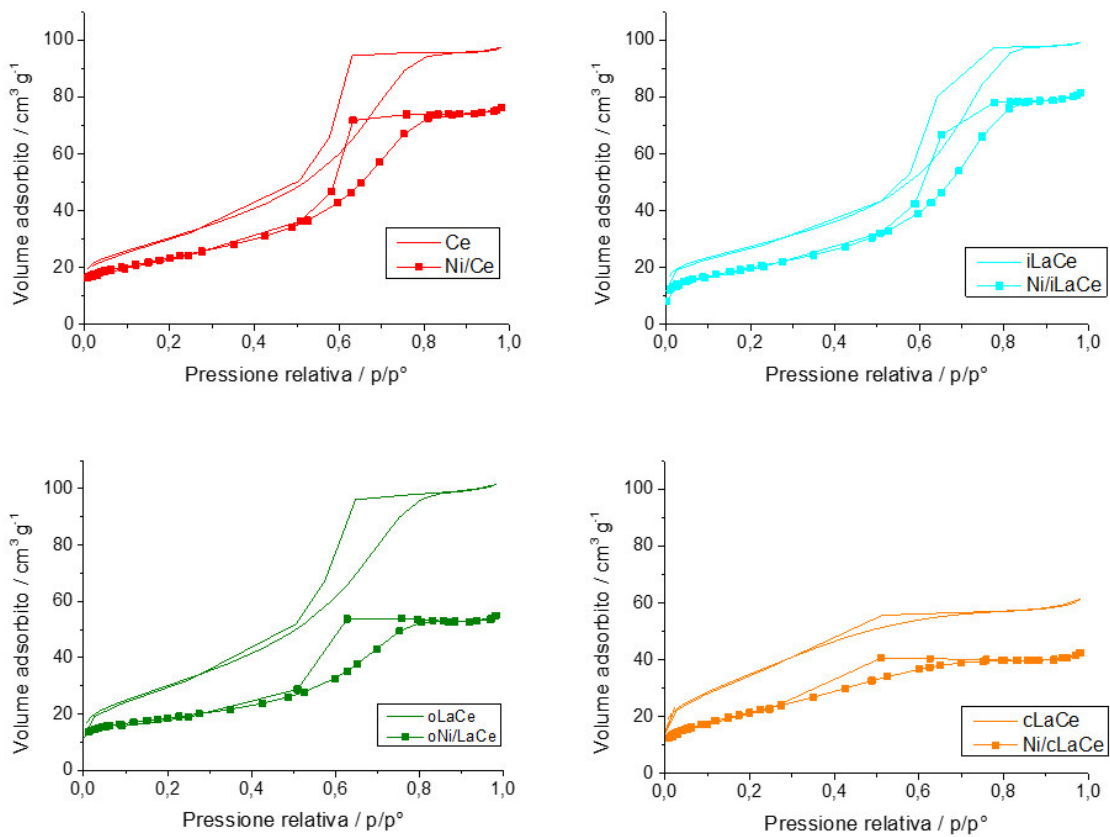


Figura 2: Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ per i campioni (linea continua) e i relativi supporti (spot)

In Tabella 2 vengono riportati i dati relativi all'area superficiale di tutti i campioni.

Campione	BET area superficiale / m ² /g
Ce	107
Ni/Ce	82
iLaCe	97
iNi/LaCe	71
oLaCe	110
oNi/LaCe	66
cLaCe	128
cNi/LaCe	77

Tabella 2: Valore di area superficiale per i supporti e i catalizzatori

4.1.3 Analisi di riduzione in temperatura programmata

In Figura 3 vengono mostrati gli andamenti dei TPR relativi a tutti i catalizzatori.

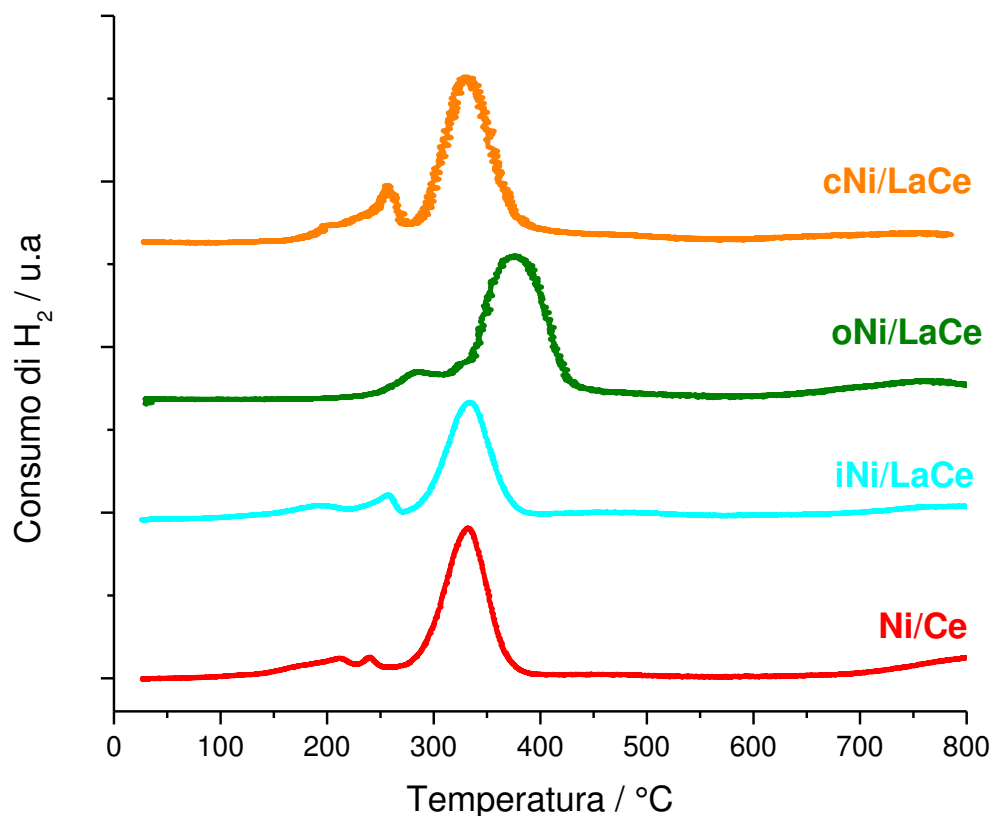


Figura 3: Andamenti TPR relativi ai catalizzatori

Per tutti i campioni si osservano dei picchi tra 160 e 420 °C imputabili alla riduzione del Ni²⁺ a Ni⁰. È noto che il Ni si riduce dallo stato 2+ a 0 in un unico stadio; la presenza quindi di più picchi di riduzione è imputabile alla diversa interazione del Ni con il supporto. I picchi presenti a temperature più basse sono dovuti a specie di Ni più facilmente riducibili e quindi blandamente interagenti con il supporto. I picchi invece presenti a temperature più elevate sono dovuti a specie di Ni che, interagendo più fortemente con il supporto, sono più difficili da ridurre. Da tale grafico è possibile osservare che i profili di riduzione relativi ai campioni Ni/Ce, iNi/LaCe e cNi/LaCe non presentano differenze significative nel *range* di temperature 160-400 °C; nel caso del catalizzatore oNi/LaCe invece, si può osservare uno *shift* a più alte temperature per entrambi i picchi. Questo dato sottolinea come in questo campione ci sia un'interazione maggiore tra supporto e fase attiva. Inoltre è possibile osservare che il nichel

si riduce in ogni caso sotto i 400 °C; la riduzione dei campioni è stata quindi eseguita a 500 °C per essere sicuri che tutto il nichel fosse presente nella forma metallica, attiva per la reazione, che è stata poi condotta tra i 400 e i 550 °C.

In ogni campione è inoltre presente un picco nel *range* 650-850 °C associato alla riduzione del supporto di ceria. Una discussione più approfondita in relazione alla natura di tale picco verrà presentata in seguito.

4.2 Studio dell'effetto della temperatura

Come detto in precedenza il processo DRM è fortemente endotermico e richiede una notevole quantità di energia per avvenire. Dal punto di vista industriale si cerca di diminuire le condizioni di temperatura e pressione per rendere i processi economicamente attuabili. Per questo motivo verrà eseguito uno studio sulla temperatura, atto a capire se i sistemi catalitici, preparati in questo lavoro, possano essere attivi a temperature comprese tra 400 e 550 °C.

Il primo catalizzatore preso in analisi è il campione non promosso Ni/Ce; la figura successiva (Figura 4) riporta la resa di H₂, alle varie temperature, registrata alla decima ora di reazione. È possibile verificare l'andamento completo dei test di reattività del campione Ni/Ce, alle diverse temperature, nel capitolo *Appendice* (capitolo 6, paragrafo 6.1).

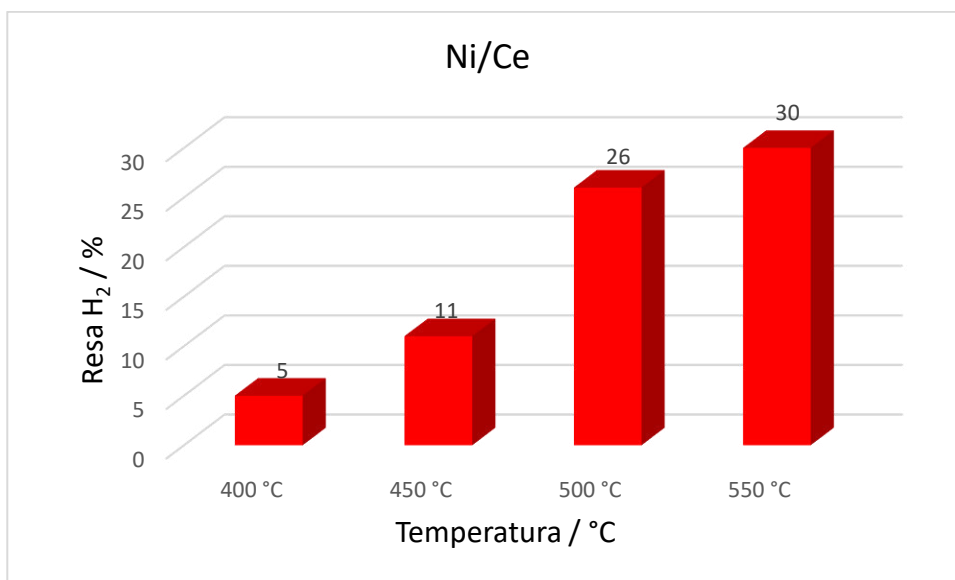


Figura 4: Resa H₂ alla decima ora di reazione in funzione della temperatura di processo, campione Ni/Ce

Come si può osservare in Figura 4, al crescere della temperatura di reazione si registra un incremento nella resa di H₂. A 400°C si ottiene solo il 5% di idrogeno, fino ad arrivare a 30% a

550 °C. Questo dato è influenzato dall'endotermicità del processo DRM, che come detto precedentemente è favorito ad alta temperatura.

L'effetto della temperatura si osserva non solo nell'attività del catalizzatore, ma anche nella sua selettività. In questo caso viene considerato il rapporto H_2/CO , parametro che permette di valutare la distribuzione dei prodotti e consente di comprendere se la stechiometria della reazione viene rispettata. Come si vede dalla reazione DRM: $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2H_2 + 2CO$, il rapporto stechiometrico è pari a uno.

In figura seguente è riportato il rapporto H_2/CO in funzione della temperatura, considerando il dato registrato alla decima ora di reazione.

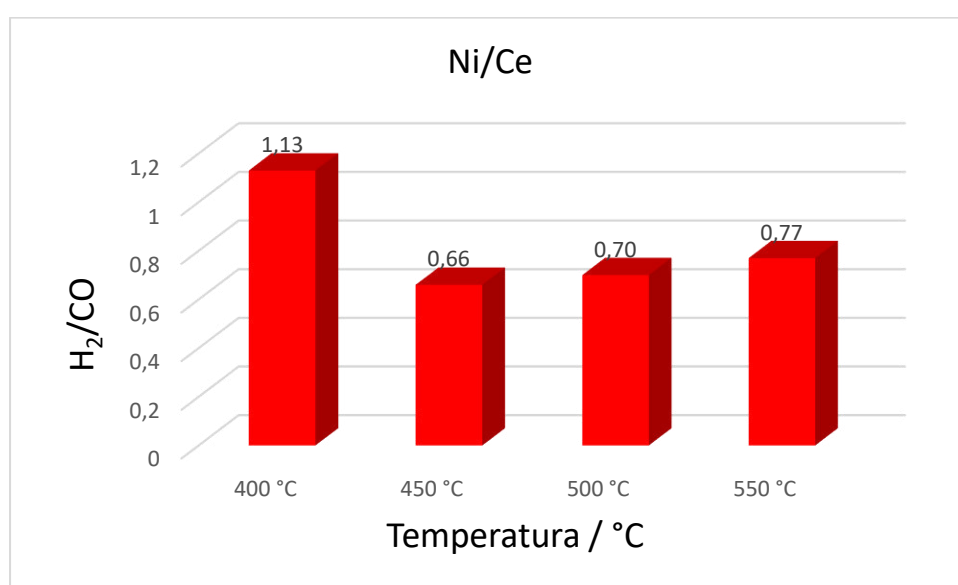


Figura 5: Rapporto H_2/CO alla decima ora di reazione in funzione della temperatura, campione Ni/Ce

Si può osservare che il rapporto H_2/CO risulta sempre diverso da uno e varia con la temperatura. Considerando la temperatura più bassa, di 400 °C, il valore H_2/CO risulta maggiore a uno; per le temperature superiori, invece, è sempre inferiore all'unità.

Si ipotizza che questi valori siano fortemente influenzati dalla reazione di *Water Gas Shift* (WGS): $H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$; questa è esotermica e favorita a basse temperature. A 400 °C essa permette una maggiore formazione di H_2 a discapito del CO , comportando un rapporto H_2/CO superiore all'unità. A temperature più elevate tale reazione è poco favorita e conseguentemente il rapporto H_2/CO si abbassa. Da dati di letteratura si è osservato che supporti a base di ceria favoriscono la WGS a basse temperature, tra 400-450 °C, al di sopra di queste invece la reazione è quasi assente⁴³. Questo può quindi giustificare un maggiore rapporto H_2/CO che viene ottenuto solo a 400 °C.

4.3 Effetto dell'introduzione di La_2O_3

In questo lavoro sono stati preparati alcuni catalizzatori a base di ceria, in cui è stato introdotto l'ossido di lantanio con diverse metodologie di sintesi. Inizialmente si è studiato ogni catalizzatore contenente La_2O_3 alle temperature tra 400 e 550 °C, per vedere come l'introduzione del promotore influenzi la reattività nelle diverse condizioni di processo. Si è poi voluto verificare se la presenza di La_2O_3 sulla ceria comporti modifiche strutturali direttamente collegate alle reattività catalitiche.

Per studiare l'effetto del La_2O_3 verranno confrontate le reattività dei catalizzatori e le loro relative caratterizzazioni.

Sono stati eseguiti diversi test per i campioni promossi da La_2O_3 nell'intervallo di temperature 400-500 °C (presentati al capitolo 6. Appendice, paragrafo 6.2). I catalizzatori, in queste condizioni, hanno presentato attività del tutto paragonabili a Ni/Ce mostrando le medesime rese di H_2 . Anche in termini di selettività il comportamento dei campioni non cambia rispetto a Ni/Ce: a 400°C il rapporto H_2/CO è risultato superiore a uno, a temperature più elevate tale valore è risultato inferiore all'unità. Si osserva quindi che l'ossido di lantanio, nel *range* di temperature considerato, non modifica né l'attività né la selettività del campione non promosso. Di conseguenza si è deciso di studiare i campioni alla temperatura più alta, di 550 °C, per verificare se i campioni mostrano differenti reattività.

Come prima cosa verrà considerato il test di reattività del campione Ni/Ce a 550 °C, riportato in Figura 6, e successivamente si faranno dei confronti con le reattività dei catalizzatori promossi con La_2O_3 .

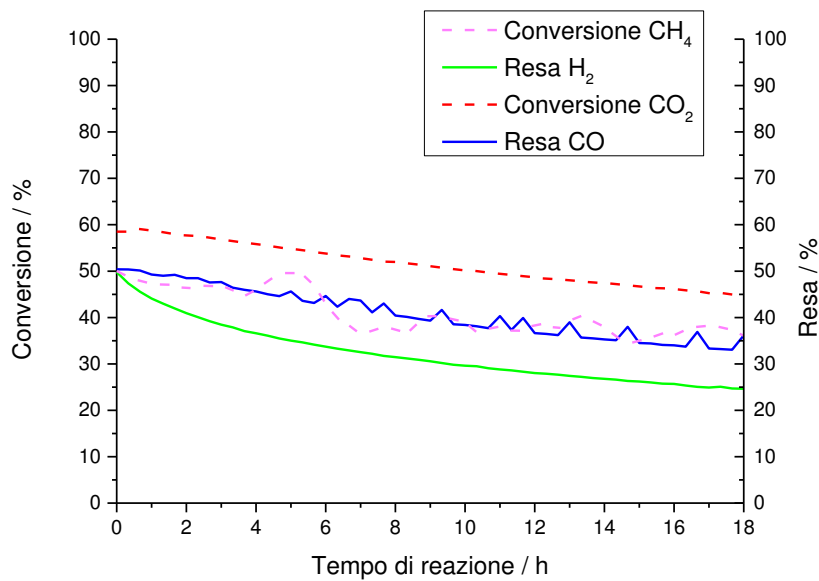


Figura 6: Test di reattività relativo al campione Ni/Ce, alla temperatura di processo 550 °C

Si può vedere, da questa figura, che le conversioni dei reagenti e le rese dei prodotti diminuiscono con il decorrere della reazione, indice della lenta ma costante disattivazione del catalizzatore nel tempo. La resa iniziale risulta infatti del 50 % per poi raggiungere il 35 % dopo 18 ore di reazione. Stesso andamento viene registrato per il monossido di carbonio che però è formato in quantità superiori (dal 50 % a inizio reazione al 45% dopo 18 ore). Questo fa già intuire che il rapporto H₂/CO risulta inferiore a uno, a causa di una maggiore formazione di CO che si ha per tutto il decorrere della reazione; ciò viene confermato dall'andamento del rapporto H₂/CO riportato di seguito.

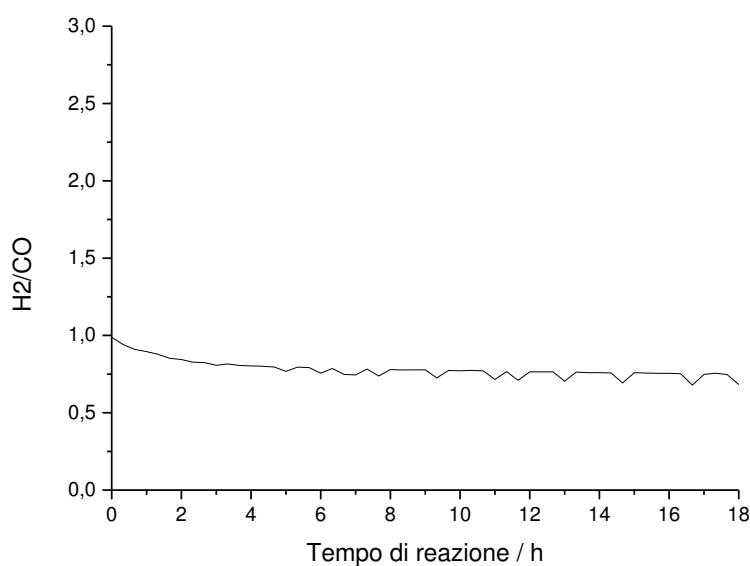


Figura 7: Rapporto H₂/CO in funzione del tempo di reazione, per il campione Ni/Ce alla temperatura di processo 550 °C

Al fine di valutare l'effetto dell'introduzione del La₂O₃ viene riportato il confronto fra le rese di H₂, registrate alla decima ora di reazione a 550°C, per tutti i catalizzatori.

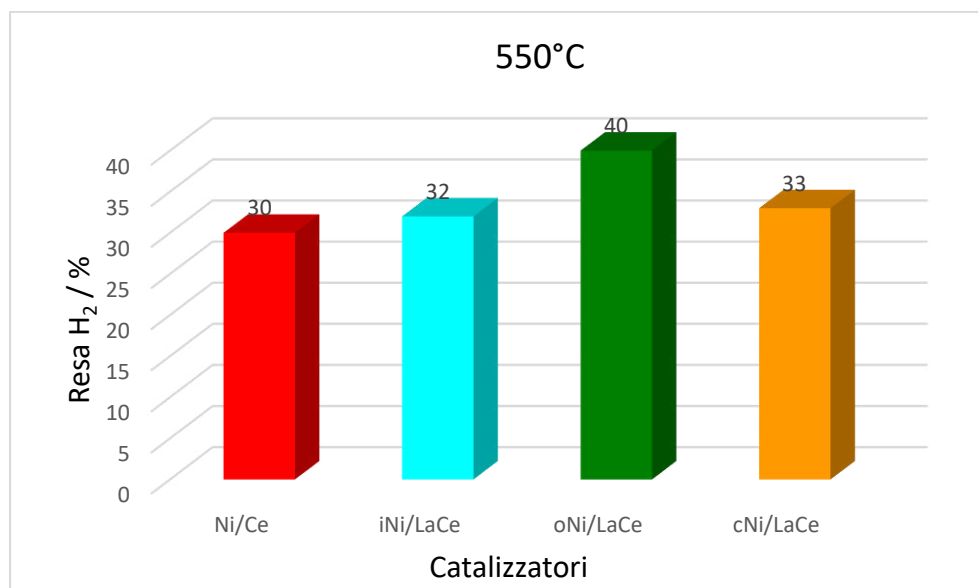


Figura 8: Resa di H₂ alla decima ora di reazione, temperatura di processo 550 °C

Si osserva che i catalizzatori iNi/LaCe e cNi/LaCe mostrano attività paragonabili al catalizzatore non promosso Ni/Ce. Solo il campione ottenuto per impregnazione sull'ossido di cerio, oNi/LaCe, presenta una migliore attività che si riflette in una maggiore resa di H₂.

In termini di selettività invece non si osservano differenze rispetto al campione non promosso. Tutti i campioni hanno infatti lo stesso andamento nel tempo per il rapporto H₂/CO, che è del tutto paragonabile a quello di Ni/Ce (si veda Figura 7).

Come ipotizzato nel capitolo introduttivo, ci si aspetta che il La_2O_3 condizioni le proprietà *redox* della ceria. Per verificare questa ipotesi, sono state effettuate misure TPR sui soli supporti, al fine di determinare la riducibilità di tali sistemi.

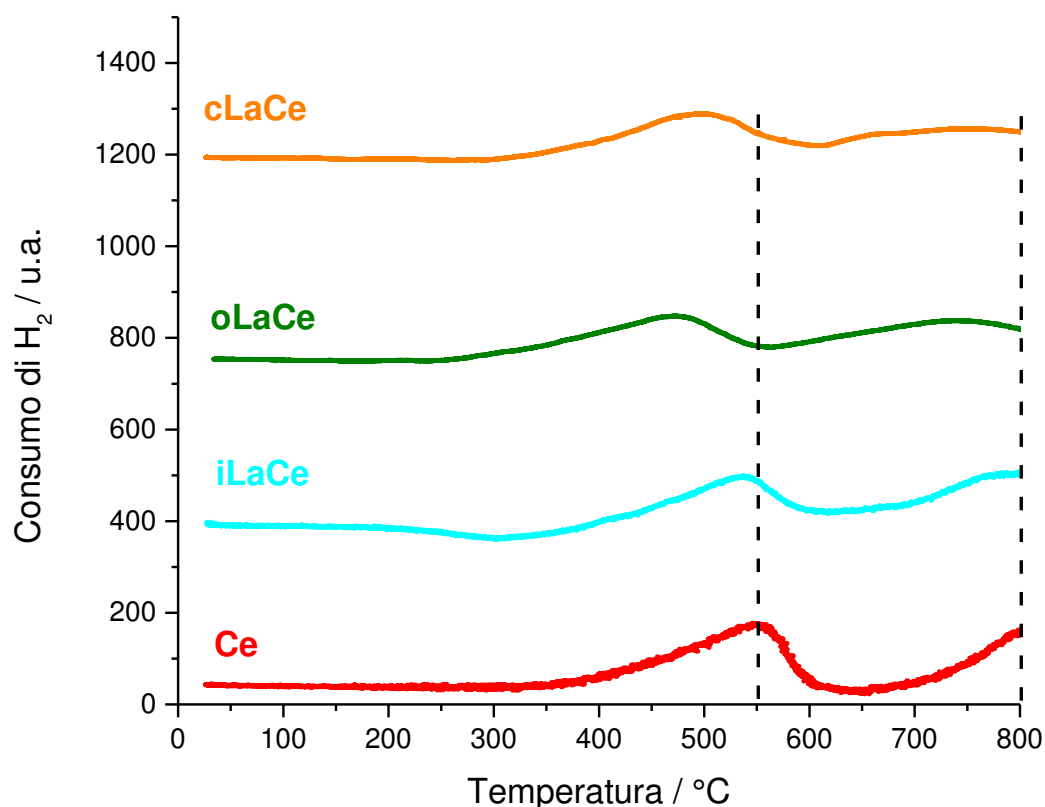


Figura 9: Andamenti TPR relativi ai supporti

Valutando l'andamento in rosso, relativo alla ceria, è possibile osservare due picchi di riduzione: il primo compreso tra 400 e 600°C, il secondo inizia a 680 °C. Entrambi sono imputabili alla riduzione di Ce^{4+} a Ce^{3+} : il primo è relativo alla riduzione del Ce^{4+} superficiale, il secondo alla riduzione del Ce^{4+} in *bulk*⁴⁴. Considerando gli altri andamenti si osserva la presenza degli stessi picchi, anch'essi imputabili alla riduzione di Ce^{4+} a Ce^{3+} superficiali e in *bulk*. In queste curve si osserva però che i picchi sono traslati a temperature inferiori rispetto a quelle della ceria non promossa; tale effetto è meno evidente per il campione iLaCe (andamento azzurro). Lo *shift* dei picchi denota una maggiore riducibilità dei supporti oLaCe

e cLaCe che potrebbe essere dovuto al miglioramento della pompa *redox*, legata all'introduzione di La_2O_3 .

Al fine di comprendere meglio l'azione dell'ossido di lantanio sui diversi sistemi catalitici sono state eseguite misure di diffrazione ai raggi X che permettono di valutare la struttura dei campioni.

Prima di effettuare tale analisi, i catalizzatori sono stati ridotti e passivati a $500\text{ }^\circ\text{C}$ al fine di simulare la struttura del campione in reazione.

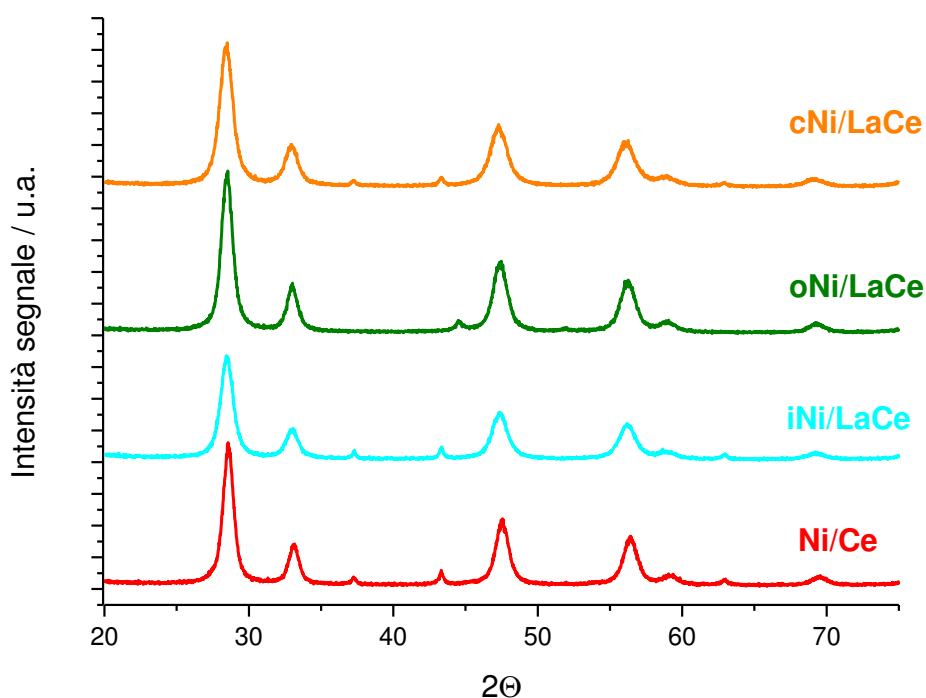


Figura 10: Diffrattogrammi dei catalizzatori

In Figura 10 vengono riportati i diffrattogrammi dei diversi campioni che permettono di determinare le fasi cristalline della ceria e del nichel e le relative dimensioni. I catalizzatori presentano una struttura di tipo fluorite per la ceria, caratterizzata da picchi a 2θ a 28, 33, 47, 56 e 59° associati rispettivamente alle fasi cubiche (111), (200), (220), (311) e (222)^{45,46}.

I picchi a $43,4$ e $52,0^\circ$ indicano che il nichel è presente in forma metallica e questi sono rispettivamente associati agli indici di Miller (111) e (200) di nichel fcc⁴⁷.

Con la tecnica XRD è possibile ricavare i parametri di cella della ceria; in questa analisi si è osservato un aumento di questo parametro dovuto all'introduzione del La_2O_3 , che viene riportato nel grafico seguente

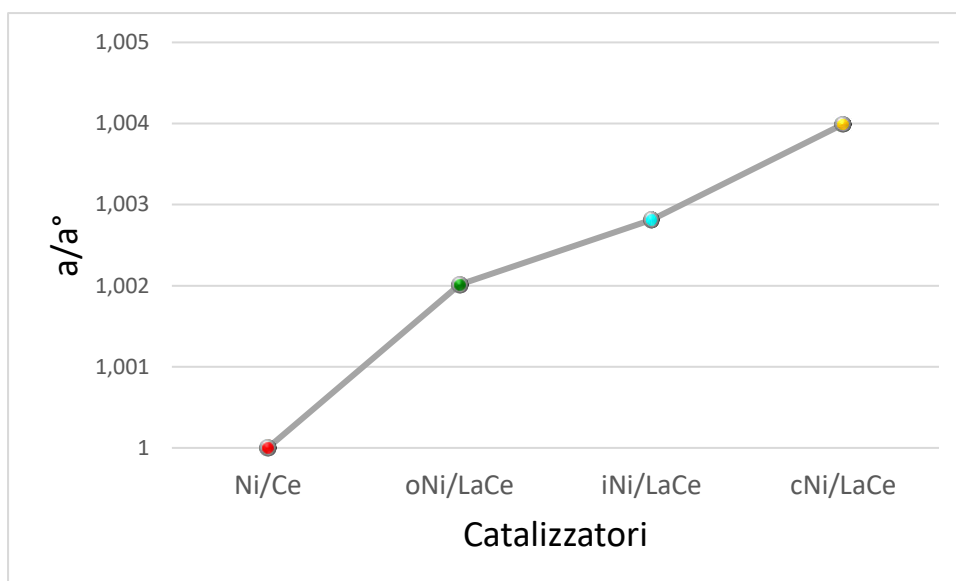


Figura 11: Valori del parametro di cella relativo ai catalizzatori

Si osserva che tutti i campioni promossi con La_2O_3 presentano un incremento del parametro di cella rispetto a Ni/Ce che è stato preso come riferimento. L'aumento del parametro risulta più marcato nel campione preparato per co-precipitazione.

La presenza di La_2O_3 sul supporto, indipendentemente dal metodo di introduzione, provoca una modifica del parametro di cella. Si ipotizza che il La^{3+} (raggio ionico 116 pm), sostituendosi allo ione Ce^{4+} (raggio ionico 97 pm), modifichi le dimensioni della struttura, migliorando la pompa *redox*. Dati di letteratura confermano infatti che è possibile la sostituzione di 2 Ce^{4+} con 2 La^{3+} , che crea una lacuna di ossigeno sulla ceria⁴⁸. Questa modifica, anche se si suppone migliori l'effetto della pompa *redox*, non giustifica completamente il dato di attività che sembra quindi collegato anche ad altri parametri. A tal fine, mediante analisi *Rietveld*, sono state determinate le dimensioni delle particelle della fase attiva.

Catalizzatore	Dimensione della particella di Ni / nm
Ni/Ce	18
iNi/LaCe	22
oNi/LaCe	11
cNi/LaCe	15

Tabella 3: Dimensioni delle particelle di nichel ottenute dall'analisi *Rietveld*

Da tali dati si può verificare che oNi/LaCe presenta particelle di dimensioni inferiori rispetto a tutti gli altri campioni. Si può pensare che la miglior *performance* di questo catalizzatore sia

legata quindi alla più efficace dispersione⁴⁹ del nichel, che si riflette nelle minori dimensioni delle particelle.

Avendo osservato che oNi/LaCe risulta il catalizzatore più attivo, sia per l'efficiente dispersione della fase attiva, sia per l'incremento della riducibilità del supporto, si è deciso di studiare la sua capacità di assorbire ossigeno mediante la tecnica di *Oxygen Storage Capacity*. Tale analisi è stata condotta sul supporto del catalizzatore prendendo come termine di confronto la ceria non promossa.

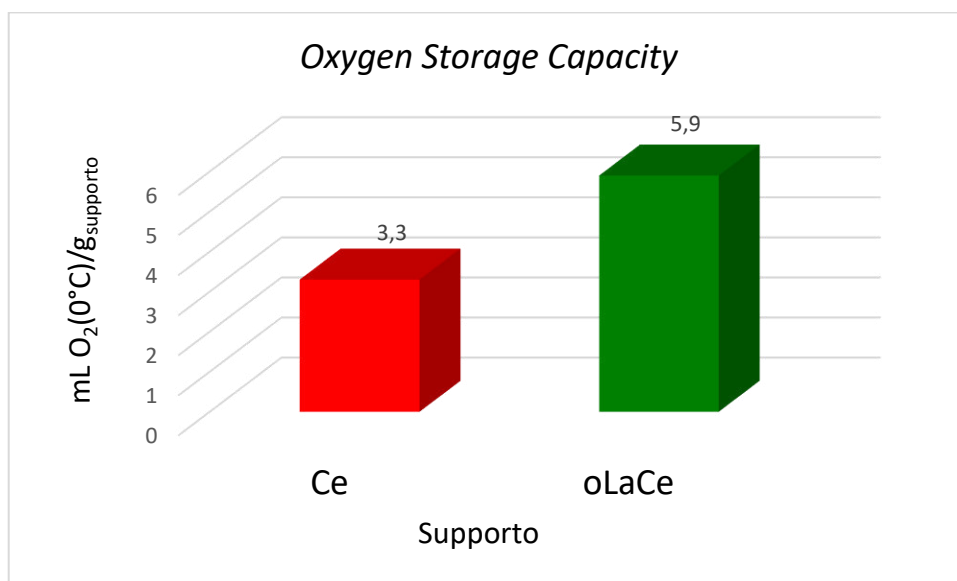


Figura 12: Risultato dell'analisi di Oxygen Storage Capacity dei campioni Ni/Ce (rosso) e oNi/LaCe (verde)

La ceria assorbe, nelle condizioni di analisi, un quantitativo di O₂ di 3,3 mL, inferiore rispetto al supporto in cui è stato introdotto il La₂O₃ che ne assorbe 5,8 mL. Tale dato permette di confermare che l'introduzione di La₂O₃ sulla CeO₂ abbia modificato le caratteristiche di pompa *redox* del supporto oLaCe migliorandone l'attività.

In Figura 13, si osservano gli andamenti del Carbon Balance dei campioni Ni/Ce e oNi/LaCe. Il campione promosso presenta valori maggiori rispetto all'altro e questo può indicare che la presenza di La₂O₃ ha permesso una minore formazione di composti carboniosi.

Al fine di confermare questa ipotesi si è proseguito effettuando delle misure SEM ed EDX sui campioni scaricati dopo la reazione condotta per 18 ore, a 550°C.

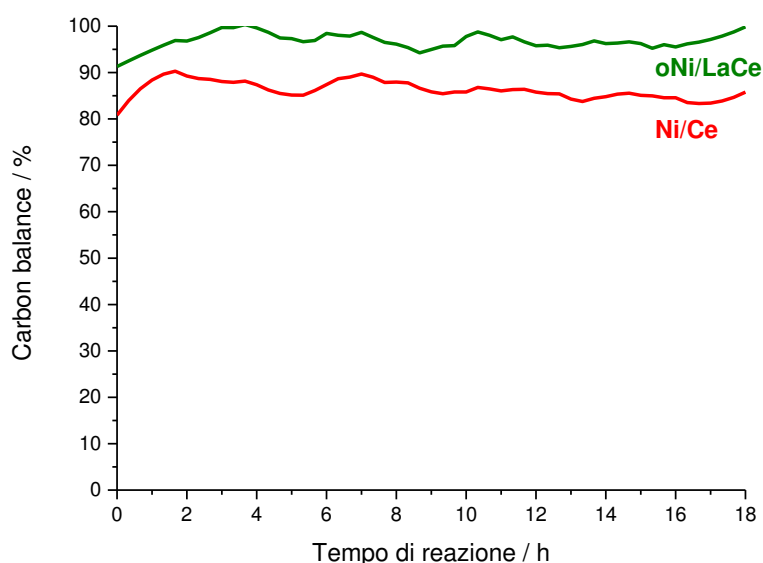


Figura 13: Carbon balance in funzione del tempo di reazione relativo ai campioni di ceria, temperatura di processo 550 °C

Dalle analisi SEM è stato osservato che il campione Ni/Ce è maggiormente ricoperto da *coke* a differenza del campione promosso oNi/LaCe che ne risulta più libero. Si consideri in particolare la Figura 14 1a) dove si può osservare una fotografia del campione scaricato Ni/Ce. Qui si vede una particella di ceria quasi completamente circondata da carbone, presente sotto forma di nanotubi. Il catalizzatore durante la reazione è stato ricoperto da *coke* e questo può aver causato la sua costante disattivazione nel tempo.

La Figura 2a) rappresenta l'analisi EDX in cui è possibile vedere la mappatura dei diversi elementi presenti su Ni/Ce. Ogni colore rappresenta un elemento diverso, quello predominante è il rosso che corrisponde al carbonio; da questa figura quindi è possibile notare l'elevata copertura del campione da parte del *coke*. La Figura 3a) riporta i picchi relativi a tali elementi. Il valore calcolato dall'analisi per il carbonio è del 39 %. Si confronti ora l'analisi appena descritta con il campione oNi/LaCe, i cui risultati sono riportati nelle immagini a destra della Figura 14. In figura 1b) è riportata l'immagine SEM del campione ed è possibile osservare che in questo caso la particella di ceria è ben visibile ed è quasi completamente libera da *coke*. Per avvalorare questa considerazione si valuti l'immagine EDX [Figura 2b)] dove si vede che la colorazione rossa, dovuta al carbonio, è limitata a un'area più ristretta del campione. Considerando infatti il valore numerico ottenuto dall'analisi, il carbonio presenta un valore del 26%, più basso rispetto a quello ottenuto per Ni/Ce. Questi dati sembrano confermare l'ipotesi che la presenza del lantanio e conseguentemente l'incremento della pompa *redox*

della ceria, favorisca la rimozione delle specie carboniose depositate sulla superficie del catalizzatore, migliorandone quindi il bilancio del carbonio.

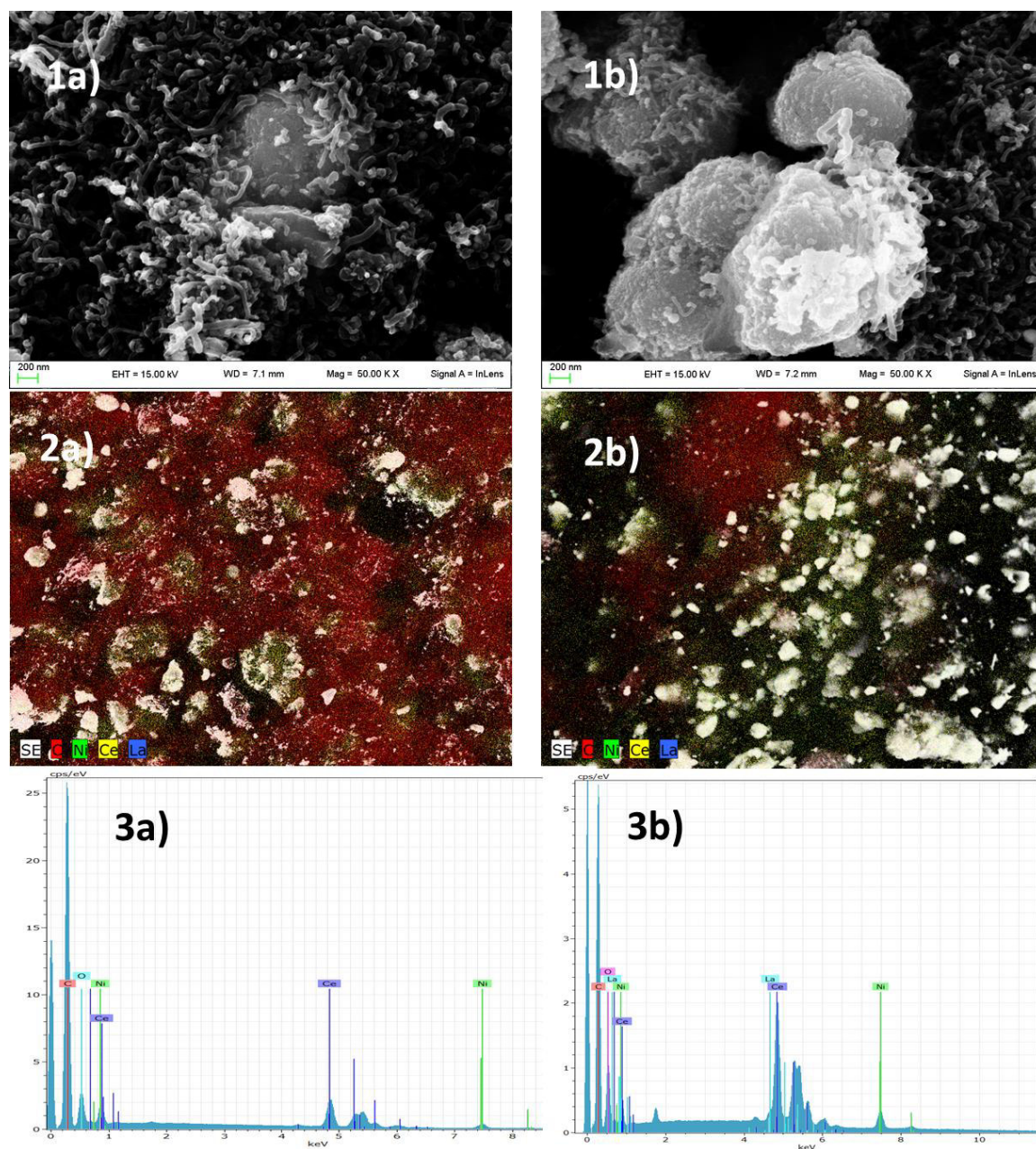


Figura 14: Analisi SEM ed EDX dei campioni a) Ni/Ce e b) oNi/LaCe

Elemento	Wt % (Campione Ni/Ce)	Wt % (Campione oNi/LaCe)
C	39	26

Tabella 4: Dati analisi EDX relativi alla figura 3a) campione Ni/Ce e 3b) campione oNi/LaCe

Dalle analisi effettuate su questi campioni si può osservare come la metodologia di sintesi influenzi l'attività del sistema catalitico. Il campione preparato per introduzione del La_2O_3 sull'ossido di cerio (oNi/LaCe) presenta il miglior comportamento catalitico. Ciò è

probabilmente dovuto alla più efficace dispersione della fase attiva favorita da una maggiore interazione delle particelle di nichel con il supporto. Ma allo stesso tempo anche alla presenza di La_2O_3 che permette, attraverso l'incremento del parametro di cella, il miglioramento dell'attività catalitica dovuto all'aumento della capacità di adsorbire ossigeno in superficie.

5. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi l'attenzione è stata rivolta verso lo studio di catalizzatori eterogenei a base di nichel da impiegare in reazioni di *dry reforming* di metano. In particolare si è deciso di indagare l'effetto del materiale sull'attività catalitica. La ceria è stata scelta come supporto e le sue proprietà sono state modulate introducendo un promotore, l'ossido di lantanio, attraverso diverse vie di sintesi. Inoltre è stato valutato l'effetto della temperatura sull'attività e selettività di questi catalizzatori.

In particolare la reazione DRM è stata studiata a temperature comprese tra 400 e 550 °C; tutti i campioni analizzati sono risultati attivi già a 400 °C. Si è potuto osservare una maggiore selettività di idrogeno a più basse temperature, a discapito dell'attività catalitica. All'aumentare della temperatura si è notato un incremento dell'attività catalitica legata a rese più elevate di H₂ e si è osservata una modifica nella distribuzione dei prodotti che ha portato a una diminuzione nel rapporto H₂/CO.

Nella seconda parte del lavoro si è studiato l'introduzione di La₂O₃ sul catalizzatore Ni/Ce per verificare come tale promotore modifichi l'attività catalitica e la struttura del catalizzatore. Si è osservato che l'ossido di lantanio, a 550 °C, permette il miglioramento dell'attività catalitica con l'incremento della resa di H₂. Sono state studiate diverse metodologie di introduzione del promotore e si è osservato che il metodo di impregnazione del precursore di lantanio sull'ossido (oNi/LaCe) ha portato alla migliore attività catalitica. Questo comportamento è dovuto a una più elevata dispersione della fase attiva, che risulta interagire più efficacemente con il supporto e dall'ottenimento di modifiche strutturali che hanno comportato un miglioramento della pompa *redox* della ceria, riducendo la formazione di composti carboniosi durante la reazione DRM.

6. APPENDICE

6.1 Dati di reattività del catalizzatore Ni/Ce a diverse temperature

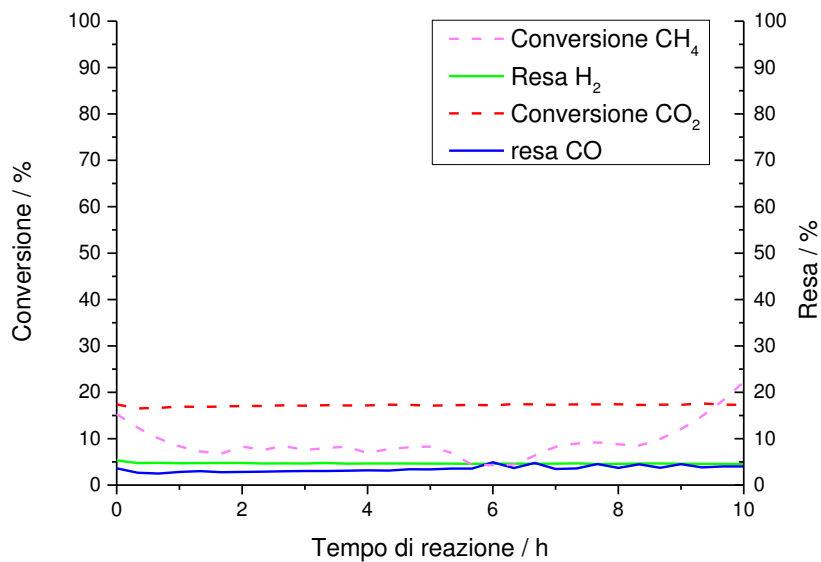


Figura 15: Test di reattività relativo al campione Ni/Ce, temperatura di processo 400 °C

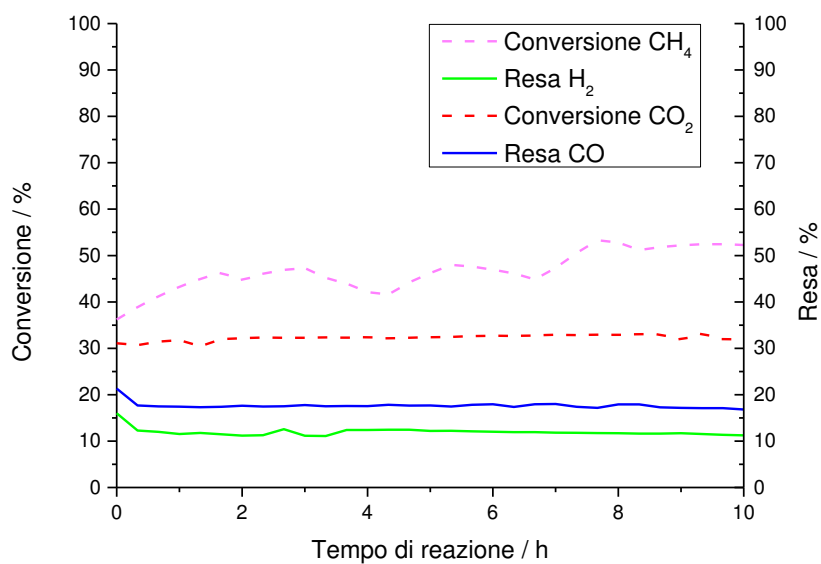


Figura 16: Test di reattività relativo al campione Ni/Ce, temperatura di processo 450 °C

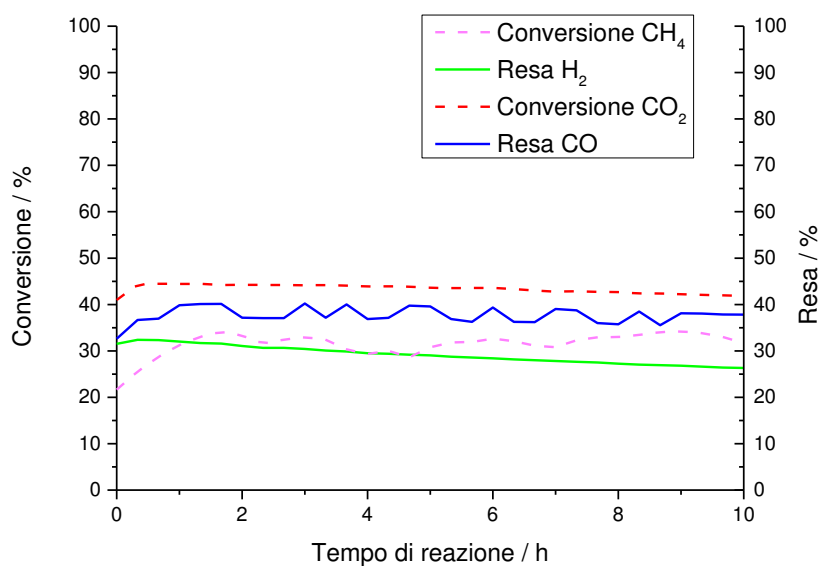


Figura 17: Test di reattività relativo al campione Ni/Ce, temperatura di processo 500 °C

6.2 Dati di reattività dei catalizzatori promossi con ossido di lantanio a diverse temperature

6.2.1 Campione iNi/LaCe

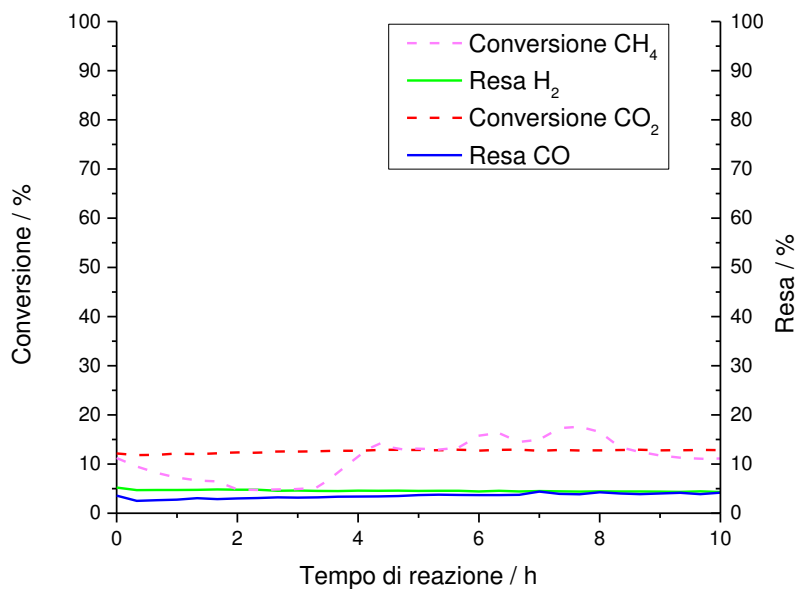


Figura 18: Test di reattività relativo al campione iNi/LaCe, temperatura di processo 400 °C

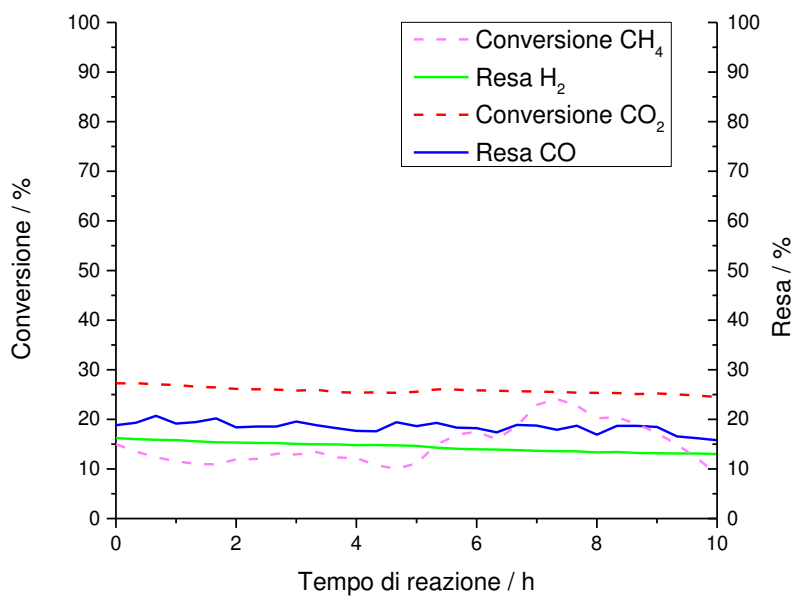


Figura 19: Test di reattività relativo al campione iNi/LaCe, temperatura di processo 450 °C

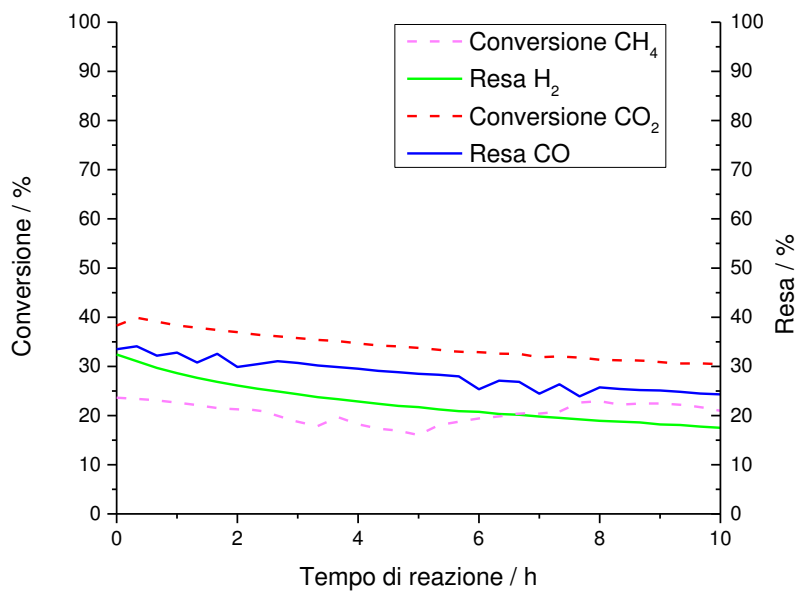


Figura 20: Test di reattività relativo al campione iNi/LaCe, temperatura di processo 500 °C

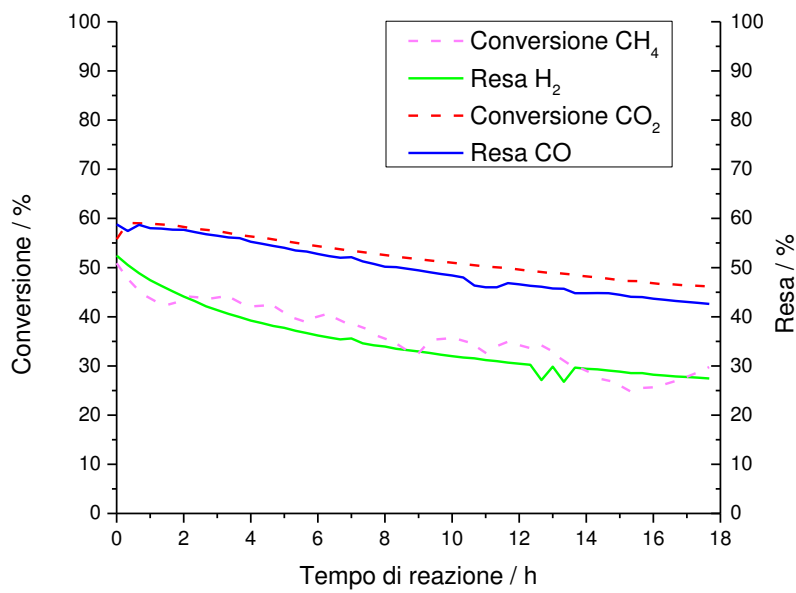


Figura 21: Test di reattività relativo al campione iNi/LaCe, temperatura di processo 550 °C

6.2.2 Campione oNi/LaCe

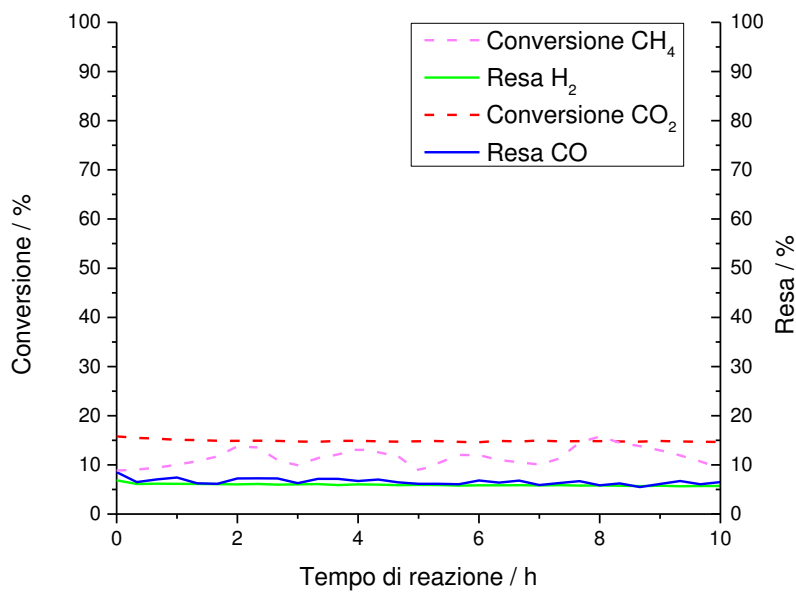


Figura 22: Test di reattività relativo al campione oNi/LaCe, temperatura di processo 400 °C

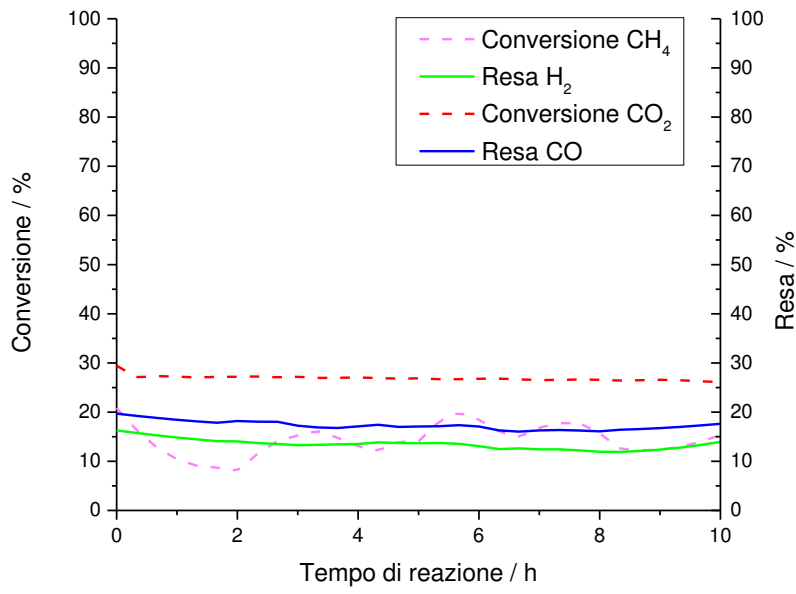


Figura 23: Test di reattività relativo al campione oNi/LaCe, temperatura di processo 450 °C

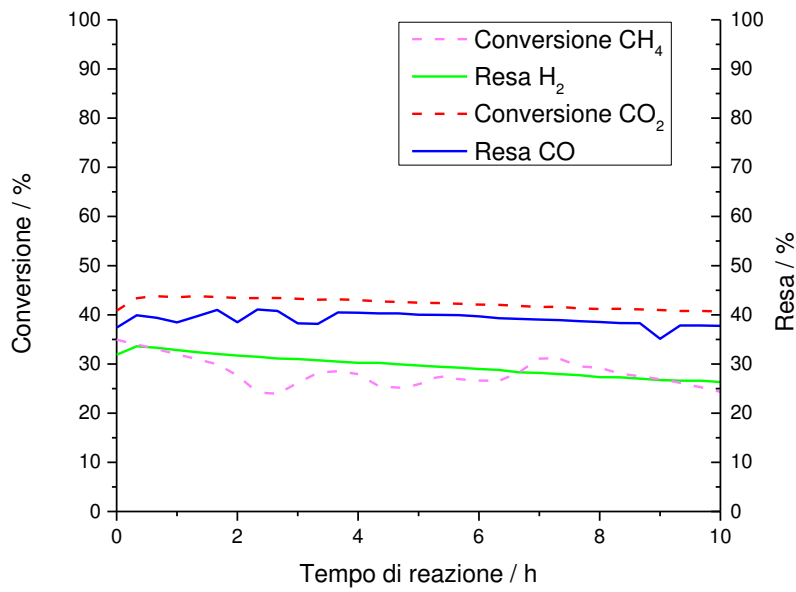


Figura 24: Test di reattività relativo al campione oNi/LaCe, temperatura di processo 500 °C

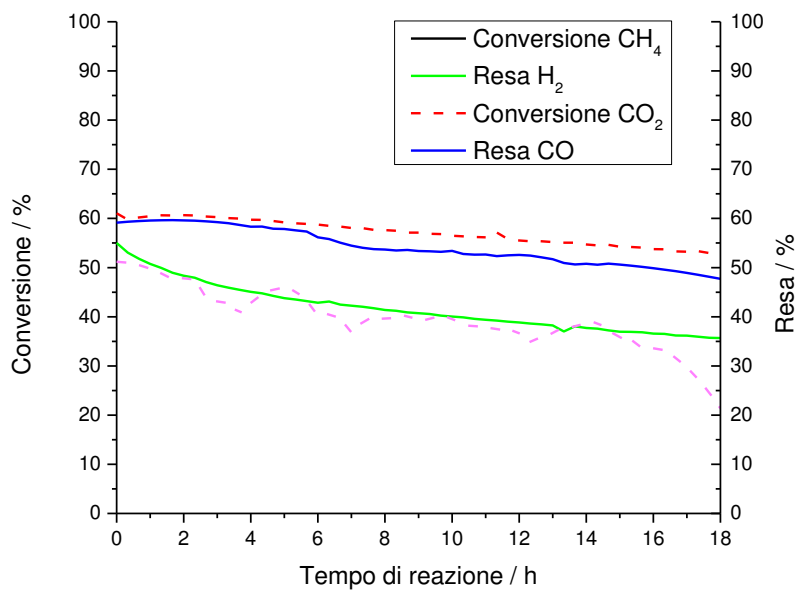


Figura 25: Test di reattività relativo al campione oNi/LaCe, temperatura di processo 550 °C

6.2.3 Campione cNi/LaCe

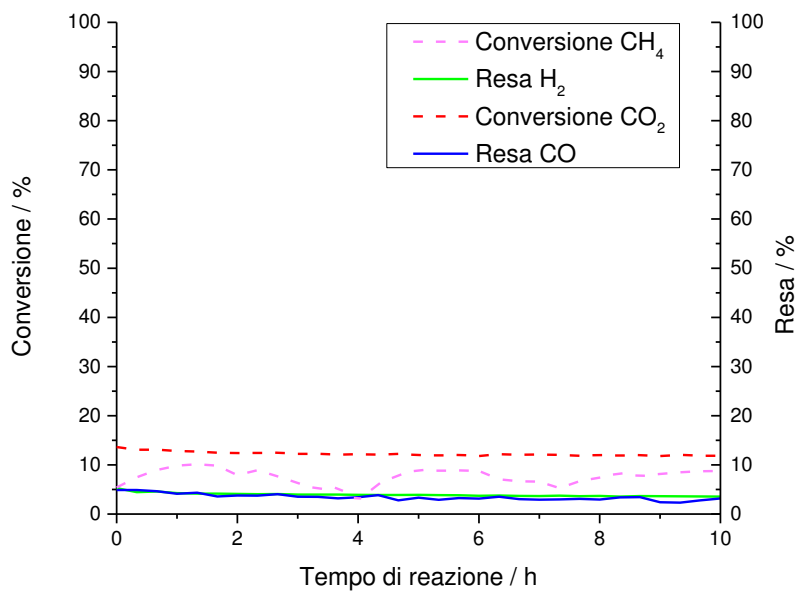


Figura 26: Test di reattività relativo al campione cNi/LaCe, temperatura di processo 400 °C

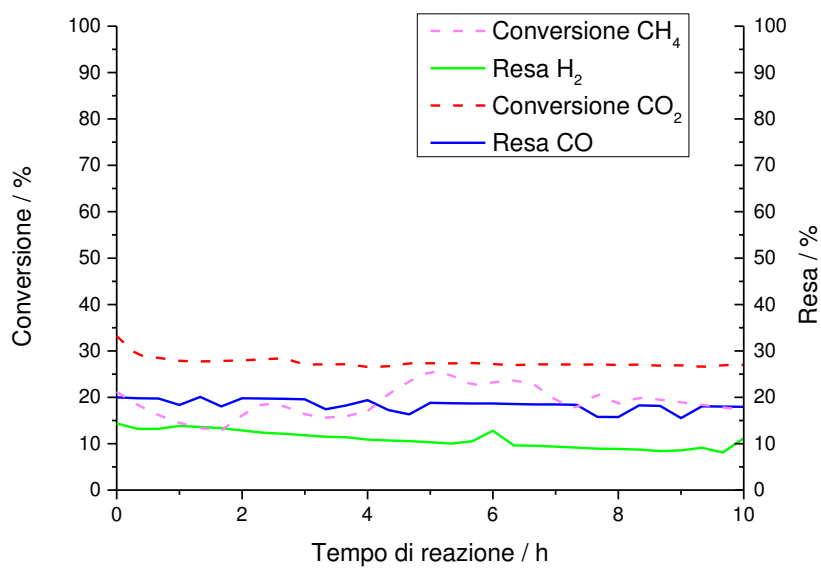


Figura 27: Test di reattività relativo al campione cNi/LaCe, temperatura di processo 450 °C

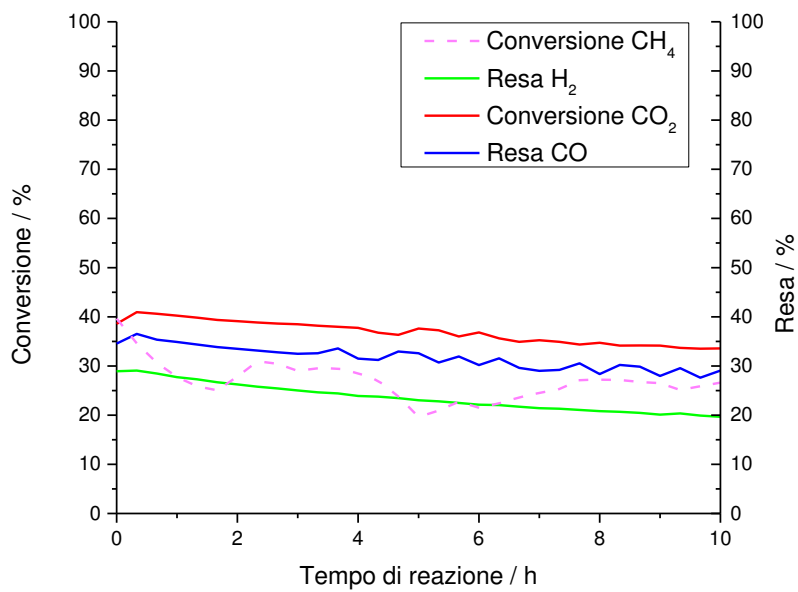


Figura 28: Test di reattività relativo al campione cNi/LaCe, temperatura di processo 500 °C

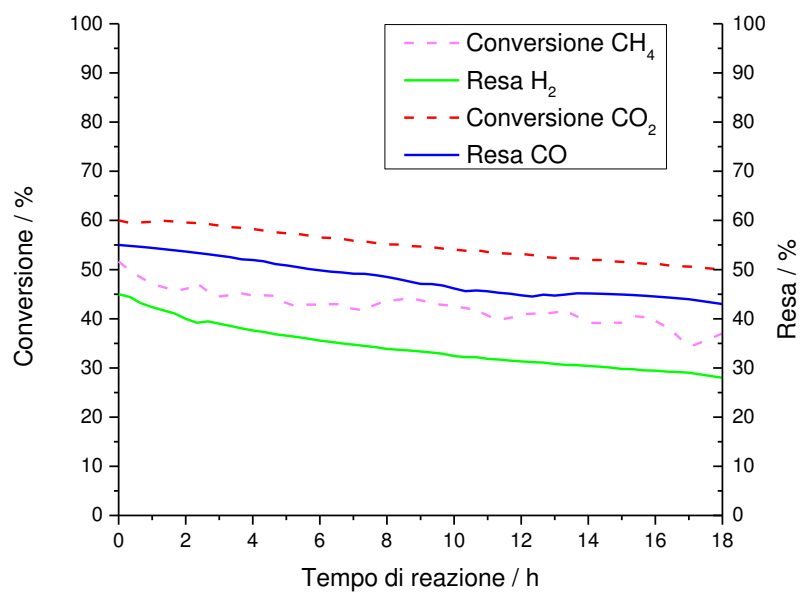


Figura 29: Test di reattività relativo al campione cNi/LaCe, temperatura di processo 550 °C

7. BIBLIOGRAFIA

- ¹ A. A. Lacis, G. A. Schmidt, D. Rind, R. A. Ruedy, *Science* 330 (2010) 356–359.
- ² T. R. Anderson, E. Hawkins, P. D. Jones, *Endeavour* 40 (3) (2016) 178-187.
- ³ J. Tyndall, *Philosophical Magazine* 22 (1861) 169–194, 273–285.
- ⁴ S. Arrhenius, *Philosophical Magazine and Journal of Science* 41 (5) (1896) 237–76.
www.rsc.org/images/Arrhenius1896_tcm18-173546.pdf
- ⁵ A.P.P. Baede, P. van der Linden, A. Verbruggen, Annex II IPCC 2014 Report
http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_appendix.pdf
- ⁶ www.museoenergia.it
- ⁷ R.P. Tuckett, *Observed Impacts on Planet Earth* 1 (2009) 3-19.
- ⁸ Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2014: Synthesis Report*,
<http://www.ipcc.ch/>
- ⁹ <https://www.co2.earth/>
- ¹⁰ https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_it
- ¹¹ R. Inglesi-Lotz, E. Dogan, *Renewable Energy* (2018) in press (DOI: 10.1016/j.renene.2018.02.041).
- ¹² C. McGlade, P. Ekins, *Nature* 517 (2015) 187-190.
- ¹³ J. Speirs, *Energy Policy* 87 (2015) 654-664.
- ¹⁴ P. Thornley, P. Gilbert, S. Shackley, J. Hammond, *Biomass and Bioenergy* 81 (2015) 35-43.
- ¹⁵ M. Gharai, N. Zhang, M. Jobson, R. Smith, M. H. Panjeshahi, *Chemical Engineering Research and Design* 91 (2013) 1483-1498.
- ¹⁶ C. Harto, R. Meyers, E. Williams, *Energy Policy* 38 (2010) 4933-4944.
- ¹⁷ T. Suzuki, M. Toriumi, T. Sakemi, N. Masui, S. Yano, H. Fujita, H. Furukawa, *Energy Procedia* 37 (2013) 2989-2996.
- ¹⁸ V.E. Onyebuchi, A. Kolios, D.P. Hanak, C. Biliyok, V. Manovic, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 2563-2583.
- ¹⁹ T. Bruhn, H. Naims, B. Olfe-Kräutlein, *Environmental Science & Policy* 60 (2016) 38-43.
- ²⁰ R. M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, *Journal of CO₂ Utilization* 9 (2015) 82-102.
- ²¹ E. Alper, O. Y. Orhan, *Petroleum* 3 (2017) 109-126.
- ²² L. Yang, F. Lu, X. Zhou, X. Wang, X. Duan, B. Sun, *Acta Ecologica Sinica* 34 (2014) 204-212.
- ²³ <http://www.lastampa.it/2016/09/05/scienza/ambiente/il-caso/ch-c-anche-il-metano-tra-i-gas-che-cambiano-il-clima-HZo2jAi8CLtXe06fm3uusN/pagina.html>
- ²⁴ A.M. Dayal, *Shale Gas, Exploration and Environmental and Economic Impacts* 1 (2017) 1-11.
- ²⁵ T. L. LeValley, A. R. Richard, M. Fan, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 16983-17000.

-
- ²⁶ B. C. Enger, R. Lodeng, A. Holmen, *Applied Catalysis A: General* 346 (2008) 1-27.
- ²⁷ B. Abdullah, N. A. A. Ghani, D. N. Vo, *Journal of Cleaner Production* 162 (2017) 170-185.
- ²⁸ L. N. Bobrova, A. S. Bobin, N. V. Mezentsseva, V. A. Sadykov, J. W. Thybaut, G. B. Marin, *Applied Catalysis B: Environmental* 182 (2016) 513–524.
- ²⁹ A. Wolfbeisser, O. Sopriprun, J. Bernardi, J. Wittayakun, K. Föttinger, G. Rupprechter, *Catalysis Today* 277 (2016) 234-245.
- ³⁰ M. K. Nikoo, N. A. S. Amin, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 678-691.
- ³¹ S. Arora, R. Prasad, *RSC Advances* 6 (2016) 108668.
- ³² F. S. Alenazey, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (32) (2014) 18632-18641.
- ³³ A. L. Karemore, P. D. Vaidya, R. Sinha, P. Chugh, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 22963-22975.
- ³⁴ J. H. Song, S. J. Han, J. Yoo, S. Park, D. H. Kim, I. K. Song, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 415 (2016) 151–159.
- ³⁵ N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, M. N. Ahmad, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 2570–2585.
- ³⁶ L. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, Y. Zhang, *Applied Surface Science* 389 (2016) 25-33.
- ³⁷ Y. Wang, H. Liu, B. Xu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 299 (2009) 44-52.
- ³⁸ X. Li, D. Li, H. Tian, L. Zeng, Z. Zhao, J. Gong, *Applied Catalysis B: Environmental* 202 (2017) 683-694.
- ³⁹ I. Luisetto, S. Tuti, E. Di Bartolomeo, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 15992-15999.
- ⁴⁰ C.G. Rotaru, G. Postole, M. Florea, F. Matei-Rutkovska, V.I. Parvulescu, P. Gelin, *Applied Catalysis A: General* 494 (2015) 29-40.
- ⁴¹ C. Pizzolitto, F. Menegazzo, E. Ghedini, G. Innocenti, A. di Michele, G. Cruciani, F. Cavani, M. Signoretto, *Applied Catalysis B: Environmental* (2018) submitted.
- ⁴² K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 54 (11) (1982) 2201-2218.
- ⁴³ W. Luhui, L. Hui, L. Yuan, C. Ying, Y. Shuqing, *Journal of Rare Earths* 31 (6) (2013) 559.
- ⁴⁴ P. Biswas, D. Kunzru, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 969-980.
- ⁴⁵ D. E. Glass, V. Galvan, G.K. S. Prakash, *Electrochimica Acta* 253 (2017) 489–497.
- ⁴⁶ G. Centi, S. Perathoner, *Catalyst Today* 148 (2009) 191-205.
- ⁴⁷ V.M. Gonzalez-DelaCruz, J.P. Holgado, R. Pereníguez, A. Caballero, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 307-314.
- ⁴⁸ P. R. L. Keating, D. O. Scanlon, G. W. Watson, *Chemical Physics Letters* 608 (2014) 239-243.

⁴⁹ W. Shen, H. Momoi, K. Komatsubara, T. Saito, A. Yoshida, S. Naito, *Catalysis Today* 171 (1) (2011) 150-155.

8. RINGRAZIAMENTI

Vorrei concludere la mia tesi ringraziando le persone che mi hanno permesso di sviluppare questo lavoro. Ringrazio il dottor Alessandro di Michele per aver eseguito le misure SEM/EDX e il professore Giuseppe Cruciani per le analisi XRD. Poi ringrazio la professoressa Michela Signoretto, relatrice della mia tesi, per l'aiuto essenziale fornitomi durante tutto il lavoro di tirocinio, per la pazienza e la costanza che mi ha dimostrato nel seguirmi in tutti questi mesi. Ringrazio la correlatrice della mia tesi, la dottoressa Federica Menegazzo, che ha seguito con pazienza e con fiducia il mio lavoro, aiutandomi molto nella revisione del testo.

Ringrazio te, Cristina, per tutto l'aiuto che mi hai dato: le parole non bastano ad esprimere quanto ti sia grata per tutto l'impegno e la pazienza che hai messo nel seguirmi e per tutte le conoscenze che mi hai trasmesso. Sono stati mesi impegnativi, ma in te ho sempre trovato un prezioso punto di riferimento e una guida che mi ha permesso di svolgere il mio lavoro di tirocinio. So che ti ho portato qualche volta all'esasperazione, ma nonostante tutto, hai continuato ad aiutarmi e a credere in me. Sono contenta di aver avuto la possibilità di lavorare con te, sei un'ottima collega e ti sei rivelata un'ottima amica, che mi ha accompagnata nei momenti felici e supportato nei momenti di difficoltà. Infinitamente grazie.

Vorrei fare un ringraziamento anche a tutti i ragazzi con cui ho condiviso questo periodo di tirocinio: Alberto, presenza fondamentale in questo laboratorio, che con i suoi consigli e le sue idee permette a tutti noi ottime soluzioni ai problemi quotidiani; Danny che sai sempre qualcosa in più e sei fonte di ottimi punti di riflessione; Enrica e Martina con cui ho passato dei bei momenti in compagnia, e Sebastiano con cui ho condiviso simpatici momenti e che ha capito la mia "arte".

Ringrazio anche Tania, tecnico esperto e competente, disponibile nell'aiutarmi nella pratica di laboratorio, ma non solo: mi sei sempre stata vicina, ascoltandomi e consigliandomi quasi come farebbe una mamma; ti ringrazio per tutto, sei stata un grande aiuto e punto di riferimento.

Ringrazio Elena per avermi aiutato con le analisi di fisisorbimento, dandomi molte nozioni su questa tecnica e per essere stata oltre a questo anche, una preziosa confidente dandomi consigli da amica.

Vorrei ora passare a ringraziare i miei amici.

Paolina, da quando ci siamo conosciute sono grata per tutti i momenti passati assieme e per quelli che passeremo, sei un'ottima amica e sono veramente fortunata ad averti a fianco. È

anche grazie a te se ho ritrovato la forza di rimettermi a studiare e la fiducia in me stessa che avevo perso. Sei una carissima amica e dedico anche a te la riuscita di questa laurea.

Ringrazio poi i miei amici con cui ho passato molti anni assieme e che ho fatto dannare con tutte le mie lamentele e preoccupazioni legate a questa laurea. Grazie per avermi aiutata, supportata e sopportata: Luca, che soprattutto in quest'ultimo periodo mi hai sostenuta aiutandomi nei brutti momenti e che mi hai fatto sorridere anche quando non ci riuscivo; Chiara amica fin dall'infanzia, nonostante momenti di alti e bassi tra noi, ci siamo sempre affidate reciprocamente l'una all'altra, mi hai sempre sostenuta credendo in me e aiutandomi nei momenti di bisogno; grazie per tutto quello che hai fatto per me. Infine, ma non ultimo, ringrazio te Sacha che hai sempre avuto parole di conforto e di insegnamento nei miei riguardi, anche tu mi hai sempre sostenuta, credendo nelle mie capacità e incoraggiandomi anche nei momenti in cui avrei mollato.

Infine vorrei ringraziare la mia famiglia, grazie ai miei genitori Chiara e Stefano che hanno permesso tutto questo, voi, più di tutti, avete creduto in me, mi avete sostenuta e aiutata nei miei momenti di crisi e mi dispiace, so che ve ne ho fatte passare tante. Nonostante tutto, voi avete creduto in me e mi avete dato la forza di andare avanti. Un particolare grazie a te, mamma, che mi hai aiutato anche a studiare; sai, spesso ridendo dico che anche tu ti meriti questa laurea, ormai sei un'esperta di catalisi!

Ringrazio infine mia sorella che nonostante odiasse i catalizzatori (per quanto ne ha sentito parlare) mi ha aiutata tantissimo, ascoltandomi ripetere gli esami e interrogandomi più volte. Ti ringrazio perché mi facevi sentire brava anche nei momenti in cui non avevo più fiducia e mi sembrava di non sapere niente. Grazie a tutti e tre, vi voglio bene.