

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Studio di catalizzatori per la sintesi di DME



Relatori

prof. Samir Bensaid

prof. Raffaele Pirone

prof. Fabio Alessandro Deorsola

Candidato

Donatello Barone

Ottobre 2019

Indice

Indice figure	IV
Indice tabelle	VI
1 Introduzione.....	- 1 -
2 Sintesi del DME.....	- 7 -
2.1 Metodo Indiretto (Two step).....	- 7 -
2.2 Metodo Diretto (One Step).....	- 7 -
2.3 Termodinamica del processo	- 8 -
2.4 Principali catalizzatori per la sintesi di metanolo e DME	- 10 -
3 Lavoro Sperimentale.....	- 14 -
3.1 Metodi di sintesi dei catalizzatori studiati	- 14 -
3.2 Caratterizzazione Catalizzatori.....	- 15 -
3.2.1 Area Totale specifica e porosimetria.....	- 15 -
3.2.2 H ₂ -TPR	- 20 -
3.2.3 XRD	- 20 -
3.2.4 NH ₃ pulse chemisorption	- 22 -
3.2.5 TPD	- 23 -
3.2.6 FESEM e EDS.....	- 23 -
3.2.7 XPS.....	- 25 -
3.3 Prove di attività.....	- 29 -
3.3.1 Impianto e apparecchiature utilizzate per le prove di attività	- 29 -
3.3.2 Gestione dell'impianto, condizioni operative e analisi quantitativa dei dati.	- 36 -
4 Risultati.....	- 47 -
4.1 Risultati Caratterizzazioni	- 47 -
4.1.1 Area superficiale specifica e Porosimetria	- 47 -
4.1.2 Risultati XRD.....	- 51 -
4.1.3 Risultati H ₂ -TPR	- 53 -
4.1.4 Risultati NH ₃ pulse chemisorption e NH ₃ TPD	- 55 -
4.1.5 Risultati FESEM-EDS.....	- 56 -
4.1.6 Risultati XPS	- 60 -
4.2 Risultati prove di attività	- 64 -
5 Conclusioni.....	- 75 -
6 Lista simboli	- 77 -
7 Riferimenti Bibliografici	- 82 -
8 Ringraziamenti.....	- 85 -

Indice figure

- Figura 1.1** Previsione del consumo mondiale di energia nei prossimi 30 anni per i paesi membri dell'OCSE (curva blue) e per paesi non membri dell'OCSE (curva rossa). Il grafico è stato costruito da dati estrapolati dall' "International Energy Outlook 2019" [1]
- Figura 1.2** Potere calorifico inferiore della miscela DME+ GPL al variare della percentuale in peso di GPL (Grafico ricostruito da immagine tratta da [7])
- Figura 1.3** Confronto tra le efficienze WTT di vari combustibili. Dati ottenuti da L-B Systemtechnik GmbH (a) e da Wang e Huang (b). (figura tratta da [11])
- Figura 1.4** Schema semplificato di un processo per la produzione di DME basato sul riciclo della CO₂
- Figura 2.1** Curve di equilibrio termodinamico per il processo One Step di formazione del DME partendo da una miscela con composizioni molari pari al 20% di CO₂, 60% di H₂ e 20% di N₂.
- Figura 2.2** Curve di equilibrio termodinamico relative al processo A (processo di formazione del metanolo senza successiva disidratazione a DME) e al processo B (idrogenazione della CO₂ a metanolo e disidratazione a DME sullo stesso letto catalitico) condotti a 25 bar e con una miscela di alimentazione con composizioni pari al 20% mol di CO₂, 60% mol di H₂ e 20% mol di N₂.
- Figura 3.1** Fisisorbimento delle molecole gassose sulla superficie dei pori del catalizzatore [45]
- Figura 3.2** Classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento:isoterma I materiali microporosi, istoerme II e III materiali non porosi , isoterme IV e V materiali mesoporosi e VI materiale macroporoso (figura tratta da [46])
- Figura 3.3** Rappresentazione schematica dello strato di condensa di spessore t all'interno di un poro causata dal fenomeno della condensazione capillare (figura tratta da [48])
- Figura 3.4** Schema semplificato di un sistema diffrattometrico. (Immagine tratta da [53])
- Figura 3.5** Schema della diffrazione di Bragg di un cristallo cubico. Le onde riflesse interferiscono in modo costruttivo se è verificata la condizione $n\lambda=2d\sin(\theta)$.(Immagine tratta da [54])
- Figura 3.6** Schema semplificato di un microscopio elettrico a scansione con emissione di campo (FESEM) (figura tratta da [58])
- Figura 3.7** Schematizzazione di uno spettrometro XPS (figura tratta da [61])
- Figura 3.8** Schema dell'impianto utilizzato per le prove di durata e di attività
- Figura 3.9** Schema del reattore utilizzato per le prove di attività
- Figura 3.10** Schematizzazione della valvola V₁ del GC in posizione OFF
- Figura 3.11** Schematizzazione della valvola V₁ del GC in posizione ON
- Figura 3.12** Schematizzazione della valvola V₂ del GC in posizione OFF
- Figura 3.13** Schematizzazione della valvola V₂ del GC in posizione ON
- Figura 3.14** Schema di funzionamento del sistema di valvole al GC. Valvola V1 e valvola V2 in posizione OFF. Colonne in serie.
- Figura 3.15** Schema di funzionamento del sistema di valvole al GC. Valvola V1 in posizione ON e valvola V2 in posizione OFF. Invio campione di gas è inviato alla prima colonna.
- Figura 3.16** Schema di funzionamento del sistema di valvole al GC.Valvola V1 in posizione OFF e valvola V2 in posione On. Isolamento della Colonna 2.
- Figura 3.17** Cromatogramma relativo ad una prova di attività svolta a 275 °C, 25 bar.
- Figura 4.1** Isotherma di Adsorbimento (a), distribuzione del volume specifico dei pori (b), distribuzione dell'area specifica dei pori (c), della c-FER
- Figura 4.2** Confronto tra le distribuzioni porosimetriche dei catalizzatori, c-CZA, cc-CZA/FER 1:2,cc-CZA/FER 2:1
- Figura 4.3** Confronto tra le distribuzioni porosimetriche dei catalizzatori OX-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 2:1, e WI-CZZ/FER 1:2
- Figura 4.4** Diffrattogrammi dei campioni freschi. Le diverse fasi sono indicate con la seguente simbologia: § CuO, Δ ZnO, ♥ Malachite, ●Grafite
- Figura 4.5** Diffrattogrammi dei campioni esausti. Le diverse fasi sono indicate con la seguente simbologia: § CuO, Δ ZnO, ●Grafite, ♣ Cu
- Figura 4.6** Picchi caratteristici di riduzione dei campioni analizzati
- Figura 4.7** Profili di desorbimento dei campioni freschi (a) e dei campioni esausti (b)

- Figura 4.8** Immagini FESEM dei catalizzatori OX-CZZ/FER 1:2 fresco (a), OX-CZZ/FER 1:2 esausto (b), OX-CZZ/FER 2:1 (c), fresco, OX-CZZ/FER 2:1 (d), fresco, WI-CZZ-FER 1:2 fresco (e), WI-CZZ-FER 1:2 esausto (f), MIX-CZZ-FER OX 1:2 fresco (g) MIX-CZZ/FER 1:2 (h)
- Figura 4.9** (a) Immagine FE-SEM della struttura della c-FER, (b) Immagine di back-scattering e mappatura EDS della c-FER
- Figura 4.10** Immagini di back-scattering (in grigio) e mappatura EDS dell'OX-CZZ/FER 1:2, dell'OX-CZZ/FER 2:1, del MIX/CZZ-FER 1:2 e del MIX-CZZ/FER 1
- Figura 4.11** Confronto dei picchi Cu2p dei campioni non ridotti (freschi) ed esausti, dei catalizzatori indagati
- Figura 4.12** Deconvoluzione del picco O1s del campione OX-CZZ/FER 2:1
- Figura 4.13** Confronto tra i picchi O1s dei catalizzatori freschi e di quelli esausti.
- Figura 4.14** Confronto tra i picchi Zn_{2p3/2} dei catalizzatori freschi e di quelli esausti
- Figura 4.15** Confronto del doppietto Zr3d dei catalizzatori freschi e di quelli esausti
- Figura 4.16** (a) picchi Si_{2p} dei catalizzatori freschi ed esausti esaminati. (b) deconvoluzione dello spettro XPS dell'Si_{2p} [71] : picco (A) Si_{2p} a 99,6 eV, (C) Si₂O a 100,67 eV, (D) SiO a 101,76 eV, (E) Si₂O₃ a 103,2 eV, (F) SiO₂ a 103,92 eV
- Figura 4.17** Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla conversione dei catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZZ/FER 1:2, MIX CZZ/FER 1:2. I risultati sono riferiti a prove effettuate a 25 bar.
- Figura 4.18** Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla resa di Metanolo per i catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZZ/FER 1:2, MIX CZZ/FER 1:2. I risultati sono relativi a prove effettuate a 25 bar.
- Figura 4.19** Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla resa di DME per i catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZZ/FER 1:2, MIX CZZ/FER 1:2. I risultati sono relativi a prove effettuate a 25 bar.
- Figura 4.20** Confronto della conversione a CO₂, della resa a MeOH e della resa a DME tra i catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZA/FER 1:2, MIX-CZZ/FER 1:2. Le curve sono relative a prove effettuate a 25 bar e con una portata di alimentazione di 20 NI/h.
- Figura 4.21** Selettività a metanolo e resa a CO, per i catalizzatori MIX-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZZ/FER 1:2. Le curve sono riferite a prove di attività effettuate a 25 bar e con una portata di alimentazione di 20 NI/h.
- Figura 4.22** Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla conversione dei catalizzatori cc-CZA/FER 2:1, OX-CZZ/FER 2:1. I risultati sono riferiti a prove effettuate a 25 bar.
- Figura 4.23** Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla resa a Metanolo per i catalizzatori cc-CZA/FER 2:1, OX-CZZ/FER 2:1. I risultati sono relativi a prove effettuate a 25 bar.
- Figura 4.24** Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla resa a DME per i catalizzatori cc-CZA/FER 2:1, OX-CZZ/FER 2:1. I risultati sono relativi a prove effettuate a 25 bar.
- Figura 4.25** Confronto tra i catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, cc-CZA/FER 2:1, OX-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 2:1 in termini di conversione di CO₂ (a), resa a Metanolo (b), resa a DME (c). I risultati sono relativi a prove svolte a 25 bar, e per una portata di alimentazione pari a 20 NI/h.
- Figura 4.26** Verifica di disattivazione dei catalizzatori bifunzionali OX-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 2:1, WI CZZ/FER 1:2, MIX CZZ/FER 1:2, cc-CZA/FER 2:1.
- Figura 4.27** Conversione di CO₂ nel test di stabilità del catalizzatore effettuati a 275 °C , 20 NI/h e per portate della miscela di alimentazione pari a 20 NI/h
- Figura 4.28** Conversione di CO₂ al variare della pressione per portate della miscela di alimentazione di 10 NI/h (a), 20 NI/h (b), 30 NI/h (c).

Indice tabelle

Tabella 1.1 Confronto delle proprietà di diversi carburanti per motori a CI (tabella tratta da [2])

Tabella 3.1 Densità di mucchio dei catalizzatori freschi

Tabella 3.2 Parametri della legge di potenza utilizzati per convertire l'area del picco in concentrazione del componente

Tabella 4.1 Area superficiale specifica totale (S), volume dei pori (V_p), Area superficiale specifica dei micropori (S_{mp}), volume specifico dei micropori (V_{mp}), dei catalizzatori freschi e di quelli esausti

Tabella 4.2 Dimensione media dei cristalli di CuO, di Cu e di ZnO

Tabella 4.3 Risultati analisi quantitativa della H_2 -TPR

Tabella 4.4 Risultati dell'analisi quantitativa NH_3 pulse chemisorption e NH_3 -TPD

Tabella 4.5 Concentrazioni atomiche relative dei campioni non ridotti ottenuti dagli spettri ad alta risoluzione

1 Introduzione

Dagli anni della seconda rivoluzione industriale ad oggi, i combustibili fossili hanno rappresentato la principale fonte energetica in tutto il mondo essendo ampiamente utilizzati nel settore dei trasporti, per la generazione di energia elettrica, nei processi industriali, per uso domestico e civile e per la produzione di beni e servizi. La crescita della popolazione, negli ultimi decenni, ha portato ad un enorme aumento della domanda di energia soprattutto nei paesi in via di sviluppo come Cina, India, Medio Oriente, Africa ed America Latina. Il grafico in Figura 1.1, costruito da dati estrapolati dal report “International Energy Outlook 2019”[1], riporta i consumi mondiali di energia dal 2010 al 2018 e quelli previsti fino al 2050 sia per i paesi facenti parte dell’ OCSE (Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico) che per quelli che non ne fanno parte. La curva nera indica il consumo totale di energia, dovuto principalmente al contributo dei paesi non OCSE, per i quali, a causa di una forte crescita economica e di un forte incremento della popolazione, si stima, nei prossimi 30 anni, un aumento di quasi il 70 % del consumo di energia (curva rossa).

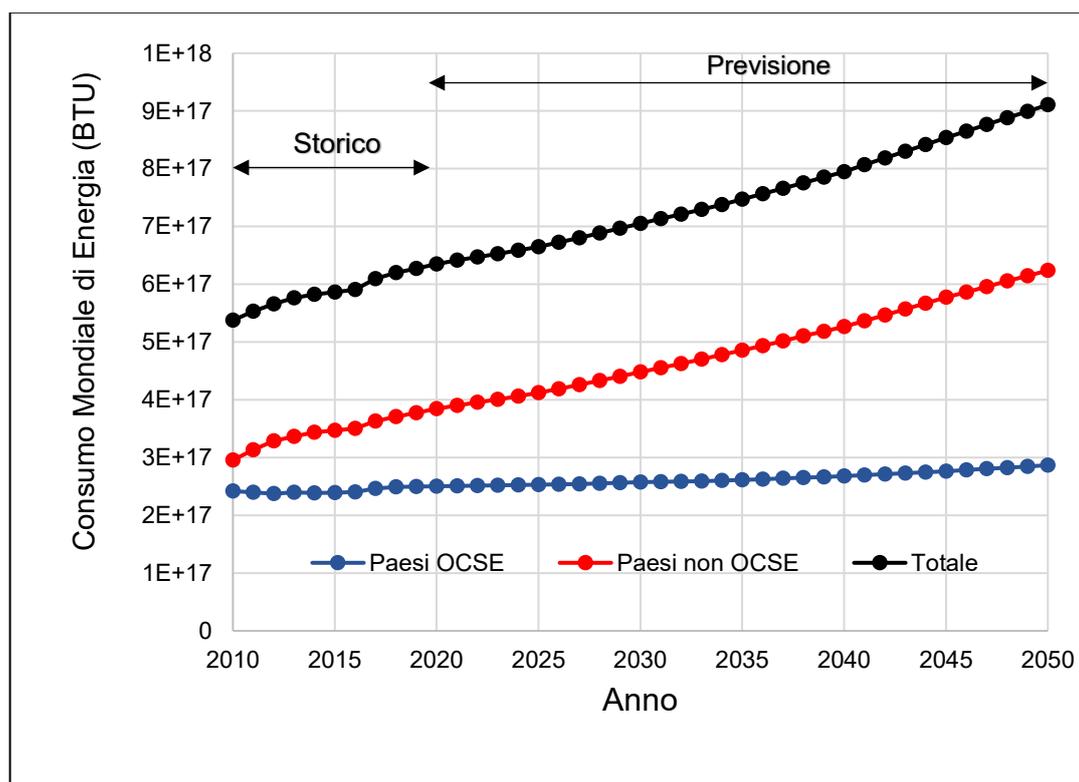


Figura 1.1 Previsione del consumo mondiale di energia nei prossimi 30 anni per i paesi membri dell’OCSE (curva blue) e per paesi non membri dell’OCSE (curva rossa). Il grafico è stato costruito da dati estrapolati dall’ “International Energy Outlook 2019” [1]

Nonostante l'evoluzione di fonti di energia rinnovabili, come l'energia fotovoltaica, eolica e quella ricavata da biomasse, si prospetta che l'utilizzo dei combustibili e delle tecnologie di combustione rimarranno largamente dominanti negli anni a venire. Considerando che, in

modo diretto o indiretto, la maggior parte delle attività umane sono legate all'utilizzo dei combustibili fossili, negli ultimi decenni è cresciuta la preoccupazione legata al loro esaurimento, nonostante recenti stime assicurino la loro disponibilità per i prossimi 50 anni [2], grazie anche alla scoperta di nuovi giacimenti e a tecnologie più raffinate che permettono una maggiore resa di estrazione. Inoltre, un aumento del prezzo del petrolio renderebbe economicamente vantaggiosa anche l'estrazione da giacimenti non convenzionali (es. shale oil) che richiede tecnologie più costose rispetto ai metodi di estrazione tradizionali. Negli ultimi 30 anni, la ricerca di combustibili alternativi a quelli fossili è diventata di fondamentale importanza non solo per mitigare le preoccupazioni legate alla loro limitata disponibilità ma anche al fine di perseguire un efficiente piano di sostenibilità energetica ed ambientale. Nell'articolo 3 del trattato di Lisbona si riporta che *“l'Unione europea si adopera per lo sviluppo sostenibile dell'Europa, basato [...] su un elevato livello di tutela e di miglioramento della qualità dell'ambiente e contribuisce [...] allo sviluppo sostenibile della terra”*[3]. Per quanto riguarda il settore dei trasporti, la direttiva DAFI del 2014 (Directive on the Deployment of Alternative Fuels Infrastructure), mira ad agevolare l'uso dei carburanti alternativi fornendo linee guida per la realizzazione di nuove infrastrutture. Appare, dunque, chiara l'intenzione da parte della comunità europea di voler abbracciare una politica che preveda efficienti soluzioni alternative all'egemonia dei prodotti petroliferi. La sfida di molte case automobilistiche è quella di introdurre sul mercato motori efficienti alimentati da combustibili in grado di sostituire la benzina e il gasolio. Le considerazioni da fare nella scelta di carburanti alternativi, destinati all'alimentazione di motori ad accensione comandata e spontanea, sono direttamente legate alla loro natura chimica e fisica. Le proprietà di combustione, il numero di cetano e di ottano, l'LHV, la capacità di nebulizzare quando iniettati in camera di combustione e la viscosità sono tutti parametri fondamentali necessari per valutare la compatibilità del combustibile con il motore che andrà ad alimentare. La ricerca di sostanze combustibili con proprietà in grado di soddisfare tutti questi criteri ha portato a considerare il dimetiletere (DME) come un possibile combustibile alternativo da miscelare al gasolio tradizionale al fine di formare miscele carburanti da utilizzare nei motori ad accensione spontanea.

Nella Tabella 1.1, è riportato un confronto tra le principali proprietà di alcuni combustibili per l'alimentazione dei motori ad accensione spontanea. Tra i combustibili considerati, il DME si contraddistingue per avere il più elevato numero di cetano e una bassa temperatura di accensione, paragonabile a quella del gasolio tradizionale. La sua semplice struttura chimica, caratterizzata dall'assenza di legami C-C e l'elevato contenuto di ossigeno (circa il 35% in massa), gli permettono di dar vita ad una ossidazione che, a differenza di quella del gasolio tradizionale, non produce soot (particolato). Tuttavia, a causa dell'alta percentuale di ossigeno[4], il DME presenta un minore potere calorifico (28 MJ/kg) rispetto a quello del Diesel (43 MJ/kg) e quindi a parità di energia fornita, richiede una dimensione del serbatoio ed un tempo di iniezione superiori. Il DME si presta a essere impiegato allo stato liquido, tenendo i serbatoi a valori di pressione dell'ordine dei 5-10 bar e grazie al suo basso punto di ebollizione, è in grado di vaporizzare quasi istantaneamente quando iniettato all'interno del cilindro. A causa della maggiore viscosità del DME rispetto a quella del gasolio tradizionale, il suo utilizzo comporta l'installazione di nuovi sistemi di iniezione o, comunque, l'apporto di modifiche a quelli convenzionali. Il suo basso modulo di elasticità gli conferisce una compressibilità da 4 a 6 volte superiore a quella del diesel con conseguente richiesta di un lavoro maggiore della pompa del carburante [4].

Tabella 1.1 Confronto delle proprietà di diversi carburanti per motori a CI (tabella tratta da [2])

	Gasolio	JP-8	Biodiesel	DME	Nafta
Struttura chimica	-	-	-	CH ₃ OCH ₃	-
Numero di cetano	52,8	45	46-48	>55	31-41
Numero di ottano					65,6
Densità allo stato liquido [kg/m³]	0,82	0,79	0,70-0,89	0,667	0,758
LHV [MJ/kg]	42,5	43,4	41-42	27,6	43,99
Viscosità Cinematica a 40 °C [cSt]	2,6	1,2	4,5	<0,1	
Temperatura di auto-ignizione [°C]	235	210		250	225
Punto di ebollizione a 1 atm [°C]	177-370	177-250	315-353	-25	26,7-148,9
Pressione di vapore a 25 °C [kPa]	<10	0,2	0,27	530	75,8-89,6

Avendo proprietà chimico-fisiche molto simili, il DME viene spesso miscelato al GPL, formando un prodotto a più alto potere calorifico, utilizzato, in particolar modo, in campo domestico[5]. E' stato dimostrato che un volume del 15%-20% di DME in GPL non richiederebbe nessuna modifica delle reti di distribuzione del GPL preesistenti[6].

In Figura 1.2 è riportato l'andamento del potere calorifico della miscela GPL+DME in funzione della percentuale in peso di GPL. Il punto di intersezione delle due rette rappresenta una miscela GPL + DME con il 20% in peso di DME con lo stesso potere calorifico inferiore del gasolio tradizionale (42,5 MJ/kg).

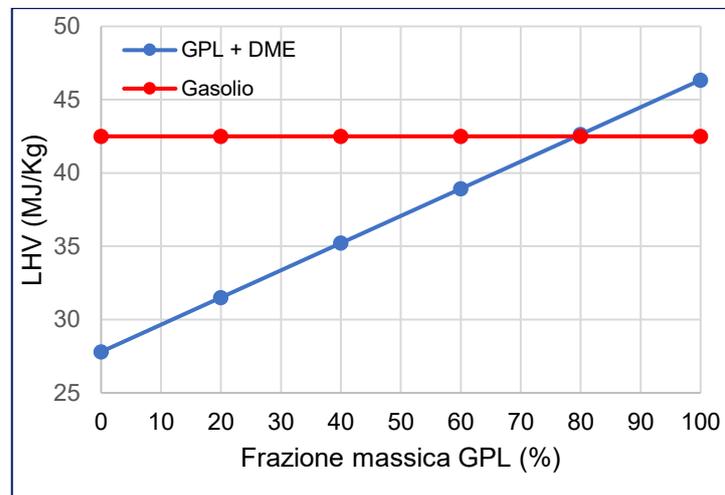


Figura 1.2 Potere calorifico inferiore della miscela DME+ GPL al variare della percentuale in peso di GPL (Grafico ricostruito da immagine tratta da [7])

L'indice Well To Tank (WTT), che significa letteralmente "dal pozzo al serbatoio", permette di fare un confronto tra diversi tipi di carburante che si basa sulla stima della energia spesa per estrarre il combustibile grezzo, per trasformarlo nel prodotto finale, per trasportarlo, per stoccarlo e per distribuirlo [8]. Nella Figura 1.3 è riportato un confronto tra le efficienze WTT di diversi combustibili sia di origine fossile che alternativi. I dati sono stati ottenuti da due differenti studi: a) L-B-Systemtechnik GmbH[9] e b) Wang e Huang[10]. Sebbene il DME abbia un minore valore di WTT rispetto ai combustibili di

origine fossile, tra quelli alternativi la sua produzione rappresenta la scelta più conveniente in entrambi gli studi effettuati[11].

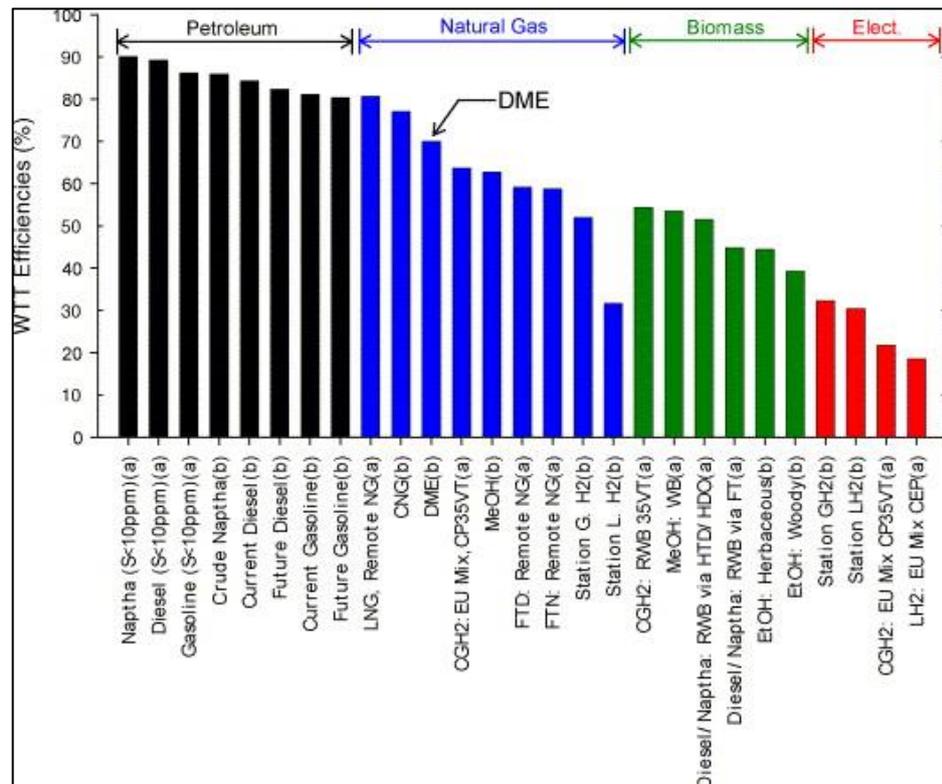


Figura 1.3 Confronto tra le efficienze WTT di vari combustibili. Dati ottenuti da L-B Systemtechnik GmbH (a) e da Wang e Huang (b). (figura tratta da [11])

Una delle principali ragioni che potrebbero incentivare l'impiego del DME è rappresentata dal fatto che può essere prodotto in maniera economica e su larga scala da varie fonti quali, ad esempio, biomassa, carbone, metano, anidride carbonica. In questo lavoro di tesi si affronta lo studio di catalizzatori per la sintesi di DME partendo da una miscela di CO₂, H₂ e N₂. Il processo prevede l'utilizzo di un catalizzatore bifunzionale costituito, cioè, da una componente con la funzione di incentivare la idrogenazione della CO₂ a metanolo (intermedio di reazione) ed una componente solido-acida che favorisce la disidratazione del Metanolo prodotto a DME. La stechiometria della reazione globale (1.1) prevede il consumo di 6 molecole di H₂ e 2 di CO₂ per formare una molecola di DME.



Il processo risulta conveniente se l'idrogeno alimentato, insieme alla CO₂ e all'N₂ al reattore, non proviene da fonti di origine fossile ma è prodotto da processi che sfruttano energia rinnovabile[12]. Nella Figura 1.4 è rappresentato lo schema semplificato del processo di formazione di DME basato sul riciclo della CO₂ catturata in atmosfera e di quella proveniente dai fumi di combustione degli impianti industriali. L'idrogeno può essere prodotto, ad esempio, tramite l'elettrolisi dell'acqua (reazione (1.2)) sfruttando l'energia elettrica prodotta da pannelli fotovoltaici:



Il processo, condotto in un singolo reattore (metodo one step), darà vita a DME, acqua e altri sottoprodotti. L'acqua potrà essere ricircolata per formare altro idrogeno tramite l'elettrolisi. Il DME prodotto può essere utilizzato non solo in ambito automotive ma anche come combustibile nelle turbine a gas per produrre energia elettrica. Non essendo tossico, cancerogeno o corrosivo, rappresenta una valida alternativa ai clorofluorocarburi come propellente negli spray ad uso della cura personale[13]. Può, altresì, essere utilizzato come reagente in numerosi processi chimici industriali. Ad esempio è molto impiegato per la produzione di acido acetico, sfruttando la tecnologia della carbonilazione [14], secondo la reazione (1.3):



Inoltre, attraverso un complesso meccanismo chimico basato su metilazione, oligomerizzazione e cracking catalitico, e l'utilizzo di catalizzatori a base di zeolite, è possibile convertirlo in olefine[15].

La maggior parte dei processi in cui il DME è impiegato produrranno direttamente o indirettamente CO₂ che potrà, a sua volta, essere riciclata per produrre altro DME. Un processo di questo tipo, basato sul riciclo della CO₂, è quindi in grado di produrre energia a basso impatto ambientale riducendo l'utilizzo dei combustibili fossili [12].

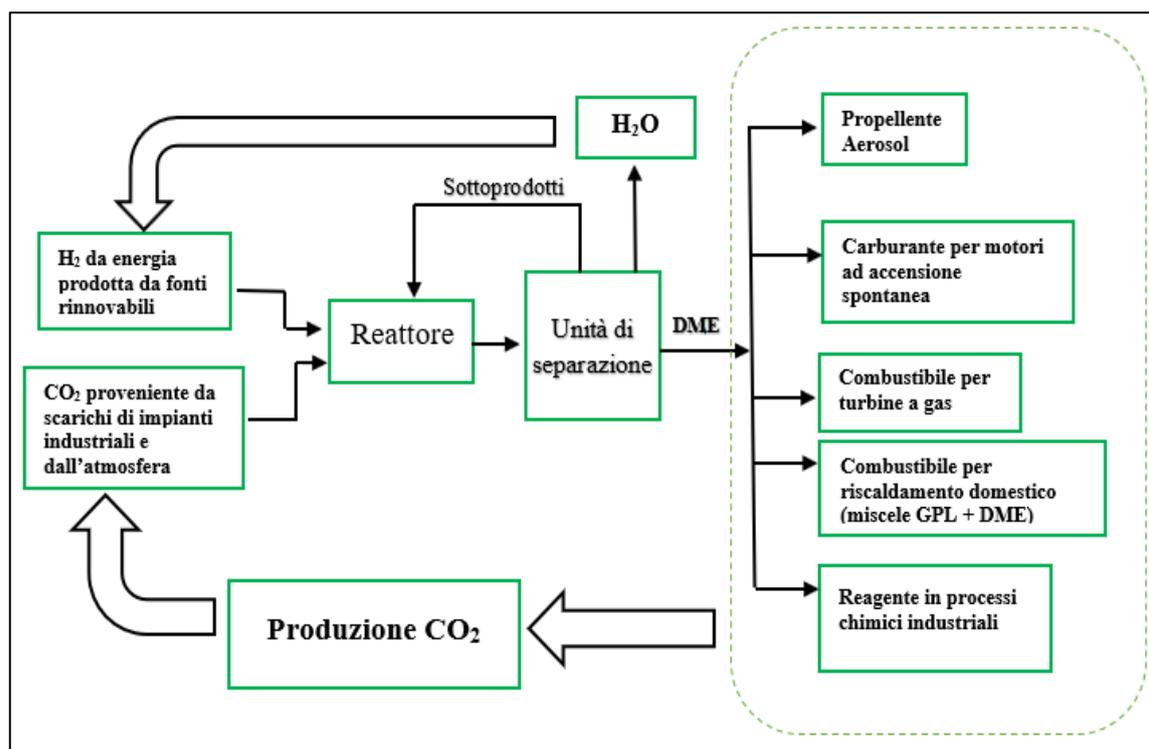


Figura 1.4 Schema semplificato di un processo per la produzione di DME basato sul riciclo della CO₂

Lo scopo di questa tesi è confrontare le performance catalitiche di sei catalizzatori bifunzionali utilizzati per la produzione di dimetiletere a partire da una miscela di CO₂, N₂, ed H₂. Tra questi, due sono catalizzatori commerciali (cc-CZA/FER 1:2, cc-CZA/FER 2:1), gli altri 4 (OX-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 2:1, WI-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 2:1) sono stati sintetizzati dall'equipe del professor Francesco Frusteri dell'Istituto CNR-ITAE "Nicola Giordano" di Messina.

Nel capitolo 2 sono descritti i metodi di produzione del DME, con un approfondimento sulla termodinamica del processo e sui catalizzatori maggiormente trattati in letteratura.

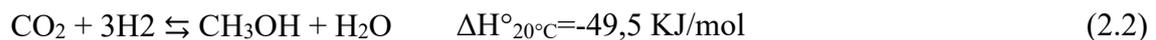
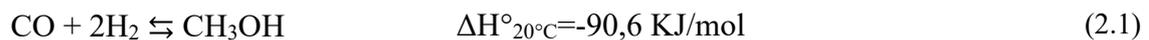
Nel capitolo 3 sono presentati i metodi di sintesi dei catalizzatori oggetto di studio. Dopo una breve introduzione teorica sulle tecniche di caratterizzazione utilizzate, sono riportate le condizioni sperimentali, le apparecchiature e i metodi con cui è stata fatta l'analisi quantitativa dei dati. Tutti i campioni dei catalizzatori in esame sono stati caratterizzati mediante analisi di area superficiale e porosimetria, H₂-TPR, XRD, chemisorbimento a pulsii di NH₃, NH₃ TPD, FESEM, EDS e XPS. Nello stesso capitolo è rappresentato e descritto l'impianto utilizzato per effettuare le prove di attività. Segue una descrizione dettagliata della gestione dello stesso, della strumentazione di controllo e dell'utilizzo del gas cromatografo impiegato per misurare sia la concentrazione dei reagenti che quella dei prodotti di reazione. Il quarto capitolo è dedicato all'illustrazione ed alla discussione dei risultati ottenuti sia dalle caratterizzazioni che dalle prove di attività.

2 Sintesi del DME

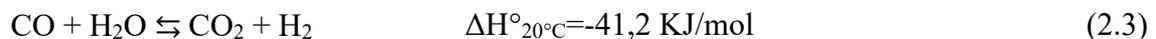
In questo capitolo si presentano il metodo diretto (one step) e il metodo indiretto (two step) con cui il DME viene prodotto partendo da syngas o da miscele costituite da CO₂ e H₂. Nel paragrafo 2.3 si affronta uno studio sulla termodinamica del processo one step con il quale è stata eseguita la campagna sperimentale di prove di attività. Infine, il paragrafo 2.4 riporta una breve descrizione delle tipologie di catalizzatori maggiormente trattate nella letteratura scientifica per la sintesi di Metanolo e di DME.

2.1 Metodo Indiretto (Two step)

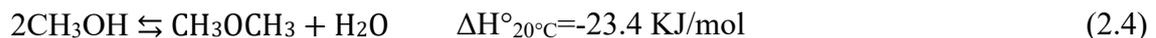
Tradizionalmente il DME è prodotto in due step: il primo step prevede la produzione di metanolo in un primo reattore partendo da syngas (CO, CO₂, H₂) o da una miscela di CO₂ e H₂ senza la presenza di CO. Partendo da syngas, la produzione di metanolo avviene grazie alla reazione di idrogenazione del CO (2.1) e tramite la reazione (2.2) di idrogenazione della CO₂ [16][17].



Siccome dalla reazione (2.2) si forma H₂O, contemporaneamente alla (2.2) e alla (2.1) avverrà anche la reazione (2.3) di Water Gas shift (WGS)[17].

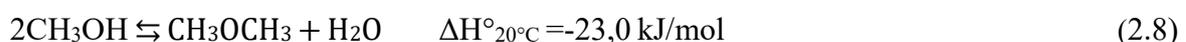
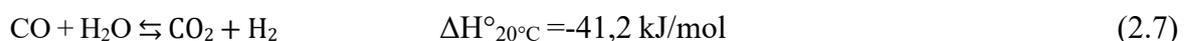
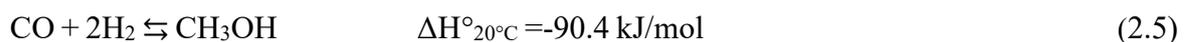


Nel secondo step il metanolo è separato dalla miscela di prodotti, purificato ed inviato in un secondo reattore dove, a contatto con un catalizzatore solido-acido, sarà disidratato a DME secondo la reazione (2.4) [17]:



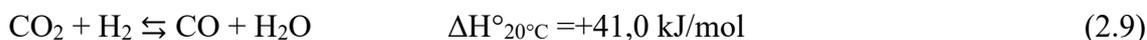
2.2 Metodo Diretto (One Step)

Il metodo diretto prevede la formazione di DME da syngas o da CO₂ in un reattore singolo, cioè con un singolo step (metodo One step) tramite un catalizzatore bifunzionale in grado sia di formare il metanolo che di favorire la reazione di disidratazione a DME[18][19]. Alimentando syngas nel reattore si avranno la reazione di idrogenazione di CO a metanolo (2.5), la idrogenazione della CO₂ a metanolo (2.6), la reazione WGS (2.7) e la reazione di disidratazione del metanolo a DME (2.8)



2.3 Termodinamica del processo

Come già accennato nel capitolo 1, la campagna di prove sperimentali effettuata sui catalizzatori studiati in questo lavoro di tesi è stata condotta in un singolo reattore (metodo diretto) alimentando una miscela di CO₂, N₂ ed H₂. Considerando che l'azoto è un gas inerte, le reazioni in gioco sono la (2.6) e la (2.8) e, parallelamente ad esse, avviene la reazione di reverse water gas shift (2.9).



La reazione globale, che porta alla formazione del DME è quindi data dalla (2.10) [17][12].



In figura 2.1 sono riportate le curve di equilibrio, ricavate con il software commerciale Aspen Plus utilizzando il metodo SRK (Soave-Redlich-Kwong). Le curve sono state costruite per diverse pressioni (10 bar, 15 bar, 25 bar, 28 bar, 60 bar, 100 bar) nel range di temperatura tra 200 °C e 300 °C, partendo da una miscela di alimentazione con composizione pari al 20% mol di CO₂, 60 % mol di H₂ e 20 % mol di N₂. Secondo la figura 2.1 (c) la conversione della CO₂, all'equilibrio termodinamico, aumenta all'aumentare della pressione e presenta un minimo, che, si sposta a valori di temperatura maggiori all'aumentare della pressione. La reazione complessiva 2.10 è sfavorita a temperature elevate e questo è messo in evidenza nella figura 2.1 (a) in cui la resa a DME mostra un andamento monotono decrescente all'aumentare della temperatura. Nell'intervallo di temperature considerato, la massima resa all'equilibrio si ha, quindi, a 200 °C e passando da 10 bar a 100 bar quintuplica. La reazione di reverse water gas shift (2.9), essendo endotermica, è favorita dalle alte temperature e questo è confermato dalle curve di equilibrio rappresentate nelle figure 2.1 (b) ed (f). La selettività e la resa a CO aumentano all'aumentare della temperatura e diminuiscono all'aumentare della pressione. In condizioni di equilibrio, a pressioni di 10 bar e a 300 °C si ha il 100 % di selettività a CO e questo è confermato anche nella figura 2.1 (a). La selettività a metanolo, rappresentata nella figura 2.1 (d), aumenta all'aumentare della pressione e per P ≥ 25 bar presenta un punto di massimo che, passando da 25 bar a 100 bar, si sposta a valori di temperatura maggiori. Le curve di equilibrio della selettività a DME, riportate nella figura 2.1 (e) hanno andamento monotono decrescente e, in accordo con gli andamenti della selettività della CO, a 300 °C e 10 bar si registra una selettività a DME nulla.

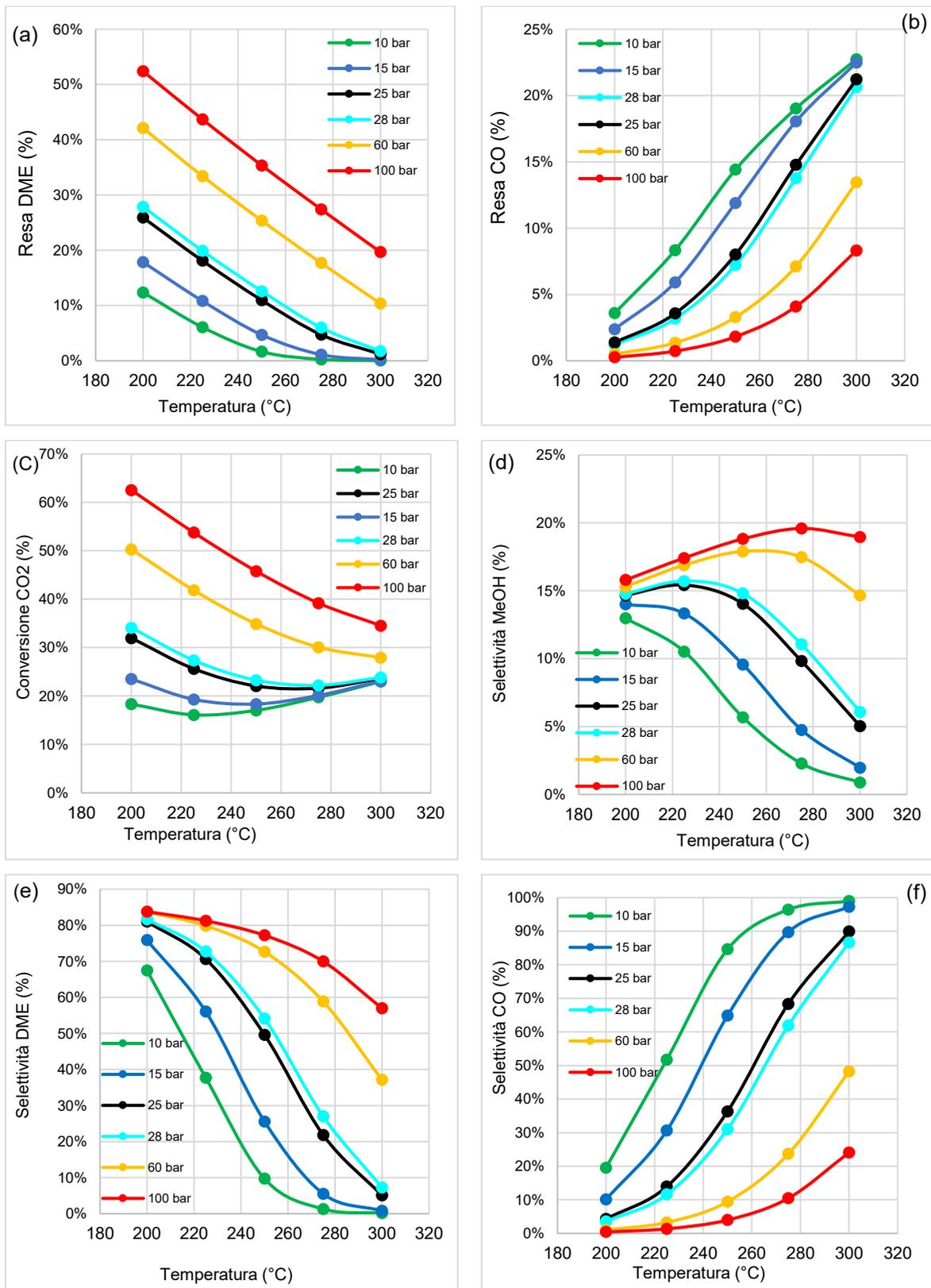


Figura 2.1 Curve di equilibrio termodinamico per il processo One Step di formazione del DME partendo da una miscela con composizioni molari pari al 20% di CO₂, 60% di H₂ e 20% di N₂.

Nella Figura 2.2 le linee continue rossa, nera e celeste rappresentano rispettivamente la selettività a CO, la resa a CO e la resa a metanolo, in condizioni d'equilibrio, in un processo per la formazione di metanolo e che quindi non prevede la reazione (2.8) (processo A). Le linee

tratteggiate rossa e nera e la linea continua verde rappresentano rispettivamente la selettività a CO, la resa a CO e la resa a DME, in condizioni d'equilibrio, nel processo diretto di formazione del DME (processo B). Entrambi i processi avvengono a 25 bar e con una miscela di alimentazione con composizioni pari al 20% mol di CO₂, 60 % mol di H₂ e 20 % mol di N₂. A parità di temperatura, la resa a DME nel processo B è superiore a quella a Metanolo condotta con il processo A, invece sia la resa che la selettività a CO risultano maggiori nel processo A. Questo comportamento è dovuto al fatto che nel processo B la reazione (2.8) porta al consumo di metanolo e questo sposta verso destra l'equilibrio della reazione (2.6) causando un aumento della selettività a metanolo. In altri termini, produrre DME su un unico letto catalitico, rende la reazione di idrogenazione della CO₂ più competitiva rispetto alla reazione di reverse water gas shift. Per questa ragione, come confermato anche in letteratura[17], il metodo diretto (one step) per la produzione di DME risulta meno limitato termodinamicamente rispetto a quello indiretto (two step).

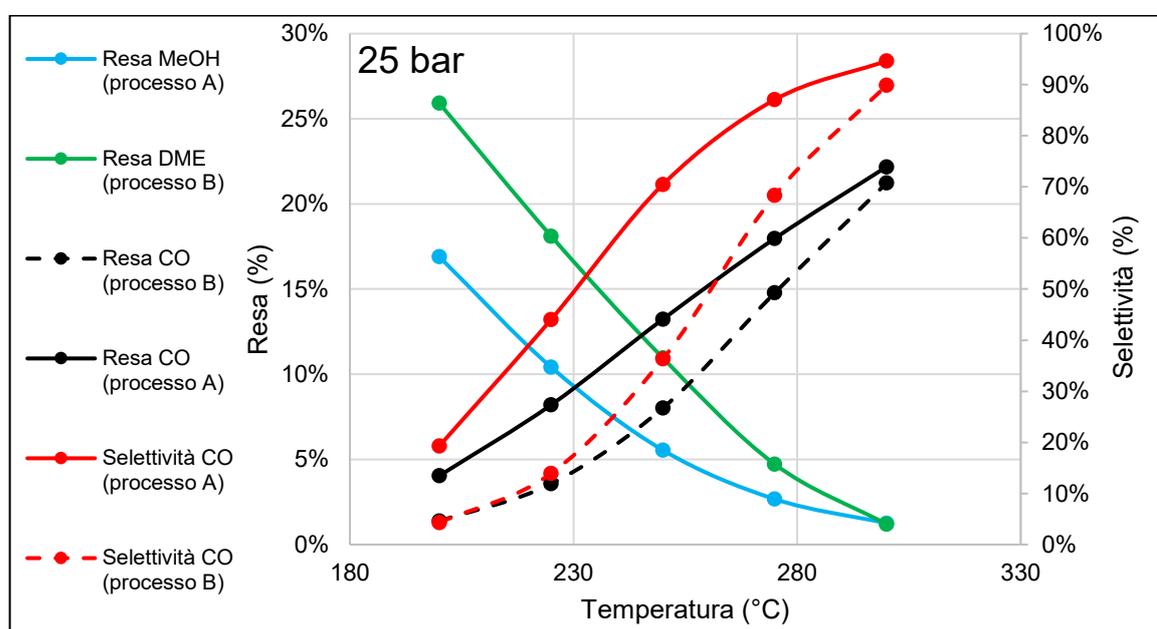


Figura 2.2 Curve di equilibrio termodinamico relative al processo A (processo di formazione del metanolo senza successiva disidratazione a DME) e al processo B (idrogenazione della CO₂ a metanolo e disidratazione a DME sullo stesso letto catalitico) condotti a 25 bar e con una miscela di alimentazione con composizioni pari al 20% mol di CO₂, 60% mol di H₂ e 20% mol di N₂.

2.4 Principali catalizzatori per la sintesi di metanolo e DME

Questo paragrafo è dedicato ad una breve descrizione dei catalizzatori maggiormente trattati in letteratura scientifica per la produzione di metanolo e DME.

Catalizzatori per la sintesi del metanolo

CZA-: Nei catalizzatori CuO-ZnO-Al₂O₃, i cluster di rame rappresentano la fase attiva sia per la reazione di sintesi del metanolo che per la reazione 2.7 di WGS[20]. In questo catalizzatore l'ossido di zinco (ZnO) gioca un ruolo fondamentale nella dispersione del rame ma, è stato dimostrato, che una sua concentrazione eccessiva causa una diminuzione della attività che invece aumenta all'aumentare di CuO e di Al₂O₃. Inoltre, l'introduzione nella struttura del CZA di ioni trivalenti, come ad esempio lo ione alluminio (Al³⁺), ha l'effetto di aumentare l'area superficiale e la dispersione del rame riducendo, inoltre, la

sinterizzazione[21]. La dimensione delle particelle di rame e la loro dispersione è influenzata dalle condizioni in cui si sintetizza il catalizzatore. In particolare, in fase di preparazione, gioca un ruolo fondamentale, il rapporto Cu/Zn, il tipo di precipitante e la temperatura di calcinazione.[22]

CuO/ZrO₂:- Nonostante la provata efficacia del CuO-ZrO₂ nella sintesi del metanolo, questo catalizzatore presenta una serie di problemi legati, in particolare, alla trasformazione di fase che la zirconia può subire a causa di variazioni di temperatura durante la reazione. Come noto, infatti, ZrO₂ può esistere in 3 fasi solide differenti : m-ZrO₂, t-ZrO₂, c-ZrO₂ e la trasformazione da una fase all'altra può cambiare notevolmente le proprietà catalitiche : a parità di Cu (fase attiva) il CuO/m-ZrO₂ risulta più attivo del CuO/t-ZrO₂ [23]

CZZ:- E' stato dimostrato che il catalizzatore di tipo CZZ (Cu-ZnO-ZrO₂) ha migliori prestazioni rispetto al CZA grazie alla presenza nella struttura della zirconia al posto della allumina. Ciò è dovuto al fatto che nel CZA, l'affinità della Al₂O₃ con l'acqua sfavorisce la reazione (2.6) portando, così, a più basse rese a metanolo[24]. Il CZZ è sintetizzato tradizionalmente con il metodo di co-precipitazione attraverso il quale una soluzione di nitrati di Cu, di Zn e di Zr sono aggiunti, goccia a goccia, insieme ad una soluzione acquosa di Na₂O₃ in acqua distillata a 80°C e a pH=7. Il precipitato è fatto invecchiare, raffreddato a temperatura ambiente, filtrato, lavato con acqua distillata, essiccato in aria calda, e calcinato. E' stato dimostrato che campioni con alti tempi di invecchiamento (fino a 24 ore) mostrano migliori performance in termini di resa a metanolo rispetto a quelli invecchiati per poche ore. Ciò è dovuto al fatto che alti tempi di invecchiamento favoriscono la formazione di strutture cristalline più fini e portano ad una più bassa concentrazione di sodio nella struttura del catalizzatore[25].Una variante del metodo tradizionale di co-precipitazione è rappresentata dalla co-precipitazione inversa con radiazioni di ultrasuoni attraverso cui si possono ottenere CZZ con area superficiale fino a 180 m²/g_{cat}. L'ossido di zinco (ZnO) gioca un ruolo fondamentale nella dispersione del rame ed è stato dimostrato che con un rapporto ottimale di Zn/Cu compreso tra 0,3 e 0,7 si riesce ad ottenere una dispersione del 58 % della fase attiva[24].

In₂O₃/ZrO₂: Recenti studi di Density Functional Theory (DFT), applicati all'idrogenazione della CO₂ per la sintesi del metanolo, hanno mostrato alte prestazioni del catalizzatore In₂O₃/ZrO₂. Questo catalizzatore è sintetizzato sottoforma di nano-polveri da un processo di coprecipitazione di ossido di zirconia e di idrossido di indio seguito da un trattamento idrotermico. L'elevata attività e stabilità ,oltre che una selettività che può arrivare, in particolari condizioni al 99,8% , sono da attribuire ad un meccanismo di reazione basato su cicli di creazione/eliminazione di vacanze di ossigeno che si ha grazie al dopaggio della struttura della Zirconia con l'Indio.[26] [27]

Catalizzatori solido acidi per la disidratazione del Metanolo a DME

γ- Al₂O₃ : La γ -allumina è un catalizzatore molto utilizzato per la reazione di disidratazione di metanolo a DME grazie al suo costo contenuto, alla sua alta stabilità termica e strutturale, e alla sua buona attività dovuta ad una media acidità conferitale dai siti acidi di Lewis superficiali[28]. È stato osservato che, se l'acidità in superficie è troppo bassa la massa di metanolo formata non può essere disidratata con sufficiente efficienza a DME. Se, invece, l'acidità dei siti acidi è troppo elevata, il DME prodotto è velocemente trasformato in sottoprodotti con conseguente abbassamento della selettività e l'instaurarsi di fenomeni di disattivazione causati da formazione di coke[29]. L'acidità della γ-allumina può essere regolata combinandola, in fase di preparazione, con la silice controllando la dimensione dei nano cristalli. Alcuni studi hanno mostrato che campioni di γ-allumina, caratterizzata da cristalli più piccoli, mostrano una acidità media e quindi migliore selettività rispetto a

campioni costituiti da particelle con cristalli di maggiori dimensioni[30]. È stato osservato che la selettività della γ -allumina per il DME dipende anche dalla concentrazione di acqua nell'ambiente di reazione. Questo è attribuibile al fatto che l'acqua compete con il metanolo durante l'adsorbimento sui siti acidi in superficie[29]. Infatti, più la concentrazione di CO_2 nella alimentazione è elevata tanto più acqua si forma (vedi reazioni 2.6 e 2.9) e tanto più diminuisce la selettività per il DME in quanto l'equilibrio della reazione di disidratazione del metanolo si sposta verso sinistra. D'altro canto, un aumento della concentrazione di acqua sulla superficie riduce il fenomeno di disattivazione da coke competendo, anche con quest'ultimo, nel formare legame con i siti acidi [31]. Tuttavia, alcuni studi hanno dimostrato che le Zeoliti H-ZSM-5 e H-MOR90 a pressioni superiori a 18 bar e in un range di temperatura tra i 250°C e 400°C , risultano maggiormente efficaci della γ -allumina portando, a parità di metanolo, a maggiori rese di DME [32].

H-ZSM-5: esibisce una maggiore attività e stabilità della γ -allumina e non subisce l'azione negativa dell'acqua[21]. Tuttavia, a causa della sua elevata acidità ha la tendenza a trasformare rapidamente il DME prodotto in sottoprodotti fino ad avere depositi carboniosi con conseguente disattivazione da coke. Questo fenomeno è, inoltre, legato alle dimensioni dei pori in quanto, avendo il DME una dimensione più ingombrante del metanolo, non riesce rapidamente a diffondere verso l'uscita del poro e quindi i siti acidi hanno più tempo a disposizione per trasformarlo in sottoprodotti[33]. È stato osservato, però, che aggiungendo, in fase di preparazione, silice e sodio il numero dei siti acidi di Bronsted si riduce con conseguente miglioramento della selettività e diminuzione di disattivazione. Una sua più efficiente variante, con prestazioni più elevate, (nel range ottimale di T tra 170°C e 300°C) sia in termini di stabilità che di attività e selettività è la H-ZSM-5 / MCM-41 [31].

H-MOR90: è un tipo di mordenite sintetizzata tramite un processo di scambio ionico dalla Na-mordenite la quale è caratterizzata da una più bassa area superficiale e una minore attività rispetto alla forma H. In generale, è utilizzata per catalizzare le reazioni di esterificazione del metanolo ad olefine (MTO). È stato osservato che, regolando la temperatura del reattore di esterificazione, la H-mordenite può diventare molto selettiva per il DME incentivandone così la sua produzione. La H-MOR90 mostra una forte influenza sulla reazione di WGS causando, quindi, un consumo di CO e di H_2O a favore della produzione di CO_2 ed H_2 . Questo, gioca un ruolo positivo nella produzione di DME in quanto, da un lato, l'aumento della concentrazione di CO_2 sposta l'equilibrio della reazione (2.6) verso la formazione del Metanolo, dall'altro, il consumo di acqua incentiva la disidratazione a DME spostando l'equilibrio della reazione (2.8) verso destra. Tuttavia, è stato osservato che la notevole selettività iniziale è persa rapidamente a causa della elevata acidità dei siti acidi di Brønsted che tendono a trasformare velocemente il DME sintetizzato in sottoprodotti di natura carboniosa con conseguenti problema di disattivazione[32].

H-SAPO-34/ Al_2O_3 Anche i silico-alluminofosfati sono utilizzati come catalizzatori nel processo di esterificazione del metanolo ad olefine e quindi, così come avviene per la H-MOR90, questo tipo di catalizzatore solido-acido può essere impiegato per la disidratazione del Metanolo a DME. Alcuni studi riportano risultati di test effettuati su H-SAPO-34 / Al_2O_3 , costituito da 25% di alluminosilicato e 75% da allumina, che a T prossime ai 300°C manifesta una selettività pressoché totale per il DME oltre che buona stabilità e resistenza a disattivazioni[34].

AlPO_4 : A differenza della γ -allumina, questo catalizzatore solido-acido è molto resistente all'azione dell'acqua, comporta una bassa formazione di coke e di prodotti secondari quindi è molto selettivo verso il DME anche grazie alla sua acidità media, mostrando una buona

attività e una selettività a DME che in certe condizioni può raggiungere valori pari al 100% [35].

Catalizzatori bifunzionali per la produzione di DME

CuO-ZnO/HZSM-5:- In alcuni articoli scientifici è descritto un metodo di sintesi del catalizzatore CuO-ZnO/HZSM-5 che si basa su un processo di “cristallizzazione one step” in cui le particelle di rame e di zinco sono inglobate nello shell della zeolite senza che vadano a reagire con essa. È stato dimostrato che il CuO-ZnO/HZSM-5 sintetizzato con questo metodo, ha migliori performance rispetto a quando è sintetizzato tramite il metodo wet-impregnation o tramite miscela fisica, esibendo migliori conversioni a CO₂ e rese a DME per un rapporto Cu/Zn di circa 0,5 e un rapporto tra CuO-ZnO e HZSM-5 pari a 2 [36].

CZA/γ-Al₂O₃:-La disattivazione di questo catalizzatore bi funzionale è causata, la maggior parte delle volte, dal componente CZA di sintesi del metanolo. È stato studiato che le migliori performance si hanno con rapporto CZA/ γ- Al₂O₃ pari ad 1 ed a temperature non superiori a 300°C in reattori a letto fisso anziché in reattori slurry. In quest’ultimi, infatti, risulta molto più difficile rimuovere l’acqua la quale non solo abbassa la selettività della γ -allumina ma diminuisce l’attività del CZA andando a reagire con parte del Cu e del Zn formando malachite (carbonato di rame) e idrozincite (carbonato di zinco)[37], [38].

CZZ/FER:- Alcuni studi hanno confrontato diversi catalizzatori bifunzionali costituiti da CZZ (Cu-ZnO-ZrO₂) ma con diversi tipi di zeoliti. In particolare, tra i sistemi CZZ/FER, CZZ/MOR e CZZ/MFI, il CZZ/FER mostra il più alto tasso di conversione della CO₂, e valori di selettività a DME più elevati a tutte le temperature[39]. I risultati di uno studio effettuato per valutare l’effetto di cinque diversi promotori ossidi (ZrO₂, CeO₂, La₂O₃, Al₂O₃, Ga₂O₃) sul sistema Cu-ZnO/FER rivelano che i catalizzatori drogati con Zr, Al e Ga esibiscono un comportamento catalitico analogo mentre quelli drogati con Ce e La risultano meno attivi dei precedenti mostrando un’energia di attivazione nella reazione di idrogenazione della CO₂ superiore[40]. I metodi maggiormente trattati in letteratura per la sintesi del CZZ/FER sono il gel-oxalate-coprecipitation ed il wet impregnation. I catalizzatori sintetizzati con il metodo wet impregnation sono costituiti da una più scarsa dispersione degli ossidi metallici e questo comporta che, a parità del rapporto tra CZZ e FER, quelli sintetizzati con il metodo gel-oxalate co-precipitation risultano maggiormente attivi. Tuttavia, i migliori risultati, in termini di attività catalitica, si ottengono con rapporto CZZ/FER pari a 2 [41].

Cu-ZrO₂/HZSM-5 supportato su MWNT:- si tratta di un catalizzatore bi-funzionale con fase attiva, per la sintesi del metanolo, rappresentata da Cu-ZrO₂ e parte solido acida, per la disidratazione del metanolo a DME, costituita dalla zeolite HZSM-5. Il complesso Cu-ZrO₂/HZSM viene supportato da nano-tubi a parete multipla (MWCNT) costituiti da un insieme di canali coassiali di carbonio di diametro dell’ordine del nanometro, caratterizzati da una altissima conduttività termica ed elevata area superficiale che migliorano notevolmente la performance del Cu-ZrO₂/ HZSM-5 non supportato.[42].

3 Lavoro Sperimentale

L'attività sperimentale descritta in questo lavoro di tesi è stata svolta presso i laboratori del Politecnico di Torino. In particolare, le prove di caratterizzazione sono state eseguite nei laboratori del dipartimento di scienza applicata (DISAT), mentre la campagna sperimentale di prove di attività e di durata si è svolta nel dipartimento di energia DENERG, ad una test unit per l'idrogenazione di CO₂ e CO a prodotti ad alto valore aggiunto, di proprietà del DISAT.

3.1 Metodi di sintesi dei catalizzatori studiati

Catalizzatori CZA/FER

I catalizzatori bifunzionali di tipo CZA/FER sono stati preparati tramite una miscela fisica tra il c-CZA commerciale (componente per la sintesi del metanolo nella idrogenazione della CO₂) e tra la c-FER (ferrierite commerciale, per la reazione di disidratazione del metanolo a DME). È stato utilizzato un c-CZA con composizione in peso pari al 63,5 % di CuO, al 25 % di ZnO al 10 % di Al₂O₃ e all' 1.5 % di MgO. Il catalizzatore, inizialmente sottoforma di pellets, è stato macinato in un mortaio e setacciato al fine di ottenere small particles di dimensioni comprese tra 250-500 µm. Le polveri di c-FER (caratterizzate da un rapporto molare SiO₂/Al₂O₃ =20) sono state calcinate per 5 ore a 500 °C con una rampa di 5 °C/min per eliminare i cationi ammonio dalla superficie. Successivamente sono state calcinate, pellettizzate a 150 bar e ridotte in small particles. Sono stati così preparati 2 catalizzatori:

- cc-CZA/FER 1:2: miscela fisica di c-CZA e c-FER con rapporto in peso 1:2.
- cc-CZA/FER 2:1: miscela fisica di c-CZA e c-FER in rapporto in peso 2:1.

Catalizzatori CZZ/FER

I catalizzatori CZZ/FER studiati sono stati sintetizzati combinando il CZZ (componente per la sintesi del metanolo e costituito da rame, zinco e zirconia) e la ferrierite commerciale (per la disidratazione del metanolo a DME) con rapporto molare SiO₂/Al₂O₃ =20. I catalizzatori sono stati sintetizzati dall'equipe del professor Francesco Frusteri dell'Istituto CNR-ITAE "Nicola Giordano", di Messina, mediante metodo gel-oxalate coprecipitation, metodo wet impregnation e tramite miscela fisica tra CZZ e FER.

Nel metodo gel-oxalate co-precipitation, una soluzione costituita dai precursori del CZZ (Cu(NO₃)₂ ·2,5H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, ZrO(NO₃)₂·nH₂O con rapporto atomico Cu/Zn/Zr =60/30/10) ed etanolo è fatta coprecipitare insieme ad acido ossalico nella soluzione contenente la ferrierite finemente dispersa (con particelle di dimensioni <100 µm), tenendo in agitazione il sistema. Il precipitato è agitato per 3 ore, fatto invecchiare per tutta la notte, filtrato, essiccato a 95 °C per 16 ore ed infine calcinato a 350°C per 4 ore[41].

Sono stati così sintetizzati i seguenti catalizzatori:

- OX-CZZ-FER 1:2 con rapporto in peso tra CZZ e FER pari a 0,5.
- OX-CZZ-FER 2:1 con rapporto in peso tra CZZ e FER pari a 2.

Nel metodo wet-impregnation le polveri di ferrierite (con particelle di dimensioni <100 µm) sono bagnate da soluzione costituita dai precursori del CZZ (Cu(NO₃)₂ ·2,5H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, ZrO(NO₃)₂·nH₂O con rapporto atomico Cu/Zn/Zr =60/30/10) ed etanolo. La polvere di ferrierite impregnata della soluzione di precursori del CZZ è stata fatta essiccare per 16 ore a 95 °C e calcinata a 350 °C per 4 ore[41]. Si è ottenuto, in tal modo, il seguente catalizzatore:

- WI-CZZ/FER 1:2 con rapporto in peso tra CZZ e FER pari a 0,5.

Nella miscela fisica la componente CZZ ,sintetizzata con il metodo di co-precipitazione inversa in bagno di ultrasuoni[43][44], è miscelata fisicamente con la ferrierite commerciale ottenendo il seguente catalizzatore:

- MIX-CZZ/FER1:2 con rapporto in peso tra CZZ e ferrierite pari a 0.5.

Le polveri di questi catalizzatori sono prima state pellettizzate a 150 bar, poi macinate in un mortaio e setacciate al fine di ottenere le small particles volute.

3.2 Caratterizzazione Catalizzatori

La caratterizzazione di un catalizzatore eterogeneo è una misura qualitativa e quantitativa delle sue proprietà chimiche e fisiche. In particolare, lo studio della struttura, e della composizione della superficie è fondamentale per la comprensione delle sue prestazioni in ambiente di reazione.

Dopo una breve introduzione teorica delle tecniche di caratterizzazione utilizzate, sono, di seguito, riportate le condizioni sperimentali e il metodo di analisi dati impiegate per ottenere i risultati riportati nel capitolo 4.

3.2.1 Area Totale specifica e porosimetria

L'adsorbimento è un fenomeno chimico-fisico attraverso il quale una sostanza fluida (liquida o gassosa) viene trattenuta su una superficie solida. All'interfaccia tra la fase adsorbita e quella adsorbente si instaura una interazione che può essere di tipo chimico o fisico. Quando queste interazioni sono di tipo chimico si ha chemisorbimento, mentre quando sono di tipo fisico si parla di fisisorbimento.

Il fisisorbimento, è aspecifico in quanto prevede che la molecole adsorbita mantenga il suo guscio di solvatazione formando legami a lungo raggio (forze di Van der Waals) con quelle del materiale adsorbente. È generalmente non attivato, reversibile e sfavorito da temperature elevate, rilasciando un calore di adsorbimento inferiore ai 50 kJ/mol, paragonabile al ΔH di condensazione della specie adsorbita.

Il chemisorbimento, anch'esso generalmente esotermico, presenta calori di adsorbimento più elevati, paragonabili a quelli delle reazioni chimiche. È caratterizzato da interazioni a corto raggio e la particella adsorbita, per chemisorbire, dovrà superare una certa energia di attivazione, dando vita ad un vero e proprio legame chimico con le molecole di adsorbente. E' quindi un processo specifico e, a differenza di quanto avviene nel fisisorbimento, non comporta la formazione di più strati molecolari sulla superficie solida.

3.2.1.1 Misura dell'area superficiale specifica

L'Area Superficiale Specifica (m^2/g), definita come rapporto tra la superficie totale del catalizzatore e la sua massa, dipende dalla porosità del catalizzatore stesso: più il catalizzatore è poroso, tanto più elevata sarà la sua area superficiale tanto più disperso potrà essere il principio attivo. Le tecniche utilizzate per misurare l'area superficiale fruttano il fisisorbimento di un gas inviato, a pressioni via via crescenti, sulla superficie del catalizzatore dopo che questa sia stata sottoposta ad un trattamento di degasaggio, al fine di rimuovere acqua ed eventuali contaminanti dalla superficie. Come mostrato in Figura 3.1, le molecole del gas dopo essere diffuse dal bulk del gas alla superficie del solido, fisisorbiranno all'interno dei pori ricoprendone la superficie.

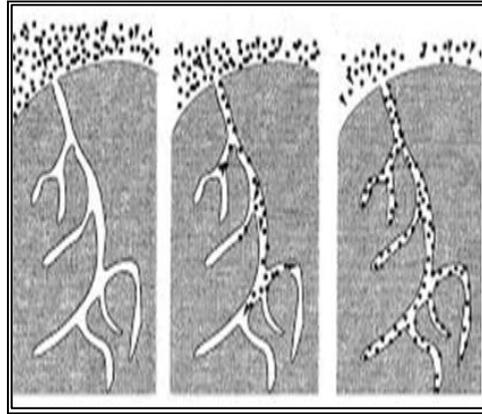


Figura 3.1 Fisisorbimento delle molecole gassose sulla superficie dei pori del catalizzatore [45]

All'aumentare della pressione P , aumenta il volume V di molecole che adsorbono sulla superficie dei pori dando vita, a pressioni relativamente elevate, alla formazione di un multilayer molecolare. Riportando su di un piano bidimensionale i valori sperimentali di volume di gas adsorbito, misurati in condizioni isoterme, in funzione della pressione relativa $\frac{P}{P^0}$ (dove P^0 è la pressione di saturazione del gas adsorbito), si ottiene la cosiddetta isoterma di adsorbimento. In base alla classificazione IUPAC, le isoterme di adsorbimento vengono classificate in 6 classi. Da una prima analisi, qualitativa di un'isoterma di adsorbimento è possibile ricavare alcune informazioni sulla natura porosa del materiale.

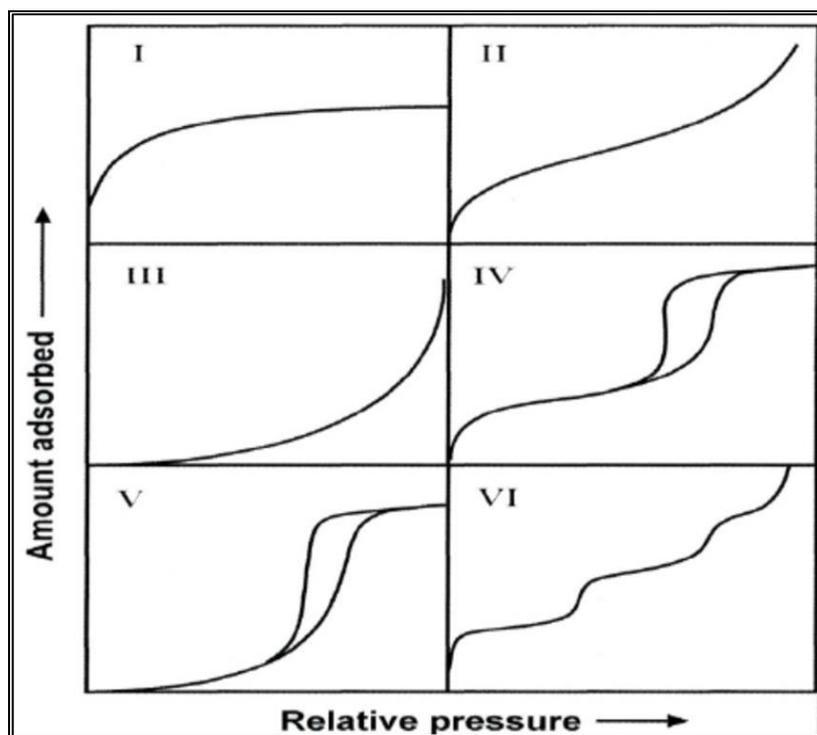


Figura 3.2 Classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento: isoterma I materiali microporosi, isoterme II e III materiali non porosi, isoterme IV e V materiali mesoporosi e VI materiale macroporoso (figura tratta da [46])

Modello di adsorbimento di Langmuir

Tale modello si basa su 3 ipotesi fondamentali:

- 1) Ipotesi di omogeneità superficiale: tutti i siti di adsorbimento hanno stessa energia
- 2) Assenza di interazioni tra le molecole adsorbite
- 3) Possibilità di formazione soltanto di monolayer in superficie

Il modello è, pertanto, utilizzato per descrivere casi di chemisorbimento e di fisisorbimento in materiali microporosi. Nel primo caso, infatti, a causa della specificità del legame chimico, è possibile al massimo la formazione di uno strato molecolare, mentre nel secondo risulta difficile la formazione di un multilayer di molecole di azoto, essendo i materiali microporosi caratterizzati da pori con diametri inferiori a 2 nm.

Questo modello si rifà alla isoterma I della classificazione IUPAC riportato Figura 3.2, che viene, per questo, denominata Isoterma di Langmuir. A basse pressioni relative, si nota un aumento rapido del volume di azoto adsorbito fino a che, l'andamento mostra un plateau che sta ad indicare la formazione del monolayer: la superficie è ormai satura di N₂ e non riesce più ad adsorbire altre molecole e pur aumentando la pressione, il volume adsorbito non cambia. Secondo il modello di Langmuir il gas adsorbito può essere valutato in base alla relazione (3.1):

$$V = \frac{V_m \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (3.1)$$

dove:

V= volume totale specifico di gas adsorbito $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gcat}}\right)$

V_m=volume specifico di gas adsorbito necessario a formare un monolayer $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gcat}}\right)$

P= pressione del gas adsorbito (mmHg)

b= coefficiente di adsorbimento (mmHg⁻¹)

Riarrangiando la (3.1) si ottiene:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (3.2)$$

Su di un piano P/V vs P la (3.2) rappresenta l'equazione di una retta con pendenza 1/V_m ed intercetta 1/(V_m·b). Quindi è possibile determinare V_m graficamente. Noto V_m l'area superficiale specifica si ottiene dalla (3.3):

$$S = \frac{N_A V_m \sigma}{\tilde{V}} \quad (3.3)$$

dove:

S= Area superficiale specifica (cm²)

\tilde{V} =22414 $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$ (volume molare di gas)

N_A=6,02·10²³ $\frac{\text{molecole}}{\text{mole}}$ (numero di Avogadro)

σ =sezione trasversale occupata da una singola molecola di gas adsorbito $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{molecola}} \right)$

(Nel caso in esame $\sigma = \sigma_{\text{N}_2} = 1,62 \cdot 10^{-17} \frac{\text{cm}^2}{\text{molecola}}$)

Modello BET

Una estensione del modello di Langmuir è il modello BET (Brunauer, Emmett, Teller), utilizzato per calcolare il volume di un multilayer di gas adsorbito sulla superficie catalitica secondo la equazione (3.4):

$$V = V_m \frac{C \cdot \left(\frac{P}{P^0}\right)}{\left[1 - \left(\frac{P}{P^0}\right)\right] \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \left(\frac{P}{P^0}\right)\right]} \quad (3.4)$$

dove C è una costante legata al calore netto di adsorbimento. Riarrangiando la (3.4) si ottiene l'equazione di una retta:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P^0)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (3.5)$$

Questa retta potrà essere utilizzata per approssimare l'andamento dei punti sperimentali riportati su di un grafico $\frac{P}{V \cdot (P - P^0)}$ vs $\left(\frac{P}{P^0}\right)$ qualora questi dimostrassero di avere andamento lineare. Dalla valutazione grafica della pendenza, nota C, è possibile risalire al volume specifico di gas adsorbito necessario a formare un monolayer V_m parametro necessario per il calcolo della area superficiale specifica secondo la relazione (3.3).

3.2.1.2 Volume e distribuzione dei pori

La valutazione del volume e della distribuzione dei pori (con raggio tra 17 Å e 3000 Å) è possibile utilizzando il metodo empirico BJH (Barrett Joyner e Halenda)[47] applicato al ramo di desorbimento della isoterma ottenuta dai dati sperimentali. Tale modello si basa sull'assunzione che il poro sia cilindrico e che all'interno di esso, a causa del fenomeno di condensazione capillare, si venga a creare uno strato di liquido di spessore s alla parete ed un capillare, di raggio r_k (figura 3.3). Allora il raggio, totale del poro r_p è calcolabile tramite la (3.6):

$$r_p = r_k + s \quad (3.6)$$

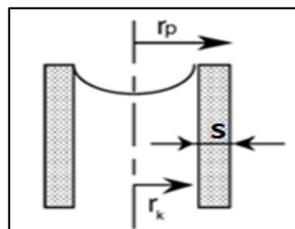


Figura 3.3 Rappresentazione schematica dello strato di condensa di spessore t all'interno di un poro causata dal fenomeno della condensazione capillare (figura tratta da [48])

dove r_k (raggio di kelvin) è calcolabile dalla ben nota relazione di Kelvin (3.7), e lo spessore s tramite la equazione (3.8) detta equazione di Halsey[49]:

$$\ln \frac{p^0}{p^*} = \frac{2Y\tilde{V}}{r_k RT} \quad (3.7)$$

$$s = 3.54 \left[\frac{-5}{\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)} \right]^{0,33} \quad (3.8)$$

dove:

Y =tensione superficiale del liquido (N/m)

\tilde{V} =Volume molare del liquido nel poro (m^3/mol)

R = costante universale dei gas (8,314 J/k/mol)

T = Temperatura operativa (K)

3.2.1.3 Area specifica e volume specifico dei pori

Per la valutazione della superficie e del volume dei micropori è possibile utilizzare il metodo empirico t-plot [50] che prevede di rappresentare il volume specifico adsorbito, in funzione dello spessore statistico t che per materiali silicei può essere stimato in funzione della pressione relativa tramite la relazione empirica (3.9) di Harkins-Jura[51]:

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log_{10}\left(\frac{p}{p^0}\right)} \right]^{0.5} \quad (3.9)$$

Nel nuovo grafico V vs t si considerano i punti sperimentali che hanno andamento lineare e che quindi possono essere interpolati da una retta di equazione:

$$V = q + m \cdot t \quad (3.10)$$

Stimando la pendenza e la intercetta della retta interpolante, si può risalire alla area superficiale ed al volume dei micropori dalle relazioni seguenti:

$$S_{mp} = S - 15,468 \cdot m \quad (3.11)$$

$$V_{mp} = 0,0015468 \cdot q \quad (3.12)$$

dove S (m^2) è l'area superficiale specifica misurata con il metodo BET o di Langmuir.

Condizioni operative, strumentazione e metodologia di analisi dei dati

Al fine di rimuovere acqua ed eventuali contaminanti dalla superficie, sia i campioni freschi che quelli esausti sono stati sottoposti ad un preliminare trattamento di degasaggio a $300^\circ C$ in azoto per 2 h usando un Micromeritics FlowPrep 060. Le misure dell'area superficiale e porosimtriche sono state condotte attraverso l'adsorbimento di azoto ($\sigma_{N_2} = 1,62 \cdot 10^{-19} m^2$) nel range di pressioni relative, dell'isoterma di adsorbimento, tra 0.05 and 0.35 a 77 K in un Micromeritics Tristar II ASAP 3020 analyser.

Il calcolo dell'area superficiale specifica, sia del catalizzatore fresco che di quello esausto, è stato effettuato utilizzando il modello di Langmuir in quanto il modello BET è risultato inutilizzabile a causa del valore negativo della costante C per i sistemi catalitici contenenti ferrierite. Per valutare il volume e la distribuzione dei pori si è utilizzato il metodo BJH (Barrett, Joyner e Halenda), mentre il metodo t-plot è stato impiegato per la valutazione della superficie specifica ed il volume specifico dei micropori.

3.2.2 H₂-TPR

La TPR (Riduzione con idrogeno a temperatura programmata) rientra nelle tecniche di caratterizzazione di catalizzatori che sfrutta il fenomeno del chemisorbimento di un riducente (generalmente idrogeno) sulla superficie del catalizzatore. Il campione in polvere, è messo in un reattore in quarzo a letto fisso contenuto in un forno in modo da poter variare la temperatura in modo controllato. Su di esso è inviato un flusso di inerte contenente le molecole sonda di riducente. Prima della misura il campione è sottoposto ad un pretrattamento che ha lo scopo far desorbire dalla superficie eventuali molecole adsorbite dal contatto con l'aria (O₂, CO₂). Rappresentando la quantità di idrogeno consumata in funzione della temperatura, si ottiene un profilo costituito da picchi a diversi valori di temperatura dal quale è possibile ottenere informazioni sulla riducibilità del catalizzatore, in particolare della sua fase attiva.

Condizioni operative, strumentazione e metodologia di analisi dei dati

La TPR è stata eseguita in un Thermoquest TPD/R/O 1100 analyser dotato di un detector a conducibilità termica (TCD). L'analisi è stata eseguita su circa 20 mg di campione fresco posti tra due strati di lana di quarzo e messi nel reattore tubolare in dotazione al Thermoquest TPD/R/O 1100 analyser. Ciascun campione è stato pretrattato con un flusso di 40 ml/min di ossigeno portando la temperatura fino a 350 °C (temperatura di calcinazione)[41] con una rampa di 10 °C/min per tenerlo a questa temperatura per circa 30 min. Successivamente è stato lavato a 350 °C con un flusso di 40 ml/min di elio per circa 30 minuti e successivamente raffreddato fino a 40 °C.

La prova è stata effettuata fluxando sui campioni una portata costante di 20 ml/min di idrogeno in elio al 5% in volume variando la temperatura da 40°C a 600 °C con una rampa di 10 °C/min.

La quantità specifica di idrogeno consumata, è stata ricavata dalla stima delle aree dei picchi considerando un fattore di calibrazione pari a $1,097 \cdot 10^{-7} \frac{mmol_{H_2}}{mV \cdot sec}$.

3.2.3 XRD

L'XRD è una tecnica non distruttiva utilizzata per identificare la fase cristallina di un campione e le dimensioni dei grani cristallini che lo compongono. Si basa sullo scattering elastico di raggi X con gli atomi che compongono il reticolo cristallino del campione. I raggi X sono prodotti nel cosiddetto "tubo radiogeno" costituito da una ampolla di vetro, posta in un involucro metallico e mantenuta in condizioni di vuoto spinto. Al suo interno sono presenti un catodo e un anodo tra i quali è applicata una differenza di potenziale. Il catodo è solitamente costituito da un filamento di tungsteno che se attraversato da corrente elettrica si scalda ed emette elettroni i quali, in virtù della differenza di potenziale, vengono accelerati verso l'anodo (solitamente di rame). La collisione comporta l'eccitamento degli elettroni a livelli energetici superiori lasciando delle vacanze negli orbitali precedentemente occupati. L'instabilità creata, comporta un ritorno allo stato fondamentale degli elettroni con conseguente produzione raggi X ed energia termica.[52] Tramite un monocromatore

viene selezionata la linea di emissione a più elevata intensità, (con $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ per anticatodo di rame) che andrà a collidere sul campione. Le polveri da analizzare sono messe in un portacampioni posto su di un goniometro tenuto in rotazione durante l'analisi. I raggi X che colpiscono il campione sono diffratti di un angolo 2θ e raccolti in un fototubo tenuto anch'esso in rotazione (vedi Figura 3.4). Il detector è un fototubo, ossia una valvola a vuoto contenente un catodo e un anodo tra cui è posta una differenza di potenziale. I raggi X collidono con il catodo il quale produce elettroni che sono accelerati verso l'anodo in virtù della differenza di potenziale. Lungo il cammino degli elettroni sono interposti dei dinodi con energie di 100 eV e che estraggono altri elettroni per urto. Si ottiene così un fotomoltiplicatore che produce un segnale elettrico misurabile.

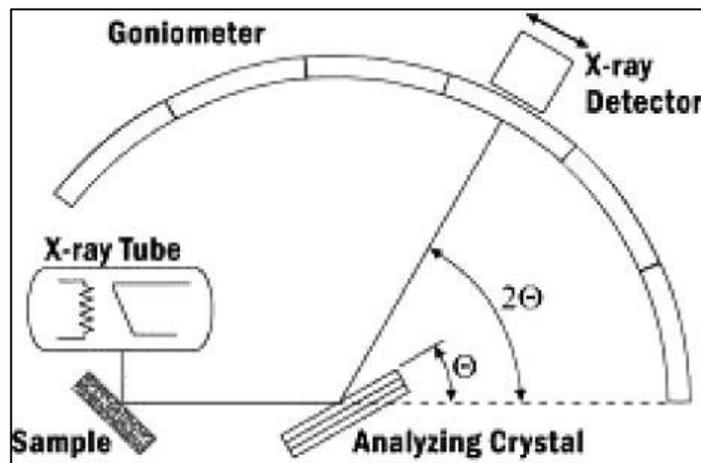


Figura 3.4 Schema semplificato di un sistema diffrattometrico. (Immagine tratta da [53])

Il fenomeno fu studiato dal fisico inglese William Lawrence Bragg secondo il quale il cristallo è costituito da un insieme di piani paralleli semiriflettenti separati da una distanza costante d . I raggi incidenti su di un piano vengono in parte riflessi ed in parte trasmessi. Considerando due piani reticolari paralleli 1 e 2 e si supponga che l'angolo di incidenza e di riflessione dell'onda elettromagnetica siano uguali e pari a θ . Allora, affinché tra il raggio sull'atomo A_1 quello sull'atomo A_2 ci sia interferenza costruttiva, deve verificarsi che la differenza di cammino tra i due raggi sia un multiplo n della lunghezza d'onda degli stessi. Dalla Figura 3.5 è facile ricavare che tale differenza sia pari a $2d\sin(\theta)$. Da questa considerazione si ottiene la relazione (3.13) che prende il nome di equazione di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.13)$$

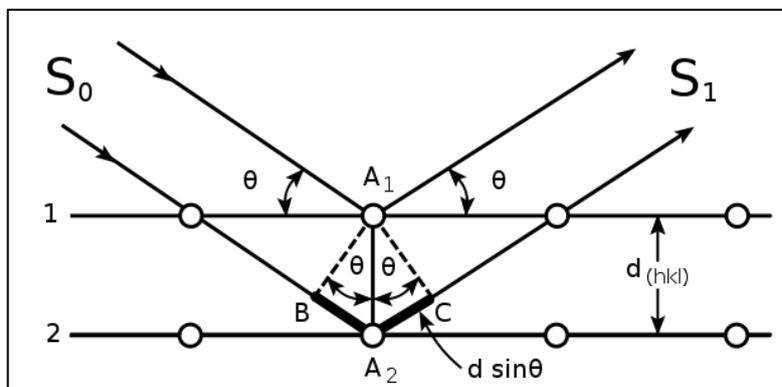


Figura 3.5 Schema della diffrazione di Bragg di un cristallo cubico. Le onde riflesse interferiscono in modo costruttivo se è verificata la condizione $n\lambda=2d\sin(\theta)$.(Immagine tratta da [54])

Il risultato di un esperimento di diffrazione è un diffrattogramma in cui viene riportato l'andamento dell'intensità della radiazione diffratta in funzione dell'angolo di diffrazione 2θ . La posizione e la intensità dei picchi di un diffrattogramma sono una impronta digitale del campione. Dal confronto del diffrattogramma ottenuto con diffrattogrammi standard, presenti in un database, è possibile risalire a tutti i componenti presenti nel campione. Dalla intensità dei picchi è possibile avere informazioni sulle posizioni atomiche nella cella elementare, dalla loro posizione θ si risale, tramite la relazione di Bragg, alla distanza interplanare d tra i piani del reticolo, e la loro forma dà indicazioni sulla morfologia e i difetti del materiale. Misurando, infine, la larghezza a mezza altezza del picco (FWHM) è possibile risalire alla dimensione D dei cristalli del reticolo tramite la equazione (3.14) di Debye-Scherrer[55]:

$$D = \frac{F_s \cdot \lambda}{(FWHM) \cdot \cos(\theta)} \quad (3.14)$$

F_s è un fattore di forma posto solitamente pari a 0,9.

Condizioni operative, strumentazione e metodologia di analisi dei dati

Per l'analisi XRD sia dei campioni freschi che di quelli esausti è stato utilizzato un diffrattometro Philips X'Pert PW3040 operante con radiazione Cu- K_α ($\lambda=1.54056\text{\AA}$, 40kV, 40 mA) e con filtro al Nichel. (Ni β).

L'analisi XRD è stata svolta a temperatura ambiente in un range angolare tra 5° e $90^\circ 2\theta$ con un passo di scansione 0,013 in 2θ ed un tempo di conteggio di 0,3 secondi. Il calcolo della dimensione media dei cristalli D , è stata fatta tramite la relazione Debye-Scherrer.

3.2.4 NH₃ pulse chemisorption

La tecnica di chemisorbimento a pulsanti di ammoniaca (NH₃ pulse chemisorption) è utilizzata al fine di valutare l'acidità della superficie dei campioni analizzati, e a differenza delle analisi a temperatura programmata, avviene in condizioni isoterme. Tramite un opportuno sistema di valvole posto prima del reattore di prova, l'NH₃, viene iniettato ad impulsi in un flusso di gas inerte (generalmente Argon) che viene inviato in continuo sul catalizzatore. Al fine di ottenere una buona risposta del TCD, deve essere scelto un gas di trasporto che abbia una diversa conducibilità termica della molecola sonda. Inoltre, è importante che la miscela gassosa in entrata nel reattore abbia la massima purezza; per questo motivo i gas prima di entrare nel reattore sono fatti passare in un sistema di filtri e trappole per acqua. Il detector misurerà il volume di gas non adsorbito dal campione. Sottraendo tale quantità dalla quantità di gas totale, si risale alla quantità di NH₃ adsorbito[56]

Prima di avviare la prova, è necessario effettuata la calibrazione del TCD utilizzando le stesse condizioni operative che si utilizzeranno durante l'analisi. Il picco ottenuto durante la calibrazione rappresenta la totale assenza di adsorbimento. È, quindi, possibile ricavare la relazione tra l'area del picco e la quantità di gas iniettato; tale relazione verrà utilizzata per elaborare i dati sperimentali ottenuti durante l'analisi.

Condizioni operative, strumentazione e metodologia di analisi dei dati

Prima di effettuare l'analisi, circa 90 mg di campione, posti in un reattore tubolare al quarzo, sono stati pretrattati con 25 ml/min di elio variando la temperatura da 20 °C a 120 °C. Il campione è stato successivamente ridotto con una portata di 25 ml/min di H₂ in argon al 5 % in volume portando la temperatura a 350 °C con una rampa di 10 °C/min ed è stato tenuto a questa temperatura per circa un'ora. Successivamente è stato lavato, a 350 °C, con una portata di elio di 35 ml/min per 30 min e poi raffreddato fino a 100 °C con flusso di inerte. Il chemisorbimento a pulsii di NH₃ è stato effettuato in condizioni isoterme a 100 °C usando una portata di 25 ml/min di NH₃ in Elio al 9,99 % in volume. L'analisi quantitativa è stata effettuata sapendo che il picco ottenuto da un impulso di NH₃ rappresenta la quantità di ammoniaca non chemisorbita. Pertanto, la quantità di ammoniaca chemisorbita si è ottenuta sottraendo alla quantità totale di NH₃ iniettata durante l'impulso la quantità di NH₃ non chemisorbita valutata dalla stima delle aree dei picchi. Le misure sono state eseguite in un Thermoquest TPD/R/O 1100 analyser.

3.2.5 TPD

La tecnica TPD (desorbimento a temperatura programmata) è ampiamente usata per studiare la forza dei siti acido-base superficiali presenti sulla superficie catalitica. Le proprietà dei siti basici vengono determinate studiando la loro interazione con molecole acide (es. CO₂), mentre informazioni sulla forza dei siti acidi possono essere ottenute in funzione della forza dei legami che formano con molecole basiche come ad esempio l'ammoniaca, la piridina e la n-butilammina. Come per la TPR, il campione è posto in un reattore in quarzo a letto fisso, tenuto in un forno. Sul campione viene fatto fluire un gas inerte (solitamente elio) mentre viene fatta variare la temperatura in modo programmato. Il segnale prodotto dal TCD, è correlato alla quantità di sostanza desorbita dalla superficie. Il risultato della analisi può essere rappresentato su di un piano in cui si riporta in ordinata la quantità di sostanza desorbita in funzione della temperatura. Dalla intensità e dalla posizione dei picchi ottenuti si può valutare la forza dei siti acidi/basici sulla superficie del catalizzatore.

Condizioni operative, strumentazione e metodologia di analisi dei dati

L'analisi TPD è stata effettuata subito dopo l'NH₃ chemisorption pulse inviando sui campioni una portata di 25 ml/min di elio e variando la temperatura da 100 °C a 800 °C con una rampa di 10 °C/min. L'analisi quantitativa è stata effettuata partendo dalla stima delle aree dei picchi di desorbimento [mV·min]. La quantità di NH₃ desorbito si è ottenuto moltiplicando l'area di ciascun picco per il fattore $F_c = 4,12 \cdot 10^{-7} \frac{mmol_{NH_3}}{mV \cdot sec}$ calcolato precedentemente durante la calibrazione.

Le misure sono state eseguite in un Thermoquest TPD/R/O 1100 analyser.

3.2.6 FESEM e EDS

La microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM) è una tecnica che permette la caratterizzazione topografica e la mappatura strutturale delle superfici con risoluzioni su nano-scala. Inoltre, grazie ad essa, è possibile ottenere un'analisi composizionale degli elementi che costituiscono il campione. Come schematizzato in Figura 3.6 un fascio di elettroni primari, è liberato da una sorgente di emissione di campo e accelerato da una elevata differenza di potenziale elettrico. Il provino del campione viene

posto in una camera a vuoto spinto al fine di evitare interazioni degli elettroni con le molecole presenti nell'aria, che altererebbero la qualità della misura. All'interno della colonna a vuoto, gli elettroni primari sono focalizzati da un sistema di lenti elettriche che permettono, inoltre, una deflessione controllata degli stessi, in modo da scansionare le diverse aree del campione. Gli elettroni primari, interagendo con gli elettroni degli atomi del campione, ne producono altri a più bassa energia che possono essere classificati in due categorie:

a) Elettroni retro-diffusi (back-scattering): provengono dagli strati più interni del materiale in quanto nascono dalla interazione tra gli elettroni inviati sul campione e i nuclei degli atomi che lo compongono. Pertanto forniranno informazioni sul numero atomico medio e sulla struttura della zona del campione da cui provengono.

b) Elettroni secondari: hanno più bassa energia degli elettroni retro-diffusi. Sono generati nei primissimi strati atomici a causa dell'interazione degli elettroni primari e dei retro-diffusi con gli elettroni di valenza degli atomi in superficie. Per questa ragione, forniscono informazioni sulla morfologia e sulla topografia della superficie della zona di campione da cui provengono.

Entrambe le tipologie di elettroni vengono catturate da un rivelatore che produce un segnale elettronico opportunamente amplificato e trasformato in un'immagine digitale che potrà essere elaborata. Nel caso in cui il campione sia costituito da materiale poco conduttivo, c'è il rischio che possa registrarsi il cosiddetto effetto charging[57] ossia un accumulo di elettroni sulla sua superficie che crea delle aree bianche, le quali alterano l'immagine ottenuta. Per questa ragione, prima di essere analizzato, il campione, è generalmente ricoperto da uno strato di materiale conduttivo (metallizzazione), solitamente costituito da oro, platino o cromo, che consente di scaricare la superficie dagli elettroni in eccesso.

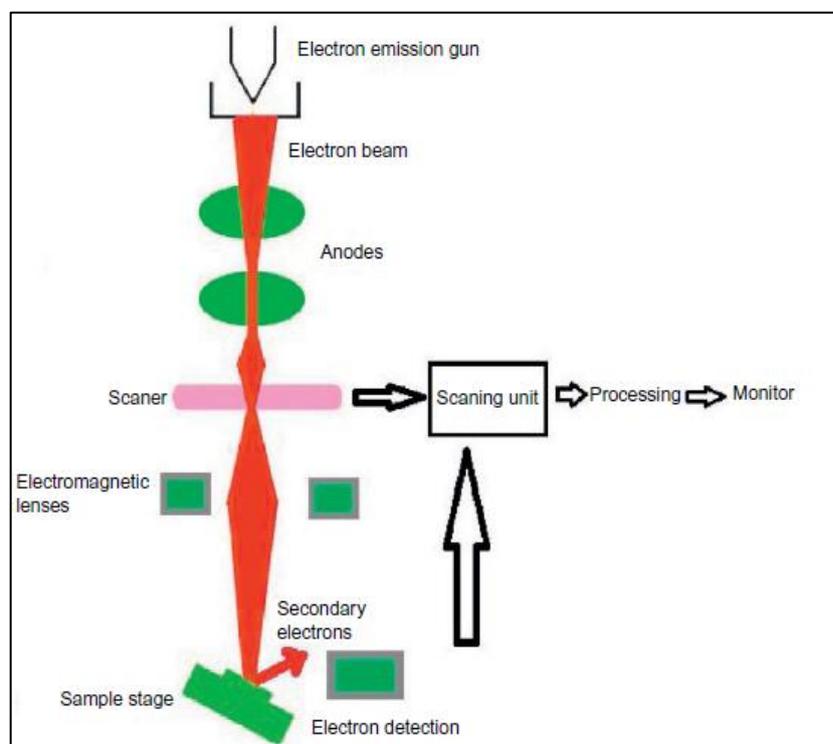


Figura 3.6 Schema semplificato di un microscopio elettronico a scansione con emissione di campo (FESEM) (figura tratta da [58])

Ad una profondità superiore di quella a cui si generano gli elettroni retro-diffusi, l'interazione tra gli elettroni primari e gli atomi del campione, darà vita a raggi X. Al fine di rilevare l'energia dei fotoni prodotti, al FESEM è di solito assemblato uno spettrometro a dispersione di energia (EDS) posizionato, con una data angolazione, di fianco al campione. Più alto è l'angolo solido tra il detector e il campione maggiore è la probabilità di rilevamento dei raggi X. I sistemi EDS sono costituiti principalmente da un rivelatore di raggi-X, un contenitore dewar di azoto liquido per il raffreddamento e un software per raccogliere e analizzare gli spettri ottenuti. Un rivelatore EDS è caratterizzato da un cristallo che assorbe l'energia dei fotoni producendo elettroni liberi che creano una distorsione di carica elettrica. In tal modo si ottengono segnali elettrici proporzionali alle energie dei raggi caratteristici degli elementi da cui provengono. I rivelatori più comuni sono costituiti da cristalli di silicio drogati con litio[59] tenuti in alto vuoto a $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ tramite azoto liquido. Il software del sistema EDS è in grado di fornire uno spettrogramma ed una mappatura delle zone del campione indagate.

Condizioni operative, strumentazione e metodologia di analisi dei dati.

Sia i catalizzatori freschi che quelli esausti sono stati analizzati con un microscopio elettronico a scansione con emissione di campo (FESEM) Zeiss Merlin composto da una colonna Gemini-II. Nelle prove effettuate nessun campione è stato metallizzato poiché lo spessore dello strato metallico (circa 2 nm) sarebbe stato paragonabile alla dimensione delle particelle di catalizzatore (circa 7-10 nm).

3.2.7 XPS

L'XPS è una tecnica spettroscopica che si basa sul fenomeno fisico della fotoemissione secondo il quale un fotone dotato di energia $E=h\nu$, compresa tra 200 eV e 2000 eV, interagisce con il campione solido, eccitando un elettrone al suo interno che si svincola da esso. Gli elettroni contenuti negli atomi del materiale bombardato dai raggi X, si trovano su livelli energetici con una determinata energia di legame indicata come BE (binding energy). La BE dipende dall'elemento chimico e dal livello energetico in cui l'elettrone si trova ed è influenzata dall'intorno chimico dell'atomo considerato. In Figura 3.7 è rappresentata una semplice schematizzazione di uno spettrometro XPS. Il fascio di raggi X, che andrà ad investire il campione, viene prodotto nel cosiddetto "tubo a raggi X" costituito da un corpo centrale (anodo) la cui estremità è ricoperta da uno strato di alluminio e da uno di magnesio. Dei filamenti metallici, percorsi da corrente, emettono, per effetto termoionico, degli elettroni che, grazie ad una differenza di potenziale, collidono sull'anodo che produrrà fotoni. I raggi X emessi dall'alluminio hanno una energia pari a 1253,6 eV mentre quelli emessi dal Magnesio hanno una energia di 1486,6 eV. I fotoni con energia minore saranno assorbiti da un foglio di alluminio in modo da rendere monocromatico il fascio fotonico prodotto[60]. Sia il tubo a raggi X, che il portacampioni sono posti in una camera di lavoro, solitamente cilindrica, che è tenuta in atmosfera UHV (10^{-11} bar) per evitare perdite energetiche degli elettroni a causa dei possibili urti con altre particelle. Una radiazione monocromatica con energia compresa 100 eV e 5000 eV è in grado espellere dal materiale gli elettroni nei livelli energetici più interni (elettroni di core). Una frazione BE della energia totale ($h\nu$) trasmessa, servirà a rompere i legami che l'elettrone forma con il nucleo e a fare in modo che lasci i livelli di core per portarsi al livello di fermi. L'elettrone sarà completamente svincolato dall'atomo solo dopo aver raggiunto lo stato di vuoto. Essendo nota la energia trasmessa ($h\nu$), misurando l'energia cinetica E_k , con la quale l'elettrone abbandona l'atomo, è possibile calcolare la corrispondente binding energy (BE) tramite la relazione (3.15):

$$BE = h\nu - E_k - \phi \quad (3.15)$$

dove ϕ è un fattore correttivo che dipende dallo strumento utilizzato nella analisi.

L'energia cinetica E_k , è misurata da un analizzatore costituito da una lente elettrostatica da un condensatore emisferico e da un rivelatore di elettroni (Figura 3.7). La lente elettrostatica è costituita da un sistema di cilindri a differenti potenziali che ha il compito di accelerare o ritardare gli elettroni diretti al condensatore in modo da variare, in maniera controllata, l'energia cinetica. Il condensatore emisferico è costituito da due armature metalliche tra le quali viene tenuta una differenza di potenziale. Solo gli elettroni dotati della cosiddetta pass energy[60], riusciranno ad uscire dal condensatore e arrivare al rivelatore. Un siffatto sistema funge da filtro energetico, in quanto, variando il potenziale accelerante o ritardante nella lente elettrostatica, è possibile selezionare solo quegli elettroni con una energia iniziale E_i tale che permetta agli elettroni di raggiungere il condensatore con la giusta pass energy. Il rivelatore è costituito da un moltiplicatore di elettroni che è in grado di produrre un fascio elettronico di circa 10^6 volte maggiore di quello incidente, in modo che possa essere misurato in modo efficace.

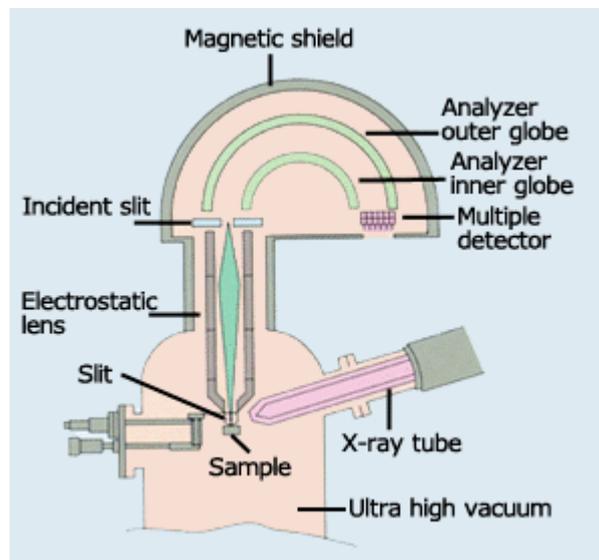


Figura 3.7 Schematizzazione di uno spettrometro XPS (figura tratta da [61])

Quando un elettrone viene eccitato, crea una vacanza nel livello energetico che lascia. A questo seguirà un fenomeno di rilassamento caratterizzato dalla migrazione di un elettrone di un livello energetico superiore che va a riempire la vacanza. Il passaggio dell'elettrone da un livello energetico superiore ad uno inferiore comporterà il rilascio di energia che può essere liberata sotto forma di fotoelettroni. Questo fenomeno prende il nome di fluorescenza di raggi X. Può succedere che l'energia liberata possa essere assorbita da un terzo elettrone ad un livello energetico più esterno. Questo elettrone, detto elettrone di Auger, assorbirà l'energia sufficiente per raggiungere il livello di vuoto e lascerà il solido per essere individuato dal rivelatore. Più il livello di core è profondo tanto meno probabile sarà l'effetto Auger[62] che, quindi, risulterà meno intenso negli elementi con elevato numero atomico. Un'apparecchiatura XPS, permette di misurare il numero di elettroni fotoemessi in funzione della binding energy in modo da ottenere lo spettro XPS del campione analizzato. Questo sarà composto da diversi picchi ciascuno caratteristico del livello energetico di un certo atomo. Per questo motivo, dallo spettro XPS è possibile individuare gli elementi che costituiscono il campione (analisi quantitativa). Il momento angolare di un

elettrone è definito dal numero quantico magnetico di spin m_s , che può assumere valori $\pm 1/2$, e dal numero quantico orbitale l . La somma vettoriale del momento angolare di spin e del momento angolare orbitale, produce uno splitting dei livelli energetici. Pertanto se indichiamo con $J = |l + m_s|$ il numero quantico del momento angolare totale, ciascun livello energetico, escluso il livello energetico s (per il quale $l=0$), sarà rappresentato da due possibili valori di J e questo, nello spettro XPS, si traduce in due picchi a diversa Binding Energy e diversa intensità (doppietto). Ad esempio, se un elettrone proviene dall'orbitale $2p$, $l=1$ ed allora $J = \left| 1 \pm \frac{1}{2} \right|$. Pertanto al rilevatore arriveranno fotoelettroni provenienti dal livello $2p_{1/2}$ e da quello $2p_{3/2}$.

È possibile suddividere uno spettro XPS in una struttura primaria ed una secondaria. Alla struttura primaria appartengono i picchi relativi sia ad elettroni fotoemessi dai livelli di core che a quelli di Auger. Alla struttura secondaria appartengono picchi a minore intensità detti picchi satellite. Quando un fotoelettrone fuoriesce dall'atomo, può interagire con elettroni di valenza. Questa interazione causa l'eccitazione dell'elettrone di valenza ad un orbitale vuoto a spese di una parte della energia cinetica (di core) del fotoelettrone che quindi produrrà picchi satellite a più alta binding energy e a più bassa intensità (picchi di shake up). I picchi satellite di shake off, si hanno, invece, quando l'elettrone eccitato dal fotoelettrone viene espulso nel continuo causando un prolungamento del picco di core. Infine, "picchi fantasma" sono, invece, causati da anomalie nel sistema di produzione dei raggi X, come ad esempio la degradazione del catodo, la presenza di impurezze all'anodo o radiazioni X non filtrate con energie diverse da quelle delle radiazioni usate come sorgente (Al Kae Mg Ka). Le binding energies di ciascun orbitale sono tabulate ed è quindi facile individuare, a partire da uno spettro XPS, gli elementi presenti nel campione. Tuttavia, la binding energy di un elettrone, in un orbitale atomico di core, può variare di qualche eV al variare dell'intorno chimico dell'elemento. Questo si traduce con uno spostamento del picco (chemical shifts) nello spettro XPS. Dunque, dallo studio di uno spettro XPS è possibile non solo capire da quali elementi il campione in esame è costituito ma anche avere informazioni relative all'intorno chimico di ciascun elemento individuato e quindi al suo stato di ossidazione. Dalla intensità dei picchi è possibile risalire alle percentuali relative dei componenti che costituiscono il campione. Al fine di ottenere tali informazioni quantitative, è necessario utilizzare tecniche che permettano la sottrazione dal segnale del contributo del fondo e, quando la sovrapposizione delle bande lo rende necessario, si ricorrere ad un processo di deconvoluzione (fitting) del picco. La concentrazione relativa della specie j -esima nel campione analizzato può essere calcolata [63] dalla relazione (3.16):

$$C_j = \frac{I_j}{sf_j} \frac{1}{\sum_i \frac{I_i}{sf_i}} \quad (3.16)$$

dove:

I_j Intensità del picco relativo alla j -esima specie nello spettro XPS (fotoelettroni/s)

sf_j fattore di sensibilità atomica relativo alla j -esima specie nello spettro XPS $\left(\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{fotoelettroni}}{\text{s} \cdot \text{atomo}} \right)$

Condizioni operative, strumentazione e metodologia di analisi dei dati

L'analisi XPS è stata effettuata tramite un PHI 5000 Versa Probe, usando una band-pass energy di 187,85 eV, un angolo di take-off pari a 45° e un diametro dello spot di 100 μm ; Gli spettri ad alta risoluzione sono stati ottenuti utilizzando una band-pass energy di 23,50

eV. Le concentrazioni atomiche relative dei componenti presenti nel campione sono state calcolate dalle aree dei picchi di deconvoluzione ottenuti tramite l'utilizzo di programmi specifici.

3.3 Prove di attività

Nel seguente paragrafo si riporta lo schema dell'impianto utilizzato per effettuare le prove di durata e di attività sui catalizzatori studiati. Segue una descrizione dettagliata della gestione dello stesso, della strumentazione di controllo e dell'utilizzo del gas cromatografo per misurare sia la concentrazione dei reagenti che quella dei prodotti di reazione. Infine, è descritto il metodo con cui sono stati elaborati i dati sperimentali raccolti dalle prove di attività e con cui è stata valutata la propagazione degli errori di misura per ogni parametro calcolato.

3.3.1 Impianto e apparecchiature utilizzate per le prove di attività

In Figura 3.8 è rappresentato lo schema di impianto con cui sono state effettuate le prove di durata e le prove di attività.

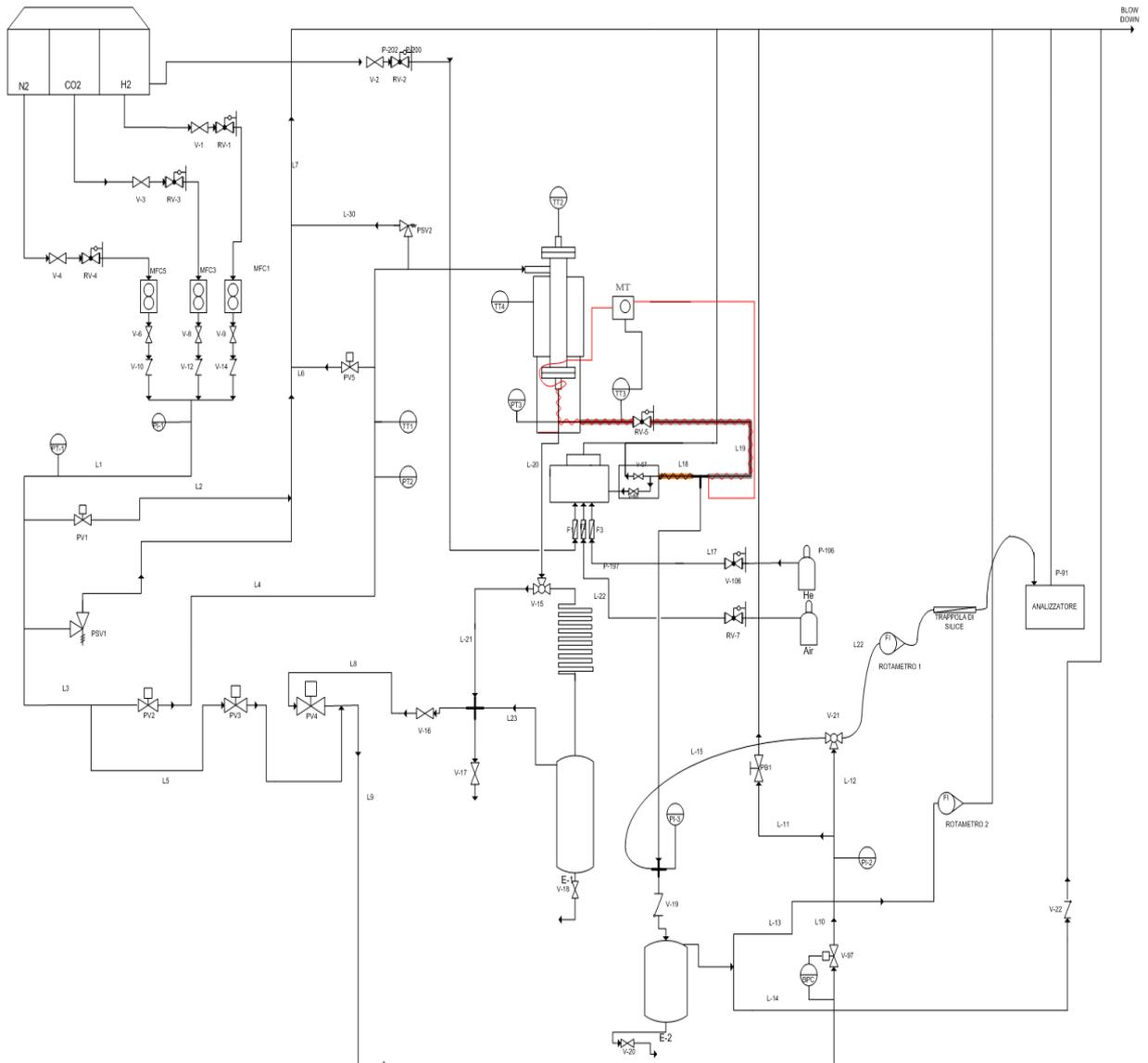


Figura 3.8 Schema dell'impianto utilizzato per le prove di durata e di attività

Strumentazione per il controllo dell'impianto

L'impianto prevede 5 linee di alimentazione; nelle prove sono state utilizzate solo le linee della CO₂ dell'H₂ e dell'N₂ che sono i componenti costituenti il feed. Su ciascuna di esse sono presenti due valvole ad apertura manuale (es. V1 e V9). La pressione di ciascun componente a monte è regolata da un riduttore di pressione (es. RV1) anch'esso manuale e la sua portata è invece controllata da un mass flow controller (es. MFC1) connesso elettronicamente al pannello di controllo dove viene fissata la portata nominale desiderata. Alla fine di ciascuna linea è presente una valvola di non ritorno (es. V14) per impedire un possibile reflusso. Le singole linee confluiscono nella linea L1 lungo la quale è presente un indicatore di pressione PI-1 e un trasmettitore PT-1 che converte il valore misurato di pressione in segnale elettrico inviandolo al pannello di controllo. La direzione del flusso di alimentazione nell'impianto è gestita dalle valvole PV1 PV2 PV3, PV4 e PV5 che sono valvole a sfera a due vie motorizzate ed azionate dal pannello di controllo. La PV1 e la PV5 restano sempre chiuse mentre impostando PV2 aperta, PV4 aperta e PV3 chiusa l'alimentazione viene mandata al reattore e con PV2 chiusa PV3 aperta e PV4 chiusa viene inviata al by-pass. Nell'impianto sono presenti due valvole di sicurezza: la PSV1 lungo la linea L1 e la PSV2 lungo la linea L4 di ingresso al reattore che si aprono quando il valore di pressione lungo la linea supera quello limite di set point. I valori di temperatura e pressione all'ingresso nel reattore sono misurati e inviati al pannello di controllo rispettivamente dai trasmettitori PT2 e TT1. La pressione all'uscita del reattore è misurata dal trasmettitore PT3 e la temperatura dal TT3 che è, inoltre, connesso al termostato manuale MT della serpentina di riscaldamento della linea L19 che va al GC. La temperatura di reazione è misurata e trasmessa al pannello di controllo dal TT2, ed è regolata in modo indiretto impostando la temperatura del mantello che viene misurata dal TT4. Sia la pressione del by-pass che quella nel reattore sono controllate dal back pressure controller (BPC) che regola il livello di apertura misurando la pressione nella linea a monte rispetto a quella di set point impostata nel pannello di controllo. La pressione a valle del BPC è controllata manualmente con l'ausilio dell'indicatore PI-2 e la valvola manuale PB1 nel ramo L11. La pressione lungo la linea riscaldata diretta al GC (L19) è indicata dal PI-3 ed è gestita dall'utente tramite la regolazione della valvola manuale RV5, dalle valvole di scarico del GC (V57 e V68) ma anche dal grado di apertura del rotametro 1 e del rotametro 2.

Reattore

Il reattore utilizzato è di tipo tubolare a letto fisso. È costituito da un tubo di acciaio inossidabile flangiato (con flangia a 6 viti) alle due estremità della lunghezza di 48 cm con diametro interno di 8mm ed esterno di 10 mm. Esso viene accoppiato, alla flangia superiore, ad un pozzetto flangiato della lunghezza di circa 38 mm con diametro esterno di 3,175 mm ed interno di 2 mm e, a quella inferiore, ad un tubo di diametro interno 6 mm e diametro esterno di 7,9 mm.

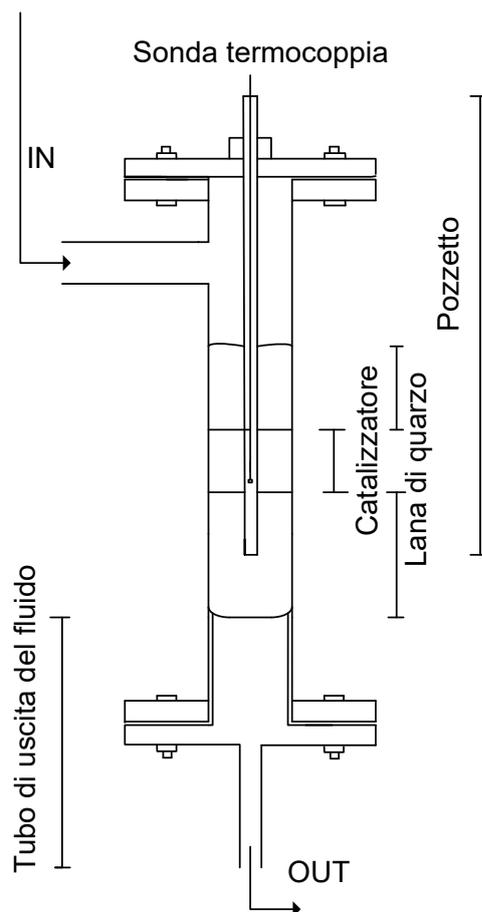


Figura 3.9 Schema del reattore utilizzato per le prove di attività

Il letto catalitico è posto tra due strati di lana di quarzo attraversati dal pozzetto in cui è contenuta la termocoppia. La sezione S_{LC} del letto catalitico, valutata tramite la (3.17) è pari a $42,32 \text{ mm}^2$. La sua altezza L_C , dipende dalla densità in mucchio del catalizzatore ed è valutata tramite la (3.18):

$$S_{LC} = \frac{\pi [D_{i,R}^2 - d_{e,p}^2]}{4} \quad (3.17)$$

$$L_C = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{m_c}{\varphi_c} \cdot \frac{1}{[D_{i,R}^2 - d_{e,p}^2]} \quad (3.18)$$

dove:

$D_{i,R}$ = Diametro interno reattore

$d_{e,p}$ = Diametro esterno pozzetto

m_c = massa catalizzatore

φ_c = densità in mucchio catalizzatore

Nella Tabella 3.1 sono riportate le densità in mucchio dei catalizzatori allo stato “fresco”:

Tabella 3.1 Densità di mucchio dei catalizzatori freschi

Catalizzatore	Densità in mucchio [Kg/m ³]
c-FER	463 ± 20
c-CZA	1265 ± 49
cc-CZA/FER 1:2	672 ± 15
cc-CZA/FER 2:1	884 ± 44
OX-CZZ/FER 1:2	639 ± 23
OX-CZZ/FER 2:1	902 ± 45
WI-CZZ/FER 1:2	795 ± 50
MIX-CZZ/FER 1:2	579 ± 24

Principio di funzionamento del gas cromatografo

La gas-cromatografia si basa sul principio di ripartizione dei componenti di una miscela tra una fase mobile ed una stazionaria in base alla affinità di ciascun componente per l'una o l'altra fase. La fase mobile è costituita da un gas inerte che ha il compito di eluire il campione iniettato e di trasportarlo lungo una o più colonne nelle quali è contenuta una fase stazionaria solida. Il fenomeno fisico da cui dipende la separazione dei componenti nel campione è la tendenza che l'i-esimo componente della miscela ha ad adsorbire sulla superficie solida. L'adsorbimento dipende da:

1. struttura reticolare del solido
2. superficie del solido adsorbente che deve essere la massima possibile
3. struttura molecolare del componente adsorbito. La tendenza di una molecola ad adsorbire in fase stazionaria dipenderà dalla sua polarità; all'aumentare della polarità della molecola aumenta la affinità della stessa per i centri attivi della fase solida.
4. temperatura: all'aumentare della temperatura aumenta l'energia cinetica della molecola adsorbita e questo aumenta la probabilità di desorbimento
5. pressione: l'aumento della pressione in colonna favorisce l'adsorbimento delle molecole sulla superficie del solido

I componenti più affini alla fase stazionaria desorbiranno con più difficoltà e quindi saranno eluiti a tempi maggiori rispetto ai componenti meno affini.

All'uscita dalla colonna i componenti vengono rilevati da dei detector, che generano un segnale elettrico proporzionale alla quantità di componente rilevato. Il segnale elettrico generato viene inviato ad un sistema di elaborazione dati che lo rappresenta in un cromatogramma.

Componenti principali del gas cromatografo

Colonne: Le prove sono state svolte in un GC costituito da due colonne capillari di tipo PLOT (Porous Layer Open Tubular) poste in serie con fase stazionaria, solida, distribuita lungo la parete interna.

Prima colonna: HP-PLOT Q della lunghezza di 30 m con diametro interno di 0,53 mm e film solido alla parete di spessore di 40 µm costituito da polistirene e divinilbenzene.

Seconda colonna: HP-PLOT MOLESIEVE, lunga 30 m con diametro interno 0,53 mm caratterizzata da un film alla parete di zeolite spesso 50 µm con pori dal diametro di 5 Angstrom.

Forno Termostato: L'adsorbimento e il successivo desorbimento del singolo componente, nella fase stazionaria, è funzione della temperatura. Inoltre il campione gassoso analizzato è costituito da componenti con punti di ebollizione molto diversi tra loro ed alcuni di essi (Metanolo, Acqua e DME) all'ingresso nella prima colonna condensano e quindi, per essere eluiti dal carrier, devono tornare in fase vapore. Dunque al fine di avere una separazione efficiente dei componenti, con tempi di ritenzione non troppo lunghi, le due colonne sono state poste in un forno termostato la cui temperatura, durante ciascuna prova, è stata programmata nel modo seguente:

Da $t=0$ min a $t=5$ min, $T=50^{\circ}\text{C}$

Da $t=5$ min a $t=8.66$ min, rampa di temperatura di $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino al raggiungimento di 105°C

Da $t=8.66$ min a $t=11.44$ min, rampa di $45^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungimento di 230°C

Da $t=11.44$ a $t=14.44$ (fine prova), $T=230^{\circ}\text{C}$

Box riscaldato all'ingresso del GC: Il flusso della miscela di prodotti proveniente dalla linea riscaldata L18, prima di entrare nel GC, attraversa un box termostato mantenuto a 120°C al fine di non far condensare i condensabili. Nel box sono presenti due valvole V57 e V68 del tipo On/OFF attraverso le quali è possibile gestire la direzione del flusso. Con V68 aperta il flusso viene in parte spillato dalla linea L18 e inviato al loop di campionamento del GC.

Detector

Il GC utilizzato durante le prove è costituito da due detector, uno anteriore (front detector) ed uno posteriore (back detector) che sono rispettivamente il FID e il TCD.

FID (Flame Ionization Detector): È costituito da un ugello, posto di fianco ad una resistenza elettrica, al quale viene convogliato un flusso di idrogeno e di aria. A causa del calore sprigionato dalla resistenza elettrica si produce una piccola fiamma. Questa fiamma è posta tra due elettrodi mantenuti ad una ddp costante e collegati ad un amperometro. L'elettrodo carico negativamente è l'ugello stesso mentre quello carico positivamente è costituito da un collettore cilindrico posto più in alto. All'ugello arriva il flusso in uscita dalle colonne. Quando arriva solo il carrier, questo bruciando produce una bassa quantità di ioni. I cationi saranno attratti dall'elettrodo negativo che cede gli elettroni con conseguente variazione della ddp e sviluppo di una debole corrente elettrica rilevata dall'amperometro. Questa corrente rappresenta il rumore di fondo (base line). Quando, assieme al carrier, arriva anche il gas campione gli idrocarburi in esso contenuto, bruciando, producono una elevata quantità di ioni e quindi una maggiore produzione di corrente elettrica che viene tradotta in un segnale più forte rispetto al rumore di fondo. Il FID è un detector distruttivo in quanto brucia i componenti che rileva.

TCD: (Thermal Conductivity Detector) è un detector a conducibilità termica formato da due celle contenenti filamenti di platino o di tungsteno mantenuti a temperatura costante (nel nostro caso di 180°C), entrambi inseriti in un ponte di wheatstone alimentato da una batteria che consente di regolare la corrente che li attraversa. Una cella (di riferimento) è attraversata

dal carrier puro e l'altra dal flusso in uscita dalle colonne. Se nelle colonne non viene eluito nessun componente, le due celle saranno attraversate entrambe dal carrier puro e quindi il ponte è in equilibrio. Quando, però, il carrier eluisce un componente la sua conduttività termica varia in funzione della concentrazione del componente. Cambierà, pertanto, anche la temperatura del filamento a contatto con tale flusso rispetto a quella del filamento di riferimento. Questa differenza di temperatura causa una differenza delle resistenze dei due filamenti che si traduce in uno sbilanciamento del ponte di Wheatstone con conseguente generazione di un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione del componente eluito.

Gas di servizio: Per il funzionamento del GC è stato necessario l'utilizzo di 3 gas di servizio:

1. Carrier: il carrier da utilizzare dev'essere una sostanza chimicamente inerte e per questo quelli più usati sono Argon, elio e azoto. In un primo momento la scelta era caduta sull'azoto che però non permetteva di rilevare sufficientemente bene la CO₂ sul TCD considerando che le rispettive conducibilità sono abbastanza simili. Così si è optato per l'utilizzo dell'elio (scelta meno economica) che ha una conduttività termica molto diversa da tutti gli altri componenti la miscela. L'elio alimentato è stato prelevato da una bombola posta nei pressi dell'impianto, con una portata costante di 7ml/min impostando una pressione a monte della linea di 5 bar.
2. Idrogeno: L'idrogeno, necessario ad alimentare la fiamma del FID e proveniente da una linea collegata a bombole poste all'interno di un box esterno, è stato inviato al FID con una portata costante di 30 ml/min con una pressione a monte di 4 bar.
3. Aria: L'aria, anch'essa necessaria ad alimentare la fiamma del FID, è stata prelevata da una bombola posta nei pressi dell'impianto, con una portata costante di 300 ml/min e con una pressione a monte di 4.5 bar.

Filtri in ingresso al GC per fluidi di servizio I fluidi di servizio He, H₂ e aria, provenienti dalle bombole, possono contenere impurezze che potrebbero interferire sul corretto funzionamento del GC. Per questo motivo, sulla linea di alimentazione dell'elio è installato un filtro a colonna per catturare molecole di aria e idrogeno in esso contenuto, mentre sulla linea dell'idrogeno, così come su quella dell'aria, è installato un filtro per la cattura di idrocarburi i quali arrivando al FID brucerebbero dando vita a picchi anomali.

Valvole nel Box Termostato

Il flusso del campione nel GC è gestito da due valvole contenute in un box termostato a 150 °C posto sopra il forno. Entrambe le valvole sono a due vie e costituite da 6 porte ciascuna.

Valvola V₁: Il campione di gas in arrivo al GC entra in un loop di campionamento a volume noto (di 0,1 ml) connesso alla valvola V₁. Come rappresentato in Figura 3.10, quando la valvola V₁ è in posizione OFF il campione di gas attraversa il loop di campionamento ma non è ancora inviato alla prima colonna. Come, invece, illustrato in Figura 3.11, quando la valvola è in posizione On, inietta il campione nel flusso di carrier il quale lo trasporta all'ingresso della prima colonna.

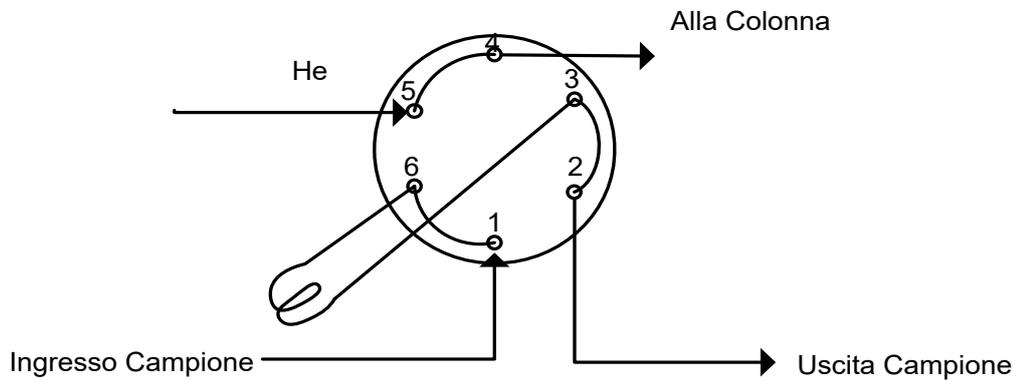


Figura 3.10 Schematizzazione della valvola V_1 del GC in posizione OFF

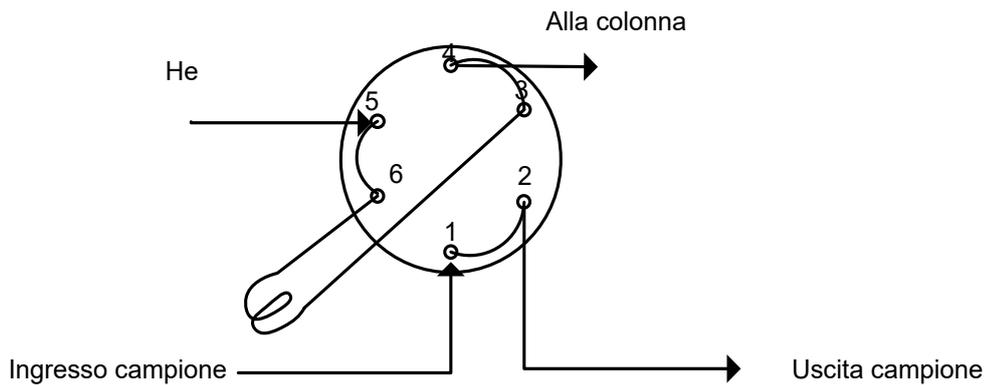


Figura 3.11 Schematizzazione della valvola V_1 del GC in posizione ON

Valvola V_2 : Come possibile vedere dalla Figura 3.12, la valvola V_2 in posizione OFF mette in serie le due colonne. Come invece rappresentato in Figura 3.13 quando la V_2 è in posizione ON isola la seconda colonna, in modo che il flusso passi direttamente dalla prima colonna ai detector.

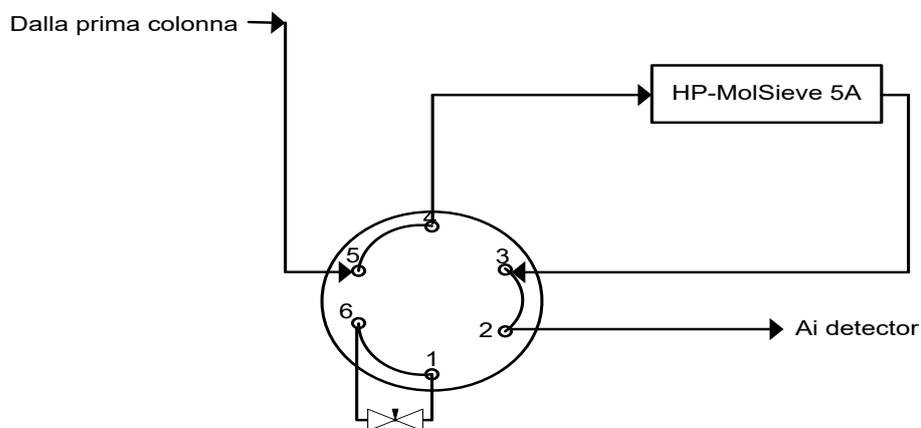


Figura 3.12 Schematizzazione della valvola V_2 del GC in posizione OFF

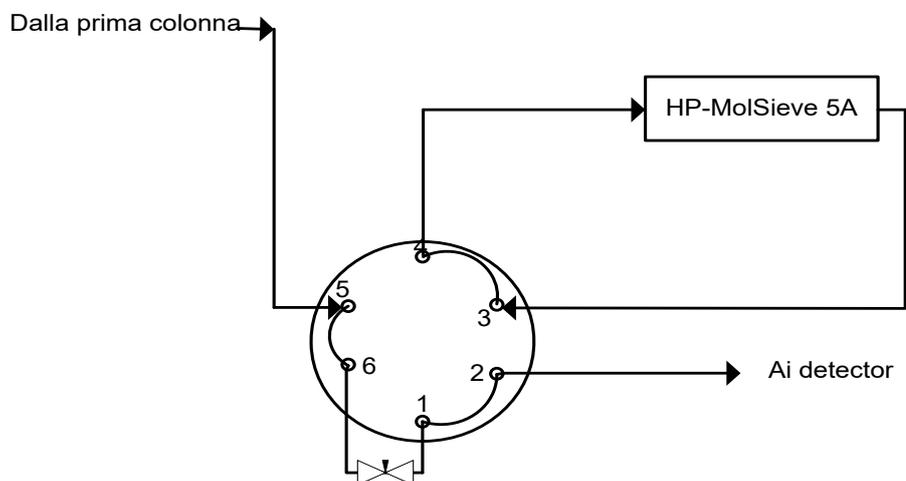


Figura 3.13 Schematizzazione della valvola V_2 del GC in posizione ON

3.3.2 Gestione dell'impianto, condizioni operative e analisi quantitativa dei dati.

Prove di tenuta

Dopo il montaggio del reattore, sono state eseguite prove di tenuta per assicurarsi dell'assenza di fughe di gas dalle flange del reattore e nei punti di connessione con

l'impianto. Impostando dal pannello di controllo l'apertura della PV2 e PV4 e tenendo chiusa la RV5, la miscela reagente è stata inviata al reattore impostando la pressione al back pressure controller (10 bar). Dopo il raggiungimento di tale valore nel reattore, sono state chiuse le valvole PV2 e PV4 e aperta la valvola PV3 isolando, così, la linea che va dalla PV2 alla testa del reattore e quella dalla testa del reattore alla PV4. Il criterio utilizzato per verificare la presenza di fuga è stato quello di lasciare le due linee isolate per circa un'ora (durante questo periodo era comunque possibile utilizzare la linea di by-pass) verificando che la pressione in ciascuna di esse, misurata rispettivamente dal PT2 (linea a monte del reattore) e dal PT3 (linea a valle del reattore), si fosse mantenuta attorno al valore di partenza.

Attivazione del catalizzatore

Il catalizzatore appena caricato nel reattore è costituito dal principio attivo sotto forma di ossido di rame (forma nella quale non risulta chimicamente attivo). Al fine di attivarlo, la reazione di riduzione dell'ossido di rame a rame metallico è stata condotta a 2 bar e 350 °C inviando, per circa 3 ore, una portata di 30 NI/h di una miscela costituita dal 10% mol di idrogeno e dal 90% mol di azoto.

Analisi del Feed

L'analisi della miscela di alimentazione durante le prove è fatta by-passando il reattore e quindi impostando dal pannello di controllo la chiusura delle valvole PV2 e PV4 e l'apertura della valvola PV3 in modo che il flusso percorra la linea L9. La pressione di questa linea è regolata dal back pressure controller la cui apertura avviene solo quando a monte si raggiunge la pressione di prova impostata dal pannello di controllo. Raggiunta tale pressione, il flusso arriva alla valvola a tre vie V-21 che viene girata manualmente verso la linea L15. La miscela gassosa raggiunge, così, il giunto a croce andando, in parte, nel serbatoio E2 ed in parte risale lungo la linea L17. Tendendo la valvola riscaldata RV5 chiusa, il flusso dalla linea L17 arriva al GC nel quale una frazione entra in un loop di campionamento del volume di 0.1 ml. Tale campione sarà iniettato alle colonne grazie all'azione di una valvola a due vie.

Sono effettuate 4 prove, ciascuna della durata di 11.44 min. Subito dopo l'iniezione nella colonna del GC del 4° campione la valvola V21 viene girata in direzione della linea L22 in modo da mandare il flusso verso l'analizzatore. Durante il tempo di analisi dell'ultima prova (del 4° campione) al GC, il flusso all'analizzatore inizia a stabilizzarsi. Dalla fine dell'ultima prova, si lascia fluire il feed all'analizzatore per altri 10 min superati i quali le composizioni si possono ritenere stabilizzate. Si considerano pertanto attendibili i dati che l'analizzatore acquisisce partendo da questo momento in poi. La misura all'analizzatore continua per 10 minuti superati i quali il flusso viene mandato al reattore.

Analisi della miscela prodotta nel reattore

Terminata l'analisi del feed al GC e all'analizzatore, viene impostata, dal pannello di controllo, la apertura delle valvole PV2 e PV4 e la chiusura della PV3. In tal modo il flusso passa nella linea L4 entrando nel reattore. Essendo la valvola riscaldata VR5 chiusa, il flusso in uscita dal reattore, passa tutto nella linea L20. Da qui, in base alla direzione della valvola V-15 può essere mandato nel condensatore a serpentina (linea L22), oppure alla linea L21 by-passando così il barilotto E1. In entrambi i casi attraverserà la linea L9 arrivando al back pressure controller che si aprirà solo quando la pressione nella linea a monte, e quindi nel reattore, raggiungerà il valore impostato dal pannello di controllo. A questo punto, il flusso arriva alla valvola a 3 vie V21 che è girata in posizione analizzatore. Lungo la linea che va dalla V21 all'analizzatore sono stati installati un rotometro e una trappola di silice che ha lo

scopo di catturare l'acqua presente nel flusso evitando così una sua possibile condensazione all'interno dell'analizzatore.

Al fine di analizzare contemporaneamente la miscela reagente sia al GC che all'analizzatore, viene aperta la valvola RV5 che oltre a permettere a parte del flusso in uscita dal reattore di passare alla linea L19 diretta al GC, ha anche lo scopo di ridurre la pressione del flusso a valle. Il flusso lungo la L19 sarà pertanto a bassa pressione (inferiore a 1.5 bar); in parte arriverà al GC e in parte al giunto a croce dove si distribuirà tra la linea L15 e lungo la linea che entra nel serbatoio E2. La L15 è connessa alla valvola a tre vie V-21 impostata in direzione analizzatore. Una parte di flusso che invece arriva al serbatoio E2 attraverserà il rotametro 2 installato lungo la linea L13. Questo rotametro è stato installato al fine di assicurarsi che la valvola riscaldata RV5, durante le prove, non si tappi. In tal caso, infatti, il galleggiante del rotametro sarebbe a zero e questo indicherebbe una portata nulla al GC.

Ad ogni cambio della temperatura di reazione, al fine di avere misure stabili delle composizioni all'analizzatore, la nuova miscela reagente, dovrà rimpiazzare completamente quella alla precedente temperatura sia lungo la linea che dal reattore va al GC sia lungo quella che arriva all'analizzatore. Mentre il lavaggio della linea del GC avviene in pochi minuti, quella che va dal reattore all'analizzatore, richiede circa 45 minuti e questo è dovuto principalmente al volume del barilotto E1. Per questa ragione, si è scelto, in un primo momento, di effettuare le prove by-passando il barilotto utilizzando la linea L21. Tuttavia, lungo questa linea si è registrata la formazione di goccioline di condensa con il rischio, che in un intero giorno di prove (80min per 5 temperature), possa generarsi un pistoncino di liquido che arrivando al back pressure controller (BPC) possa bagnarlo compromettendone il corretto funzionamento. Pertanto, al fine di ridurre il tempo necessario per avere misure stabili delle composizioni, senza rischiare di allagare il BPC, si è scelto di effettuare le prime due prove con la linea L22 e subito dopo l'iniezione del 3° campione di girare la valvola V15 verso la linea L21 che viene così lavata dalla nuova miscela durante la 3° e 4° prova al GC. Le misure di composizione all'analizzatore che risultano attendibili sono quelle acquisite negli ultimi 10 minuti della 4° prova. Ad iniezione del 5° campione la valvola viene riportata in direzione della linea L22 e viene impostata la nuova temperatura al reattore che si stabilizza durante la 5° prova al GC.

Metodo di gestione del gas cromatografo durante le prove di attività

Di seguito è riportata la successione di eventi con cui sono state gestite l'apertura e la chiusura delle due valvole durante una singola prova. Gli eventi sono stati scritti nel software di gestione del GC in modo da automatizzare la procedura.

Come rappresentato in Figura 3.14, al tempo $t=0$ min la valvola V1 è in posizione OFF e quindi il campione passa nel loop di campionamento ma non è ancora inviato nella prima colonna (HP-Plot-Q). Anche la valvola V2 è in posizione OFF. Con tale assetto le due colonne sono in serie.

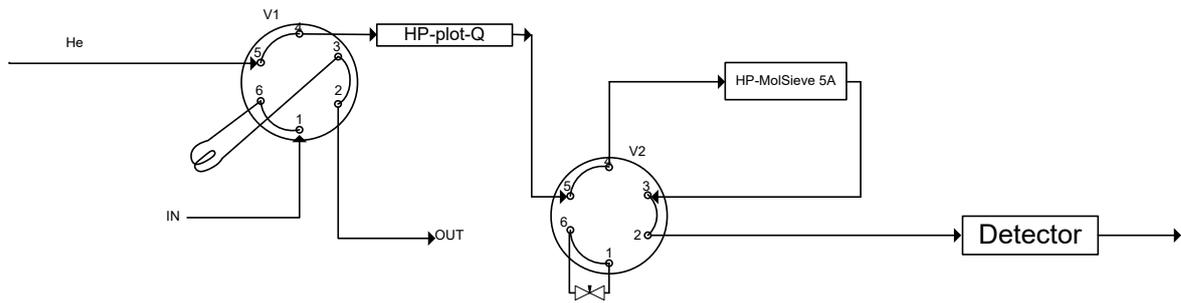


Figura 3.14 Schema di funzionamento del sistema di valvole al GC. Valvola V1 e valvola V2 in posizione OFF. Colonne in serie.

Come riportato nello schema in Figura 3.15, al tempo $t=0,2$ min la Valvola V1 passa in posizione On e il loop di campionamento è collegato alla linea del carrier che inizia a trasportare il campione nella prima colonna.

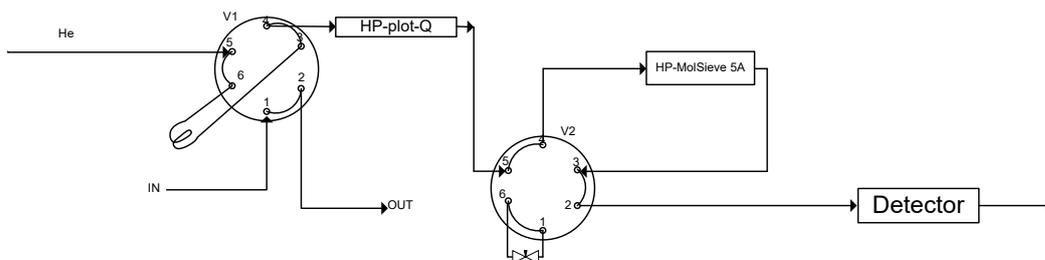


Figura 3.15 Schema di funzionamento del sistema di valvole al GC. Valvola V1 in posizione ON e valvola V2 in posizione OFF. Invio campione di gas è inviato alla prima colonna.

Da $t=0,2$ min a $t=0,6$ min il campione di gas viene inviato tutto nella prima colonna.

A $t=0,6$ min la valvola V1 ritorna in posizione OFF.

Da $t=0,6$ min a $t=2,4$ min le colonne sono ancora in serie, l' H_2 , N_2 , CH_4 e CO vengono trasportati dalla prima alla seconda colonna.

A $t=2,4$ min la CO_2 non è ancora uscita dalla prima colonna nella quale sono presenti anche il DME, Metanolo ed acqua, i quali, considerando la temperatura del forno in questa fase della prova ($T=50$ °C), sono condensati. La fase stazionaria della seconda colonna è fortemente idrofila. Ciò causa una fortissima affinità con l'acqua e con la CO_2 che, una volta adsorbiti, difficilmente riescono a desorbire impedendo ad altri componenti di occupare i pori e riducendo così l'efficienza della colonna stessa. Per questo motivo bisogna evitare che la CO_2 e l'acqua entrino nella seconda colonna. Quindi a $t=2,4$ min la valvola V2 gira in posizione On isolando la seconda colonna (vedi Figura 3.16). Come mostrato nella Figura 3.16, da $t=2,4$ min a $t=3,5$ min. la CO_2 viene eluita ed esce dalla prima colonna e rilevata dal TCD. (tempo di ritenzione $t_{R,CO_2} = 2,6$ min)

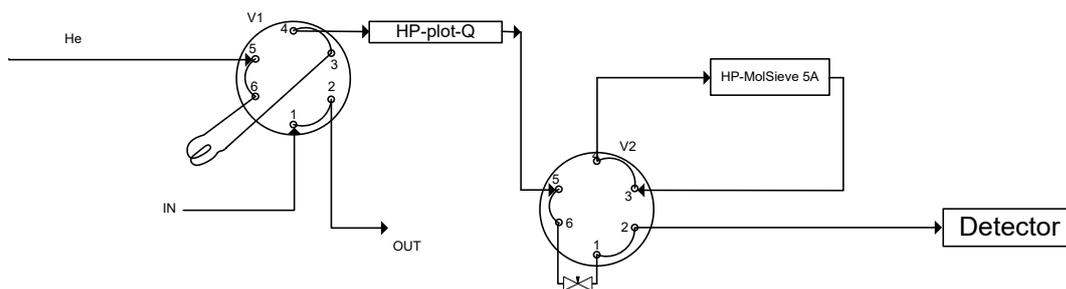


Figura 3.16 Schema di funzionamento del sistema di valvole al GC. Valvola V1 in posizione OFF e valvola V2 in posizione On. Isolamento della Colonna 2.

A $t=3.5$ min la CO_2 è uscita tutta dalla colonna 1 e quindi la valvola 2 torna in posizione OFF cioè le colonne vengono rimesse in serie. Il carrier ricomincia a passare nella colonna 2.

Da $t=3.5$ a $t=8.9$ min sono eluiti i componenti precedentemente isolati nella seconda colonna con i seguenti tempi di ritenzione:

$$t_{R,\text{H}_2} = 4.6 \text{ min}$$

$$t_{R,\text{N}_2} = 5.7 \text{ min}$$

$$t_{R,\text{CH}_4} = 6.6 \text{ min}$$

$$t_{R,\text{CO}} = 7.8 \text{ min}$$

A $t=8.9$, V2 gira in posizione ON e la seconda colonna è di nuovo isolata. La temperatura del forno intanto ha superato i 100°C e quindi sia metanolo che DME sono tornati allo stato gassoso e possono quindi essere eluiti dall'elio che li porta all'uscita della colonna dove vengono rilevate dal FID con i seguenti tempi di ritenzione:

$$t_{R,\text{DME}} = 9.6 \text{ min}$$

$$t_{R,\text{CH}_3\text{OH}} = 10.1 \text{ min}$$

Condizioni operative delle prove di attività

L'attività di ciascun catalizzatore è stata valutata a due diverse Pressioni: a 25 bar con percentuali molari dei reagenti pari al 60% di H_2 , al 20% di N_2 e 20% di CO_2 , e a 28 bar, con percentuali molari pari a 66.97 % di H_2 , 22.32 % di CO_2 e il 10,71 % di N_2 nella miscela reagente. Ad ogni pressione il comportamento catalitico di ciascun campione è stato indagato in un range di temperature tra 200°C e 300°C e per portate di miscela reagenti di 10 NI/h, 20 NI/h, 30 NI/h.

Elaborazione dati prove attività

All'uscita dalla colonna del GC, ciascun componente è rilevato dal FID e/o dal TCD, che generano un segnale elettrico proporzionale alla quantità di componente rilevato. Il segnale elettrico generato viene inviato ad un sistema di elaborazione dati che lo rappresenta in un cromatogramma. Nella Figura 3.17 è riportato un cromatogramma relativo ad una prova di attività svolta a 275°C e 25 bar. In Figura 3.17 (a) sono rappresentati i picchi relativi ai componenti rilevati dal FID (CH_4 , CH_3OH e DME). In Figura 3.17 (b) sono, invece, rappresentati i picchi rilevati dal TCD (CO_2 , H_2 , N_2 , CO).

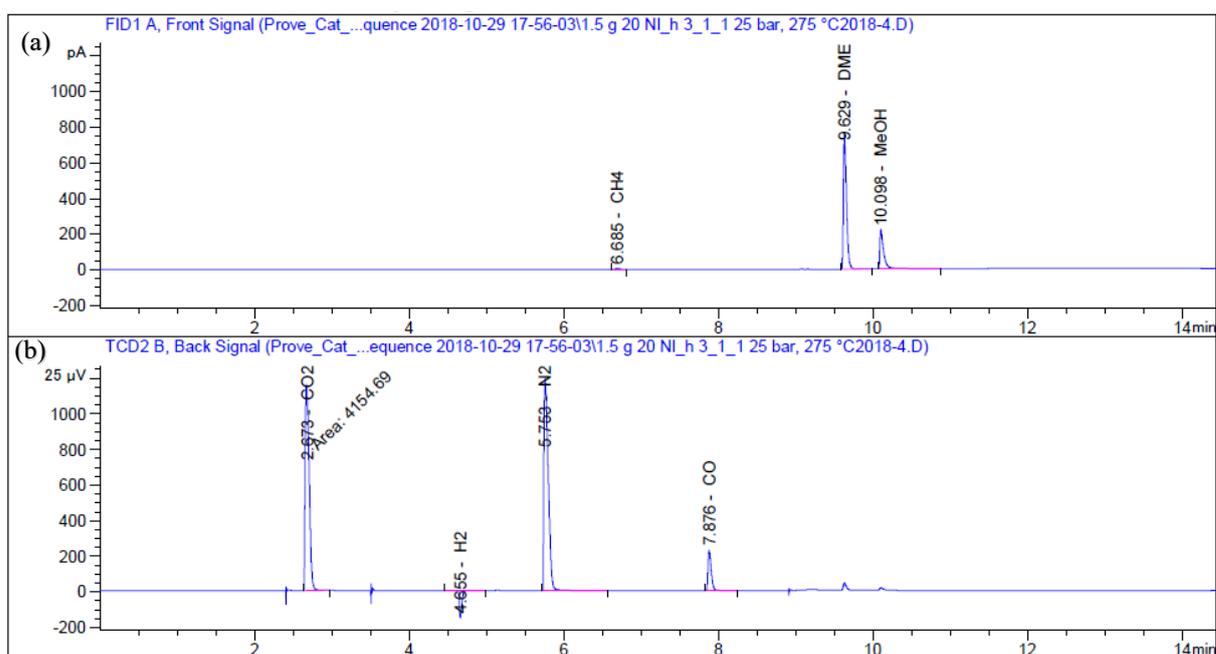


Figura 3.17 Cromatogramma relativo ad una prova di attività svolta a 275 °C, 25 bar.

Per ogni miscela reagente sono state eseguite N=4 prove. Per la miscela di prodotti, ad ogni temperatura, sono state effettuate 5 prove. L'area del picco del j-esimo componente nella miscela è stata calcolata come media delle aree dei picchi misurate in ciascuna prova:

$$\bar{A}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_{i,j} \quad (3.19)$$

$A_{i,j}$ =area picco alla i-esima prova, per il j-esimo componente

\bar{A}_j =Valore medio dell'area del picco del j-esimo componente

N=numero prove

La composizione molare y_j del j-esimo componente è valutata dalla (3.20):

$$y_j = \left[\frac{\bar{A} - q}{m} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (3.20)$$

In generale, ad ogni misura x_i effettuata è possibile associare un errore ε_{x_i} . Supponendo che gli errori siano indipendenti e casuali tra loro, si propagano alla funzione $\psi=f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ dipendente dalle misure x_i , secondo la relazione (3.21):

$$\varepsilon_\psi = \sqrt{\left(\frac{\partial \psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)}{\partial x_1} \cdot \varepsilon_{x_1} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial \psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)}{\partial x_n} \cdot \varepsilon_{x_n} \right)^2} \quad (3.21)$$

L'errore associato al calcolo della composizione molare del j-esimo componente, è data dalla relazione (3.22):

$$\varepsilon_{y,j} = \varepsilon_{A,j} \cdot \left[\frac{\bar{A}_j - q}{m} \right]^{\frac{1}{a}} \cdot \frac{1}{a(\bar{A}_j - q)} \quad (3.22)$$

dove

m, a, q = coefficienti derivanti dalle curve di calibrazione

$\varepsilon_{A,j}$ = deviazione standard di A.

Nello specifico, si calcola la deviazione standard corretta in quanto la deviazione standard calcolata nel modo usale, in caso di bassi valori di N, sottostimerebbe le incertezze:

$$\varepsilon_{A,j} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (A_{i,j} - \bar{A}_j)^2}{N-1}} \quad (3.23)$$

In tabella 3.2 sono riportati i parametri m, a e q, per ciascun componente la miscela.

Tabella 3.2 Parametri della legge di potenza utilizzati per convertire l'area del picco in concentrazione del componente

Parametri Calibrazione GC								
		H ₂	CO ₂	N ₂	CO	CH ₄	CH ₃ OH	DME
Coefficiente	m	3,126	274,42	233,37	226,85	4217,3	2830,4	5303,2
Esponente	a	1,166	0,990	0,989	1,000	0,992	1,000	1,000
Intercetta	q	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Calcolo delle composizioni dei componenti N₂, CH₄, CH₃OH, DME, CO

Le composizioni molari di N₂, CH₄, CH₃OH, DME, CO sono calcolate tramite la relazione (3.20) e l'errore associato al calcolo di ciascuna composizione è valutato tramite la (3.22):

Calcolo della composizione dei componenti H₂O e H₂

Secondo la stechiometria delle reazioni (3.24), (3.25), (3.26), (3.27) la frazione molare di acqua formata nel reattore è data dalla (3.28):



$$y_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot y_{\text{CO}} + 1 \cdot y_{\text{CH}_3\text{OH}} + 2 \cdot y_{\text{CH}_4} + 3 \cdot y_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} \quad (3.28)$$

L'errore associato alla misura della y_{H_2O} è calcolato tramite la (3.29):

$$\varepsilon_{y_{H_2O}} = \sqrt{\left(\varepsilon_{y_{CO}}\right)^2 + \left(\varepsilon_{y_{CH_3OH}}\right)^2 + \left(2\varepsilon_{y_{CH_4}}\right)^2 + \left(3\varepsilon_{y_{CH_3OCH_3}}\right)^2} \quad (3.29)$$

La frazione molare di idrogeno è valutata come complemento ad uno rispetto alla somma delle altre composizioni:

$$y_{H_2} = 1 - \left[y_{CO} + y_{CH_3OH} + y_{CH_3OCH_3} + y_{CO_2} + y_{N_2} + y_{CH_4} \right] \quad (3.30)$$

L'errore associato alla misura della frazione molare di idrogeno y_{H_2} è calcolato tramite la (3.31):

$$\varepsilon_{y_{H_2}} = \sqrt{\left[-\varepsilon_{y_{H_2}}\right]^2 + \left[-\varepsilon_{y_{CH_3OH}}\right]^2 + \left[-\varepsilon_{y_{CH_3OCH_3}}\right]^2 + \left[-\varepsilon_{y_{CH_4}}\right]^2 + \left[-\varepsilon_{y_{N_2}}\right]^2 + \left[-\varepsilon_{y_{H_2O}}\right]^2 + \left[-\varepsilon_{y_{CO_2}}\right]^2} \quad (3.31)$$

Calcolo delle portate molari dei componenti in ingresso

La miscela in ingresso può essere trattata come un gas ideale. La portata molare del j-esimo componente in ingresso al reattore $\dot{n}_{j,F}$ è valutata tramite la (3.32)

$$\dot{n}_{j,F} = \dot{n}_F \cdot y_{j,F} \quad (3.32)$$

dove

\dot{n}_F = Portata molare totale della miscela reagente

Calcolo portate molari dei prodotti di reazione

L'azoto viene alimentato insieme agli altri reagenti perché dalla sua portata è possibile risalire alla portata molare totale dei prodotti di reazione \dot{n}_p tramite la (3.34). Infatti essendo un componente inerte vale la (3.33):

$$\dot{n}_{N_2,F} = \dot{n}_{N_2,p} = \dot{n}_{N_2} \quad (3.33)$$

dove

$\dot{n}_{N_2,p}$ = Portata molare di azoto nella miscela dei prodotti

$\dot{n}_{N_2,F}$ = Portata molare di azoto nella miscela dei reagenti

$$\dot{n}_p = \frac{\dot{n}_{N_2,p}}{y_{N_2,p}} \quad (3.34)$$

La portata molare del j-esimo componente in uscita dal reattore è quindi data dalla (3.35):

$$\dot{n}_{j,p} = \dot{n}_p \cdot y_{j,p} \quad (3.35)$$

L'errore associato ad $\dot{n}_{j,p}$ è calcolato tramite la (3.36):

$$\varepsilon_{\dot{n}_{j,p}} = \sqrt{\left(y_{j,p} \varepsilon_{\dot{V}_p}\right)^2 + \left(\dot{V}_p \varepsilon_{y_{j,p}}\right)^2} \quad (3.36)$$

Bilancio atomico dei componenti

La portata atomica del k-esimo atomo nel j-esimo componente è calcolata tramite la (3.37), mentre la portata molare totale del k-esimo atomo è data dalla (3.38):

$$\dot{N}_{k,j} = \dot{n}_j \cdot N_A \cdot n_{k,j} \quad (3.37)$$

$$\dot{n}_k = \sum_j \dot{n}_j \cdot n_{k,j} \quad (3.38)$$

dove:

$n_{k,j}$ =numero di atomi nella singola molecola del j-esimo componente

\dot{n}_j =portata molare del componente j-esimo

N_A = numero di Avogadro

L'errore associato alla portata molare totale del k-esimo atomo è dato dalla (3.39):

$$\varepsilon_{\dot{n}_k} = \sqrt{\left[\sum_j n_{k,j} \cdot \varepsilon_{\dot{n}_j}\right]^2} \quad (3.39)$$

Calcolo conversione CO₂, selettività j-esimo prodotto e resa j-esimo prodotto

I calcoli della conversione di CO₂, della selettività e della resa del j-esimo prodotto sono stati eseguiti tramite due diversi metodi.

Metodo 1

La conversione della CO₂ è calcolata tramite la (3.40), la selettività del j-esimo prodotto di reazione tramite la (3.41).

$$\zeta_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,F} - \dot{n}_{CO_2,P}}{\dot{n}_{CO_2,F}} \quad (3.40)$$

$$\sigma_{j,p} = \frac{v_{CO_2,j}}{v_{j,j}} \cdot \frac{\dot{n}_{j,p}}{(\dot{n}_{CO_2,F} - \dot{n}_{CO_2,p})} \quad (3.41)$$

Gli errori associati alla conversione della CO₂, e alla selettività del j-esimo prodotto sono state valutate rispettivamente tramite la (3.42) e la (3.43):

$$\varepsilon_{\zeta_{CO_2}} = \sqrt{\left[\frac{-\varepsilon_{\dot{n}_{CO_2,P}}}{\dot{n}_{CO_2,F}}\right]^2 + \left[\frac{\varepsilon_{\dot{n}_{CO_2,F}} \cdot \dot{n}_{CO_2,P}}{(\dot{n}_{CO_2,F})^2}\right]^2} \quad (3.42)$$

$$\varepsilon_{\sigma_j} = \sqrt{\left[\frac{v_{CO_2,j}}{v_{j,j}} \frac{\varepsilon_{\dot{n}_{j,P}}}{(\dot{n}_{CO_2,F} - \dot{n}_{CO_2,P})} \right]^2 + \left[\frac{v_{CO_2,j}}{v_{j,j}} \frac{(-\varepsilon_{\dot{n}_{CO_2,F}} \dot{n}_{j,P})}{[\dot{n}_{CO_2,F} - \dot{n}_{CO_2,P}]^2} \right]^2 + \left[\frac{v_{CO_2,j}}{v_{j,j}} \frac{\varepsilon_{\dot{n}_{CO_2,P}} \dot{n}_{j,P}}{[\dot{n}_{CO_2,F} - \dot{n}_{CO_2,P}]^2} \right]^2} \quad (3.43)$$

$\dot{n}_{j,P}$ = Portata molare del j-esimo prodotto

$\dot{n}_{CO_2,F}$ = Portata molare di CO₂ nella miscela reagente

$\dot{n}_{CO_2,P}$ = Portata molare di CO₂ nei prodotti di reazione

$\varepsilon_{\dot{n}_{j,P}}$ = Errore associato alla portata molare del j-esimo prodotto

$v_{CO_2,j}$ = coefficiente stechiometrico della CO₂ nella reazione che porta alla formazione del j-esimo prodotto

$v_{j,j}$ = Coefficiente stechiometrico del j-esimo componente nella reazione j-esima che lo produce

$\varepsilon_{\dot{n}_{CO_2,P}}$ = errore associato alla portata molare di CO₂ nei prodotti di reazione

$\varepsilon_{\dot{n}_{CO_2,F}}$ = errore associato alla portata molare di CO₂ nella miscela reagente

Metodo 2

La conversione della CO₂ è calcolata tramite la (3.44), la selettività del j-esimo prodotto è valutata tramite la (3.45):

$$\zeta_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CH_4,P} + \dot{n}_{CH_3OH,P} + 2\dot{n}_{DME,P} + \dot{n}_{CO,P}}{\dot{n}_{CO_2,F}} \quad (3.44)$$

$$\sigma_j = \frac{v_{CO_2,j}}{v_{j,j}} \cdot \frac{\dot{n}_{j,P}}{\dot{n}_{CH_3OH,P} + \dot{n}_{CO,P} + \dot{n}_{CH_4,P} + 2\dot{n}_{DME,P}} \quad (3.45)$$

dove:

$\dot{n}_{CO,P}$ = Portata molare di CO nei prodotti di reazione

$\dot{n}_{CH_3OH,P}$ = Portata molare di CH₃OH nei prodotti di reazione

$\dot{n}_{CH_4,P}$ = Portata molare di CH₄ nei prodotti di reazione

$\dot{n}_{DME,P}$ = Portata molare di DME nei prodotti di reazione

Gli errori associati alla conversione di CO₂ e alla selettività del j-esimo prodotto sono valutati rispettivamente dalla (3.46) e (3.47):

$$\varepsilon_{\zeta_{CO_2}} = \sqrt{\left[\frac{-\varepsilon_{\dot{n}_{CO_2,F}} (\dot{n}_{CH_3OH,p} + \dot{n}_{CO,p} + \dot{n}_{CH_4,p} + 2\dot{n}_{DME,p})}{\dot{n}_{CO_2,F}^2} \right]^2 + \frac{\varepsilon_{\dot{n}_{CH_3OH,p}}^2 + \varepsilon_{\dot{n}_{CH_4,p}}^2 + 4\varepsilon_{\dot{n}_{DME,p}}^2 + \varepsilon_{\dot{n}_{CO,p}}^2}{\dot{n}_{CO_2,F}^2}} \quad (3.46)$$

$$\varepsilon_{\sigma_j} = \sqrt{\left[\frac{\varepsilon_{\dot{n}_{j,P} \cdot \nu_{CO_2,j}}}{\nu_{j,j} (\dot{n}_{CH_3OH} + \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CH_4} + 2\dot{n}_{DME,p})} \right]^2 + \left[\varepsilon_{\dot{n}_{CH_3OH}}^2 + \varepsilon_{\dot{n}_{CO}}^2 + \varepsilon_{\dot{n}_{CH_4}}^2 + 4\varepsilon_{\dot{n}_{DME,p}}^2 \right] \left[\frac{\dot{n}_{j \cdot \nu_{CO_2,j}}}{\nu_{j,j} [\dot{n}_{CH_3OH} + \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CH_4} + 2\dot{n}_{DME,p}]^2} \right]^2} \quad (3.47)$$

Infine la resa del j-esimo componente è valutata tramite la (3.48), sia per il metodo 1 che per il metodo 2.

$$\eta_j = \sigma_j \cdot \zeta_{CO_2} \quad (3.48)$$

dove:

σ_j = Selettività del j-esimo prodotto

ζ_{CO_2} = Conversione della CO_2

L'errore associato alla resa del j-esimo prodotto è calcolato tramite la (3.49):

$$\varepsilon_{\eta_j} = \sqrt{\left[\varepsilon_{\sigma_j} * \zeta_{CO_2} \right]^2 + \left[\varepsilon_{\zeta_{CO_2}} * \sigma_j \right]^2} \quad (3.49)$$

4 Risultati

In questo capitolo sono riportati e commentati i risultati ottenuti dalla attività sperimentale. Il paragrafo 4.1 contiene i risultati delle prove di caratterizzazione. Nel paragrafo 4.2 sono presentati e discussi i grafici ottenuti dai dati sperimentali raccolti durante le prove di attività e di durata.

4.1 Risultati Caratterizzazioni

In questo paragrafo si riportano i risultati ottenuti dalle analisi qualitative e quantitative delle prove di caratterizzazione. Nello specifico, saranno presentati e commentati i risultati ottenuti dalle prove di fisisorbimento di azoto sulla superficie dei catalizzatori, delle prove XRD, dell'analisi H₂-TPR, dell'NH₃ pulse chemisorption, di NH₃-TPD, delle indagini FE-SEM e EDS, e delle analisi XRD. È doveroso annotare che non sono state svolte prove XPS sul MIX-CZZ/FER 1:2 e prove di NH₃ pulse chemisorption e NH₃ TPD sul campione "fresco" dello stesso catalizzatore. Inoltre, nell'analisi XPS mancano i risultati del campione cc-CZA/FER 2:1. Nel primo caso, la disponibilità del catalizzatore a disposizione era insufficiente mentre nel secondo caso si sono riscontrati problemi tecnici durante l'esecuzione della prova.

4.1.1 Area superficiale specifica e Porosimetria

Nella tabella 4.1 sono riportate l'area superficiale specifica (S) (calcolata secondo il metodo Langmuir), il volume specifico dei pori (Vp), l'area specifica dei micropori (Smp), e il volume specifico dei micropori (Vmp) ottenuti tramite le misure di fisisorbimento di azoto sulla superficie del catalizzatore. La ferrierite commerciale è caratterizzata da una elevata superficie specifica (456,8 m²/g_{cat}) e, dal confronto tra il volume dei pori e quello dei micropori, emerge il suo carattere microporoso. Ciò è confermato dalla distribuzione porosimetrica riportata in figura 4.1:

Tabella 4.1 Area superficiale specifica totale (S), volume dei pori (Vp), Area superficiale specifica dei micropori (Smp), volume specifico dei micropori (Vmp), dei catalizzatori freschi e di quelli esausti

Catalizzatore	Stato catalizzatore	S [m ² /g _{cat}]	Vp [cm ³ _{STP} /g _{cat}]	Smp [m ² /g _{cat}]	Vmp [cm ³ _{STP} /g _{cat}]
c-CZA	Fresco	145,5 ± 5,9	0,163 ± 0,008	70,4 ± 5,9	0,0030 ± 0,0002
	Esausto	73,3 ± 2,3	0,135 ± 0,007	35,5 ± 2,3	0,0029 ± 0,0002
c-FER	Fresco	456,8 ± 09	0,084 ± 0,004	414,6 ± 2,5	0,140 ± 0,001
	Esausto	-	-	-	-
c-CZA/FER 1:2	Fresco	383,6 ± 23	0,145 ± 0,007	318,2 ± 2,7	0,1005 ± 0,0006
	Esausto	353,0 ± 1,4	0,088 ± 0,004	305,1 ± 2,3	0,0999 ± 0,0007
cc-CZA/FER 2:1	Fresco	241,8 ± 6,4	0,184 ± 0,009	162,1 ± 6,4	0,0390 ± 0,0002
	Esausto	181,4 ± 2,2	0,185 ± 0,009	132,1 ± 2,2	0,0374 ± 0,0001
OX-CZZ/FER 1:2	Fresco	311,1 ± 2,0	0,217 ± 0,011	253,4 ± 2,5	0,0758 ± 0,0006
	Esausto	218,5 ± 1,5	0,170 ± 0,009	173,7 ± 1,9	0,0535 ± 0,0005
OX-CZZ/FER 2:1	Fresco	211,7 ± 4,6	0,207 ± 0,010	148,8 ± 4,6	0,0374 ± 0,0001
	Esausto	145,8 ± 3,2	0,196 ± 0,010	94,4 ± 3,2	0,0210 ± 0,0002
WI-CZZ/FER 1:2	Fresco	233,7 ± 0,9	0,115 ± 0,006	204,3 ± 1,7	0,0661 ± 0,0006
	Esausto	228,1 ± 1,1	0,117 ± 0,006	193,7 ± 2,0	0,0622 ± 0,0007
MIX-CZZ/FER 1:2	Fresco	337,0 ± 1,7	0,145 ± 0,007	288,2 ± 2,1	0,0935 ± 0,0005
	Esausto	264,1 ± 0,7	0,106 ± 0,005	228,1 ± 1,6	0,0729 ± 0,0006

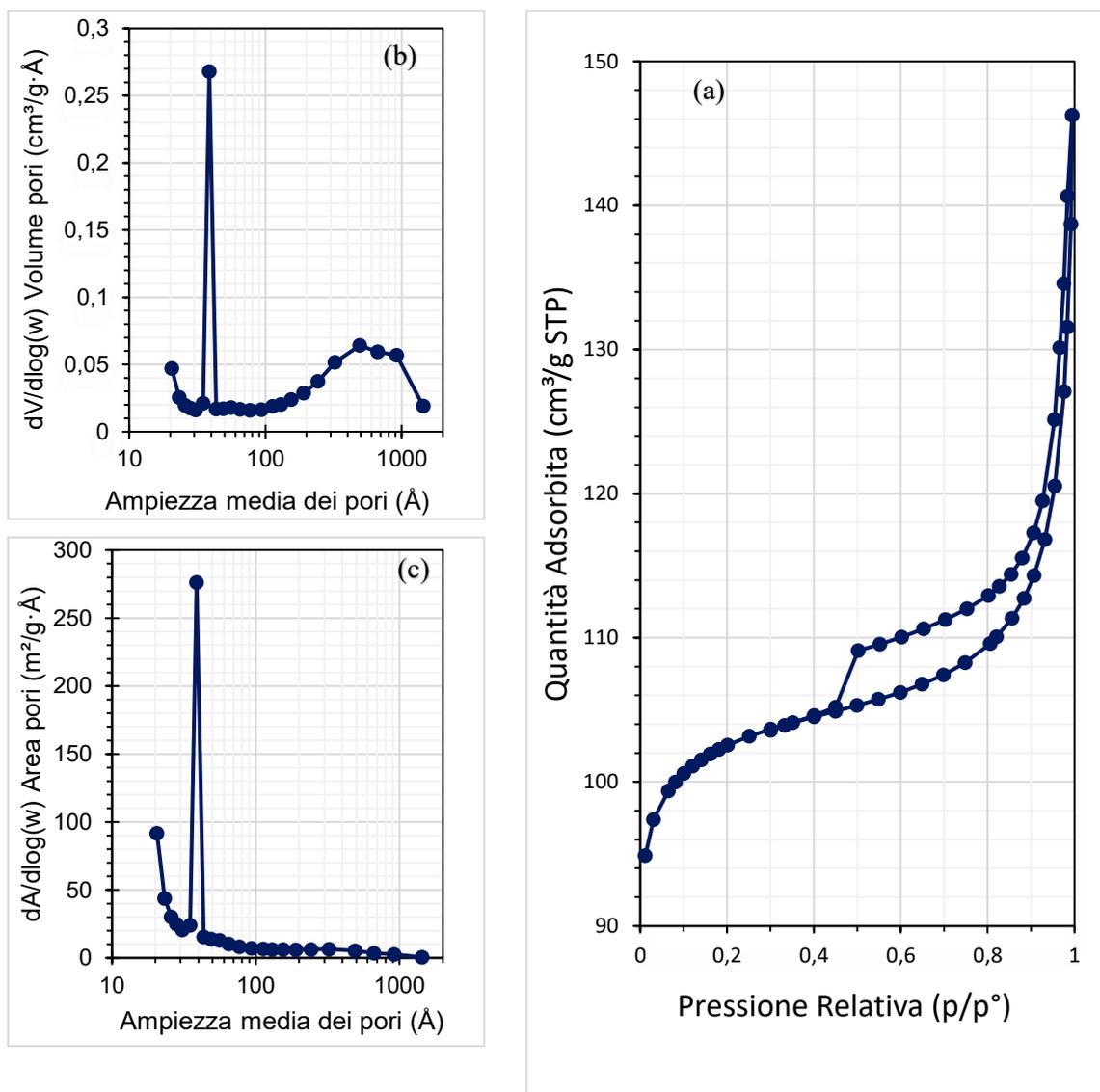


Figura 4.1 Isotherma di Adsorbimento (a), distribuzione del volume specifico dei pori (b), distribuzione dell'area specifica dei pori (c), della c-FER

Il confronto tra le aree superficiali specifiche del c-CZA, del cc-CZA/FER 1:2 e del cc-CZA/FER 2:1, mette in luce l'effetto dell'elevata microporosità della ferrierite che, quando abbinata al c-CZA ne aumenta considerevolmente sia l'area superficiale totale e microporosa che il volume dei micropori (vedi anche Figura 4.2). Ciò è ulteriormente confermato da un diretto confronto tra i due catalizzatori bifunzionali: a fronte di un maggior contenuto di ferrierite, il cc-CZA/FER1:2 risulta avere una superiore microporosità e una maggiore area superficiale. In entrambi i catalizzatori, quello esausto mostra un'area specifica inferiore rispetto a quello fresco. Questa riduzione è da attribuire esclusivamente ad una modifica strutturale del c-CZA, in quanto la superficie microporosa e il volume dei micropori, legati alla struttura ferrieritica, non mostrano variazioni significative. Ciò è indice del fatto che le condizioni operative nel reattore stressano il c-CZA mentre non influenzano la ferrierite che è stata calcinata a 500 °C. Tra tutti i catalizzatori in esame, il

c-CZA presenta la più bassa area superficiale ($145,5 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$) che si dimezza quando è allo stato esausto. Inoltre, come riportato nella Figura 4.2, il c-CZA esibisce una struttura prevalentemente mesoporosa. Ciò trova conferma confrontando il basso volume dei micropori ($0,0030 \text{ cm}^3_{\text{STP}}/\text{g}_{\text{cat}}$) rispetto a quello dei pori ($0,163 \text{ cm}^3_{\text{STP}}/\text{g}_{\text{cat}}$)

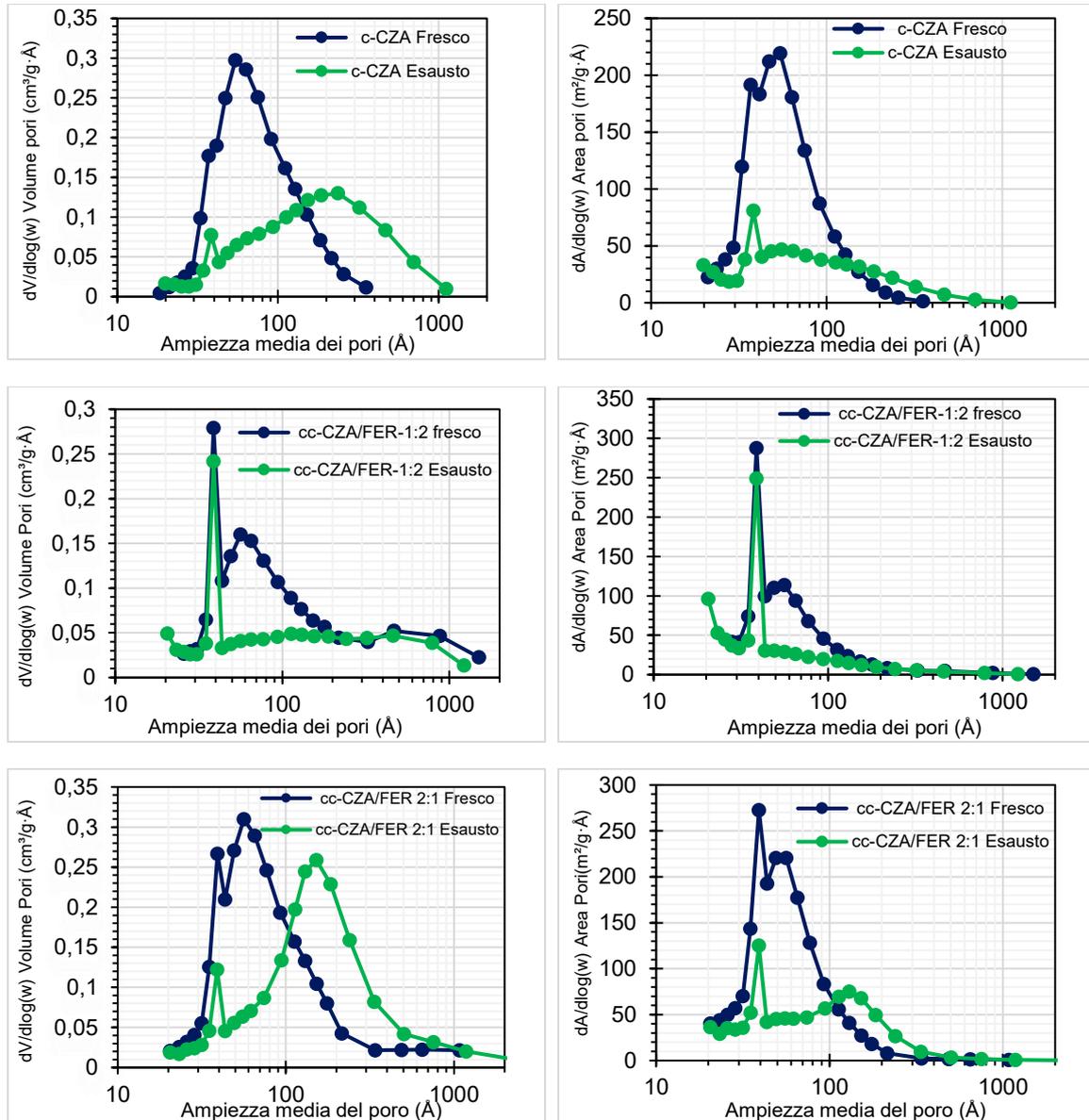


Figura 4.2 Confronto tra le distribuzioni porosimetriche dei catalizzatori, c-CZA, cc-CZA/FER 1:2, cc-CZA/FER 2:1

Da un confronto tra i due catalizzatori sintetizzati tramite gel-oxalate co-precipitation, quello a maggior carico di ferrierite, cioè l'OX-CZZ/FER 1:2, mostra una maggiore area superficiale e una maggiore microporosità. L'influenza del metodo di preparazione è evidente confrontando i catalizzatori di tipo CZZ-FER. La minore area superficiale e porosità degli OX-CZZ/FER e del WI-CZZ/FER 1:2 rispetto a quelle del MIX-CZZ/FER 1:2, è dovuta, con molta probabilità, all'effetto del carico dei precursori degli ossidi metallici sulla ferrierite nuda durante la sintesi.

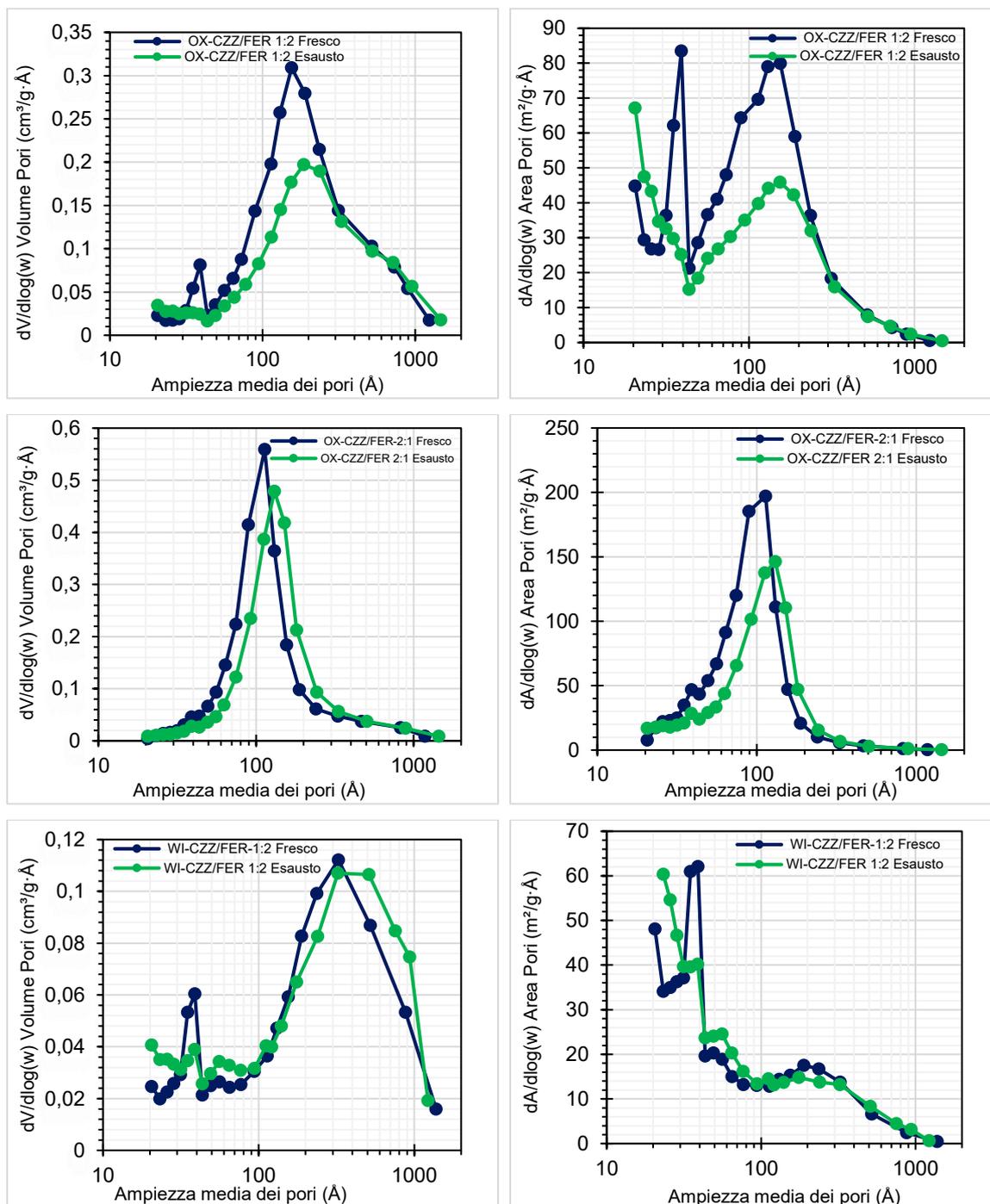


Figura 4.3 Confronto tra le distribuzioni porosimetriche dei catalizzatori OX-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 2:1, e WI-CZZ/FER 1:2

In tutti i catalizzatori CZZ/FER, salvo che nel WI-CZZ/FER 1:2, il passaggio dallo stato fresco a quello esausto, comporta una diminuzione sia della microporosità che della mesoporosità. I catalizzatori CZA/FER, hanno una maggiore area superficiale e microporosità rispetto a quelli CZZ/FER che, ad eccezione del WI-CZZ/FER1:2, manifestano una più spiccata mesoporosità, come si può vedere dai valore di V_p .

4.1.2 Risultati XRD

In Figura 4.4 sono riportati i diffrattogrammi dei campioni freschi. Dal diffrattogramma relativo della ferrierite pura (c-FER) è possibile individuare una serie di picchi intensi e stretti tra 7° e 30° . Questi picchi si manifestano anche per tutti gli altri campioni analizzati (ad eccezione del CZA puro ovviamente) e stanno ad indicare la conservazione della struttura ferrieritica durante la sintesi dei catalizzatori. Analizzando i diffrattogrammi relativi ai catalizzatori di tipo CZA, è possibile individuare due piccoli picchi relativi alla struttura della malachite rispettivamente a $17,4^\circ$ e $24,2^\circ$ (PDF 00-001-0959, PDF 00-010-0399), che possono essere attribuiti ad un residuo di sintesi che non si è decomposto durante la calcinazione dei campioni. Tra 30° e 40° si registra la presenza di 3 picchi spancati sotto i quali si nascono almeno sette deboli picchi convoluti; nello specifico, a $32,5^\circ$, $35,15^\circ$, $38,7^\circ$, $38,9^\circ$, si hanno picchi indotti dalla riflessione dei piani della fase monoclina dell'ossido di rame (PDF 00-045-0937) invece a $31,8^\circ$, $34,4^\circ$ e $36,3^\circ$ si hanno picchi relativi alla fase esagonale dell'ossido di zinco (PDF 00-036-1451). Come confermato anche dalle immagini FE-SEM, nei diffrattogrammi dei catalizzatori di tipo c-CZA è possibile individuare un picco a $26,4^\circ$ relativo alla struttura della grafite (PDF 00-041-1487). I diffrattogrammi dei catalizzatori di tipo CZZ/FER riportano picchi di CuO e di ZnO ma non mostrano traccia dell'ossido di zirconio. Ciò è attribuibile al fatto che, essendo ZrO_2 presente in minor quantità rispetto alle altre fasi, il suo segnale è coperto da quello degli altri componenti.

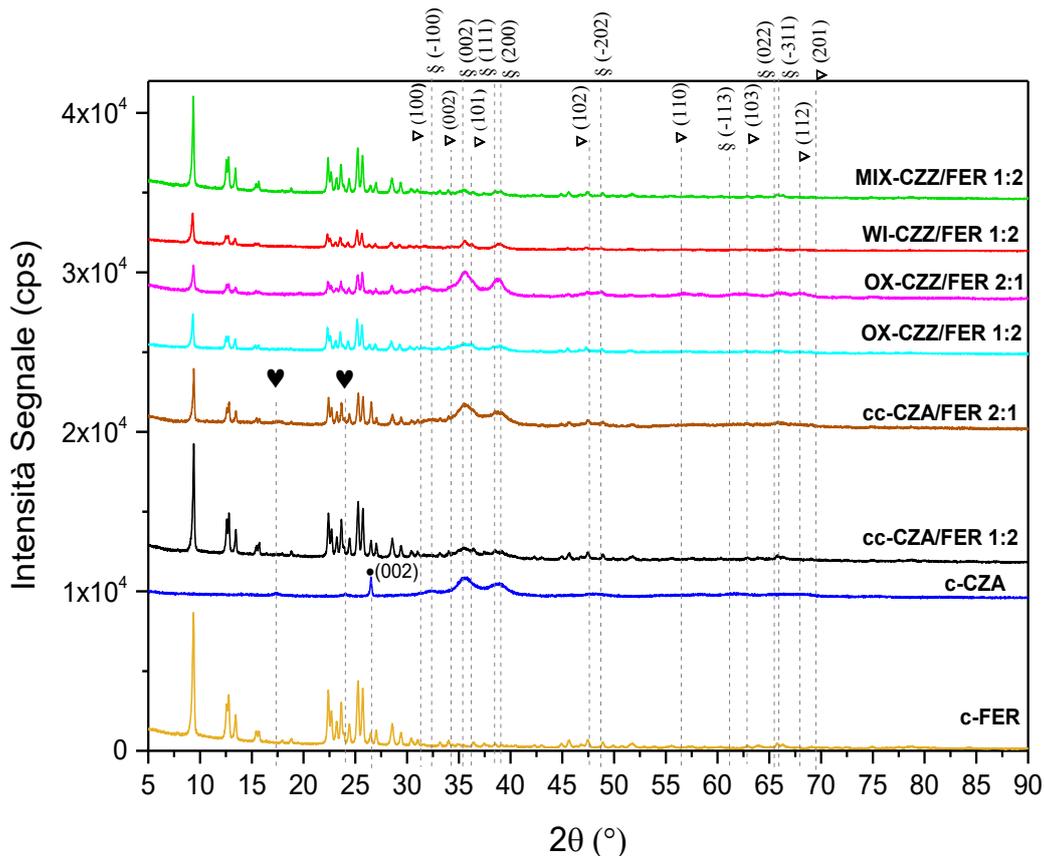


Figura 4.4 Diffrattogrammi dei campioni freschi. Le diverse fasi sono indicate con la seguente simbologia: § CuO, Δ ZnO, ♥ Malachite, ● Grafite

In Figura 4.5 sono riportati i diffrattogrammi relativi ai campioni allo stato esausto in cui la fase del rame metallico è individuata da tre picchi netti di rame metallico a $43,3^\circ$, $50,4^\circ$ e

74,1° (PDF 00-004-0836). Tuttavia, nei diffrattogrammi del c-CZA e in quello dei due catalizzatori ibridi cc-CZA/FER, sono ancora presenti i picchi relativi all'ossido di rame che evidenziano una non totale riduzione, o una possibile riossidazione del rame metallico a contatto con l'atmosfera. Sui diffrattogrammi dei catalizzatori esausti è possibile notare la presenza dei picchi relativi alla fase esagonale dell'ossido di zinco che indicano la mancata riduzione del ZnO a causa della sua elevata temperatura di riduzione (superiore a 600°C).

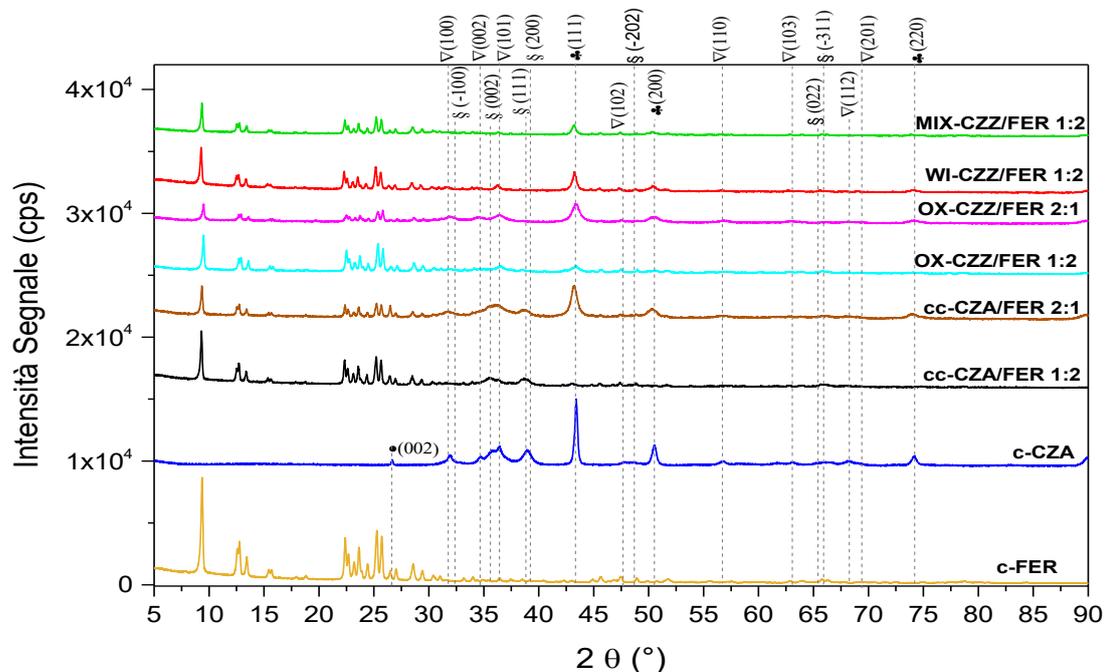


Figura 4.5 Diffrattogrammi dei campioni esausti. Le diverse fasi sono indicate con la seguente simbologia: ∇ CuO, Δ ZnO, ● Grafite, ♣ Cu

Nella tabella 4.2 sono riportate le dimensioni medie dei cristalli di CuO, di Cu e dell'ossido di zinco, calcolate tramite la relazione di Debye-Scherrer. Tra tutti i catalizzatori freschi di tipo CZZ-FER, a parità del rapporto tra CZZ e c-FER, l'OX-CZZ/FER 1:2 mostra i cristalli di CuO con minori dimensioni (5 nm); Ciò è, probabilmente, dovuto al metodo di sintesi anche se, aumentando il carico di CZZ rispetto a quella della ferrierite, la dimensione dei cristalli passa da 5 nm (nell'OX-CZZ/FER 1:2) ad 8 nm (nell'OX-CZZ/FER 2:1). Le dimensioni dei cluster di Cu metallico presenti nei campioni esausti risultano essere maggiori di quelle del CuO nei catalizzatori freschi. Tale fenomeno è più evidente nel campione di c-CZA che allo stato esausto arriva ad avere cluster di Cu metallico di dimensione media pari a 34 nm, rispetto a quelle degli ossidi di CuO (5,2 nm) che ha prima di essere ridotto. Nei CZZ/FER, la maggior differenza tra la dimensione di Cu metallico (nell'esausto) e quella del CuO (nel fresco) si riscontra nel MIX-CZZ/FER 1:2. Il passaggio dei catalizzatori bifunzionali dallo stato "fresco" a quello "esausto" non comporta significative variazioni della dimensione della fase ZnO. Non si può dire la stessa cosa per il c-CZA in cui la dimensione media dei cristalli di ZnO varia da circa 3,3 nm a 18,6 nm. Ciò potrebbe indicare una maggiore tendenza del c-CZA alla sinterizzazione, dovuta al fatto che, rispetto ai catalizzatori bifunzionali, sia maggiormente sensibile agli stress termici nel reattore durante le prove di attività.

Tabella 4.2 Dimensione media dei cristalli di CuO, di Cu e di ZnO

Catalizzatore	Stato catalizzatore	d_{CuO} [nm]	d_{Cu} [nm]	d_{ZnO} [nm]
c-CZA	Fresco	$5,2 \pm 0,7$	-	$3,3 \pm 0,2$
	Esausto	-	$34,1 \pm 8,8$	$18,64 \pm 2,8$
cc-CZA/FER 1:2	Fresco	$6,0 \pm 0,5$	-	$6,6 \pm 2,0$
	Esausto	-	$16,1 \pm 2,1$	$6,5 \pm 0,7$
cc-CZA/FER 2:1	Fresco	$5,7 \pm 0,9$	-	$4,5 \pm 0,3$
	Esausto	-	$12,2 \pm 2,6$	$7,8 \pm 0,7$
OX-CZZ/FER 1:2	Fresco	$5,0 \pm 0,2$	-	$5,6 \pm 0,3$
	Esausto	-	$12,5 \pm 2,9$	$8,0 \pm 1,1$
OX-CZZ/FER 2:1	Fresco	$8,0 \pm 1,1$	-	$5,6 \pm 0,8$
	Esausto	-	$9,5 \pm 1,9$	$6,7 \pm 1,7$
WI-CZZ/FER 1:2	Fresco	$8,5 \pm 2,1$	-	$10,5 \pm 4,2$
	Esausto	-	$18,3 \pm 5,8$	$11,8 \pm 4,2$
MIX-CZZ/FER 1:2	Fresco	$8,4 \pm 0,4$	-	$6,2 \pm 0,3$
	Esausto	-	$23,3 \pm 1,7$	$8,5 \pm 1,8$

4.1.3 Risultati H₂-TPR

La riducibilità dei sette catalizzatori in esame è stata indagata tramite H₂-TPR. In Figura 4.6 sono riportati i picchi caratteristici di riducibilità per ciascun campione analizzato.

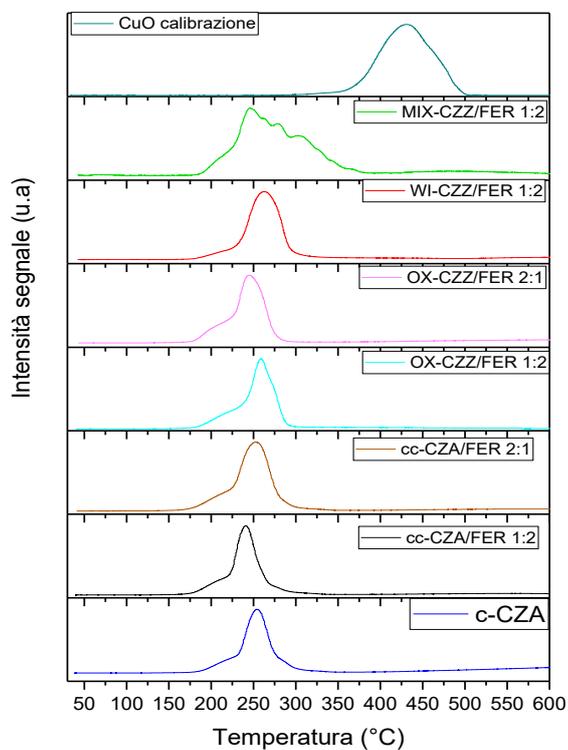


Figura 4.6 Picchi caratteristici di riduzione dei campioni analizzati

Ciascuno dei sette catalizzatori mostra un picco caratteristico di riduzione (centrato nel range di temperatura compreso tra 242°C e 264 °C) a temperature ben al di sotto di quella del CuO standard di bulk ($T_r > 400^\circ\text{C}$). Secondo la reazione (4.1), valori del rapporto molare $\text{H}_2/\text{Cu} > 1$ suggeriscono una completa riduzione del Cu^{2+} a Cu^0 e, in prima analisi, si potrebbe pensare anche ad una parziale riduzione dell'ossido di zinco [40].



Tuttavia, sia i risultati XRD che quelli XPS non mostrano riduzione dell'ossido di zinco nei catalizzatori esausti. È possibile dare una spiegazione a questo fenomeno considerando che a temperature inferiori ai 600 °C, l'idrogeno adsorbito sulla superficie del cristallo di ZnO si dissocia in atomi liberi che tendono a migrare all'interno del bulk della struttura. È stato dimostrato che si possono formare fino a 10 layer di strati che contengono idrogeno interstiziale senza che l'ossido di zinco venga ridotto. Quindi lo ZnO, a $T < 600^\circ\text{C}$, può immagazzinare atomi di idrogeno e questo spiegherebbe i valori del rapporto molare tra H_2 e Cu nominali superiori all'unità nonostante l'assenza di formazione di Zn metallico.[64][65][66].

Nella tabella 4.3 è riportata l'analisi quantitativa del test H_2 -TPR sui campioni in esame. Tutti i catalizzatori, salvo il MIX-CZZ/FER 1:2, mostrano una completa riduzione del CuO. I catalizzatori bifunzionali CZA/FER, con maggior carico di CZA hanno una T di riduzione superiore. Invece nei catalizzatori preparati con il metodo gel-oxalate co-precipitation si registra una dipendenza opposta dal carico di CZZ. Considerando, inoltre, che la T di riduzione del cc-CZA/FER 1:2 e quella del c-CZA puro è la stessa, si può presumere che il rapporto tra il catalizzatore per il metanolo e la ferrierite non influenzi la riducibilità. Ci si aspetterebbe, pertanto, che tutti i catalizzatori a base di CZA abbiano la stessa temperatura di riduzione (circa 254°C). Tuttavia il cc-CZA/FER 1:2 mostra una temperatura di riduzione di 242°C, ma, probabilmente, ciò può essere associato ad un errore sulla ripetibilità della prova. La riducibilità dei campioni potrebbe essere influenzata dalla interazione tra il CuO e i promotori ossidi e questo dipende sia dal metodo di preparazione che dalla natura del promotore[40]. Da ciò si può presumere che il catalizzatore caratterizzato da più forte interazione tra ossidi metallici è il MIX-CZZ/FER 1:2 il quale si riduce meno di tutti gli altri. Considerando sia il rapporto H_2/Cu che la temperatura di riduzione, si può concludere che il catalizzatore che si riduce maggiormente è l'OX-CZZ/FER 2:1.

Tabella 4.3 Risultati analisi quantitativa della H_2 -TPR

Catalizzatore	Temperatura di riduzione [°C]	H_2 adsorbito [mmol/g _{cat}]	$\text{H}_2/\text{Cu}_{\text{nom}}$
c-CZA	254	10,65	1,33
cc-CZA/FER 1:2	242	3,44	1,29
cc-CZA/FER 2:1	254	7,00	1,32
OX-CZZ/FER 1:2	259	3,27	1,38
OX-CZZ/FER 2:1	246	6,76	1,43
WI-CZZ/FER 1:2	264	3,62	1,53
MIX-CZZ/FER 1:2	247	1,25	0,53

4.1.4 Risultati NH₃ pulse chemisorption e NH₃ TPD

Nella Tabella 4.4 è riportata un'analisi quantitativa della acidità totale e delle frazioni dei siti acidi deboli e forti di ciascun campione analizzato. Invece, in Figura 4.7 sono rappresentati i profili di desorbimento dei campioni freschi (b) e dei campioni esausti (a). Dai risultati ottenuti, il catalizzatore più acido risulta essere l'OX-CZZ/FER1:2, mentre quello meno acido è il cc-CZA/FER 2:1.

Tabella 4.4 Risultati dell'analisi quantitativa NH₃ pulse chemisorption e NH₃-TPD

Catalizzatore		Totale	1° picco		2° picco	
		NH ₃ Adsorbito [μmol/g _{cat}]	Frazione siti acidi deboli	T [°C]	Frazione siti acidi forti	T [°C]
c-CZA	fresco	-	-	-	-	-
	esausto	-	-	-	-	-
c-FER	fresco	494±49	0,80	211	0,20	473
	esausto	-	-	-	-	-
cc-CZA/FER 1:2	fresco	319±15	0,70	211	0,30	450
	esausto	384±26	0,43	214	0,57	450
cc-CZA/FER 2:1	fresco	205±15	0,49	227	0,51	389
	esausto	188±12	0,33	230	0,67	428
OX-CZZ/FER 1:2	fresco	540±37	0,35	205	0,65	473
	esausto	465±12	0,41	222	0,59	475
OX-CZZ/FER-2:1	fresco	271±15	0,42	221	0,58	424
	esausto	269±34	0,28	233	0,72	398
WI-CZZ/FER-1:2	fresco	511±24	0,35	211	0,65	425
	esausto	466±17	0,35	207	0,65	377
MIX-CZZ/FER-1:2	fresco	-	-	-	-	-
	esausto	248±25	0,64	207	0,36	377

La ferrierite è costituita per l'80% da una popolazione di siti acidi deboli. La maggior parte dei catalizzatori ha una acidità inferiore ad essa, salvo l'OX-CZZ/FER 1:2 e il WI-CZZ/FER 1:2 che risultano, sorprendentemente, essere entrambi più acidi. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che, se da un lato il carico metallico sulla ferrierite maschera, in parte, i siti acidi, dall'altro potrebbe causare la formazione di gruppi idrossilici che si comportano da siti acidi deboli. L'OX-CZZ/FER 1:2 e il WI-CZZ/FER 1:2 sono, inoltre, caratterizzati da una percentuale maggiore di siti acidi forti e, tra i catalizzatori di tipo CZZ/FER, mostrano la maggior perdita di acidità durante le prove di attività. Il cc-CZA/FER 1:2 si comporta in modo contrario in quanto la sua acidità aumenta da 319 μmol/g_{cat} a 384 μmol/g_{cat}. Il passaggio dallo stato fresco a quello esausto comporta, per la maggior parte dei catalizzatori, una diminuzione dei siti acidi deboli. Comportamento contrario si registra per l'OX-CZZ/FER 1:2. Le reazioni e gli stress termici nel reattore durante le prove di attività, pur abbassandone la acidità complessiva, non vanno ad incidere sulla frazione di siti acidi deboli del WI-CZZ/FER 1:2 che si conserva al 35 %. Da un confronto tra i due catalizzatori ibridi di tipo CZA/FER, si registra che sia il cc-CZA/FER 1:2 fresco, sia quello esausto hanno maggior numero di siti acidi rispetto al cc-CZA/FER 2:1, coerentemente con i rapporti tra CZA e ferrierite. Per i catalizzatori di tipo CZZ/FER, non si nota una grande influenza del metodo di preparazione ma è evidente l'effetto del rapporto tra il CZZ e la

FER. Infatti l'OX -CZZ/FER 1:2 e il WI-CZZ/FER 1:2 risultano essere molto più acidi del OX -CZZ/FER 2:1

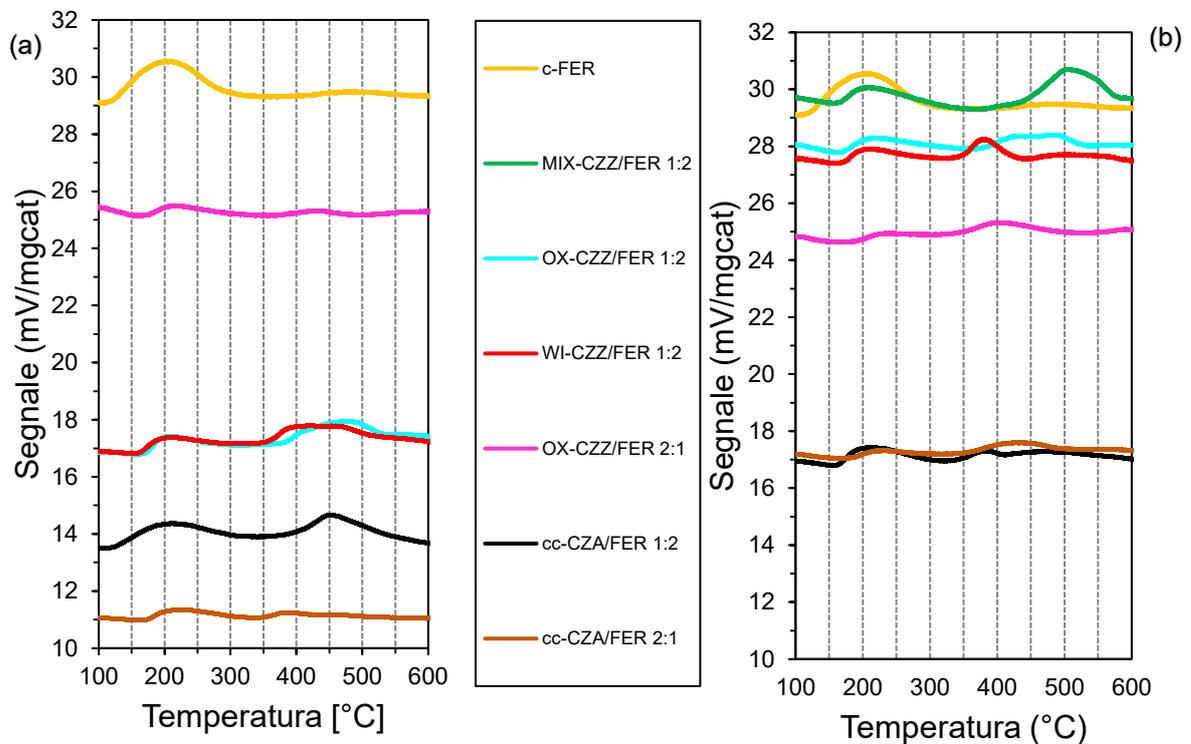


Figura 4.7 Profili di desorbimento dei campioni freschi (a) e dei campioni esausti (b)

4.1.5 Risultati FESEM-EDS.

Nel seguente sotto paragrafo sono riportati i risultati delle analisi FESEM ed EDS eseguite sui catalizzatori al fine di valutarne la morfologia. Nella Figura 4.8 è riportato un confronto tra i catalizzatori di tipo CZZ/FER. Nella colonna di sinistra sono riportati i catalizzatori freschi e in quella di destra quelli esausti. In tutti i catalizzatori freschi è possibile notare una buona distribuzione delle particelle metalliche sulla fase solido acida; ciò significa che la fase attiva è ben dispersa e questo è dovuto, probabilmente, ad una buona sinergia tra le particelle di rame e di zinco. Dalle immagini ottenute, non si riesce ad osservare una variazione evidente della struttura della fase attiva dal passaggio dai campioni freschi a quelli esausti. Sembra, infatti, che non ci siano importanti variazioni della dimensione della fase metalliche. La mancanza di una evidente sinterizzazione della fase attiva indica, quindi, che i catalizzatori non subiscono particolarmente gli stress termici delle condizioni di reazione.

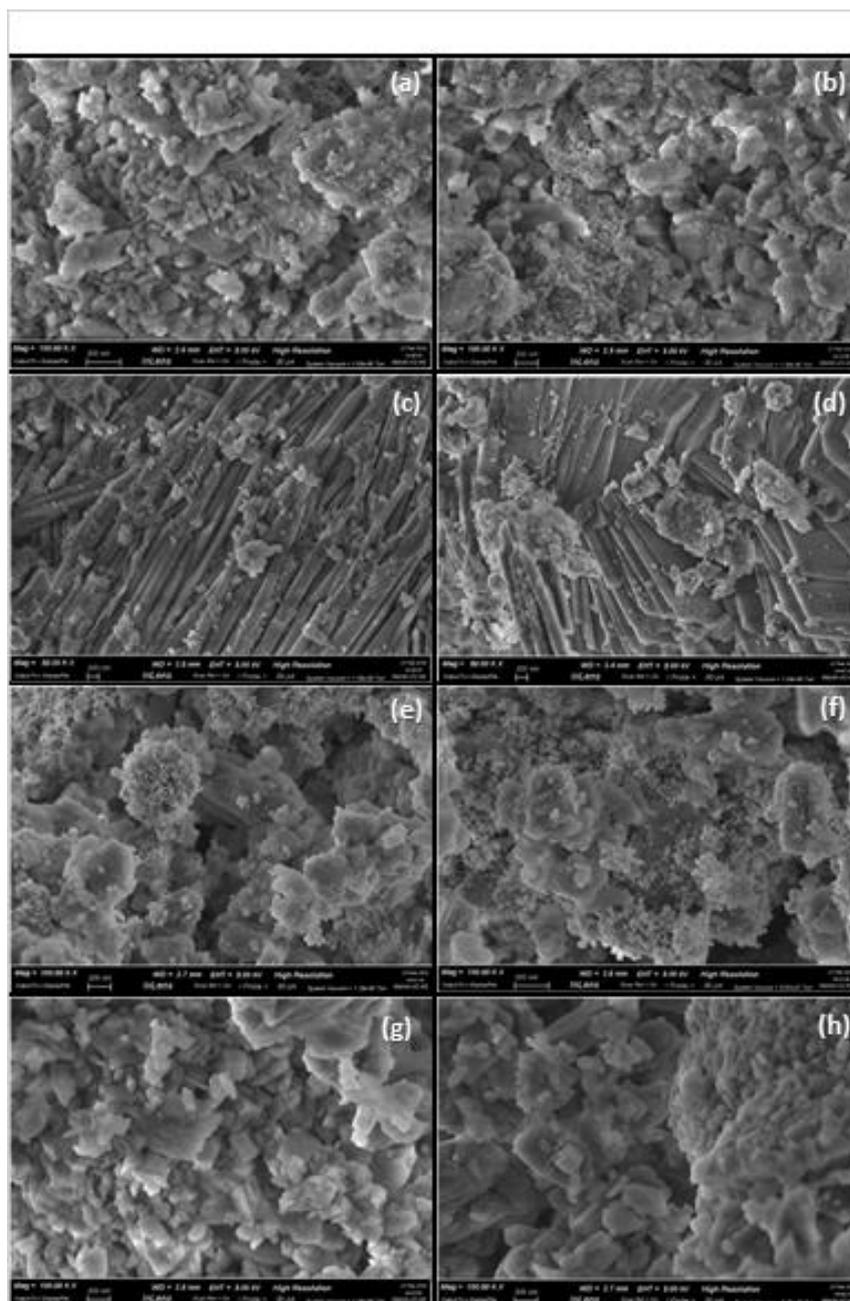


Figura 4.8 Immagini FESEM dei catalizzatori OX-CZZ/FER 1:2 fresco (a), OX-CZZ/FER 1:2 esausto (b), OX-CZZ/FER 2:1 (c), fresco, OX-CZZ/FER 2:1 (d), fresco, WI-CZZ-FER 1:2 fresco (e), WI-CZZ-FER 1:2 esausto (f), MIX-CZZ-FER OX 1:2 fresco (g) MIX-CZZ/FER 1:2 (h)

Da un confronto tra la Figura 4. 8 e la Figura 4.9 (a) è possibile osservare che la struttura ferrieritica viene conservata in tutti i catalizzatori salvo nell'OX-CZZ/FER 2:1 nel quale appare in forma lamellare. A parità di metodo di sintesi, quest'ultimo catalizzatore sembra avere una disposizione completamente diversa delle particelle metalliche rispetto all'OX-CZZ/FER 1:2 nel quale i cluster metallici assumono una forma spugnosa e ciò risulta più evidente dalla immagine relativa al campione esausto. La mappatura EDS, rappresentata in Figura 4.10, evidenzia una migliore distribuzione della fase metallica sulla superficie del campione di OX-CZZ/FER 1:2, rispetto a quella osservata per il campione OX-CZZ/FER 2:1.

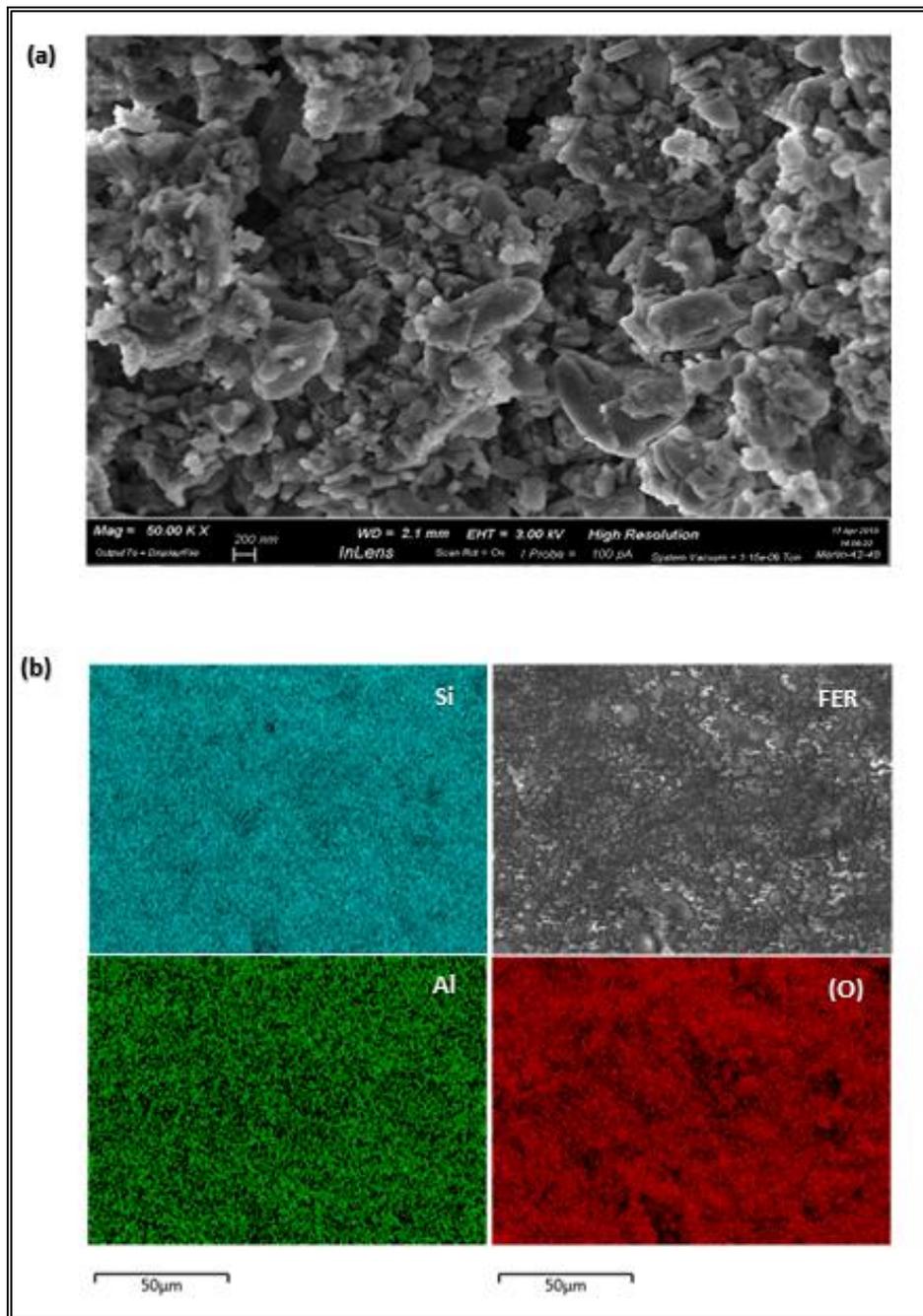


Figura 4.9 (a) Immagine FE-SEM della struttura della c-FER, (b) Immagini di back-scattering e mappatura EDS della c-FER

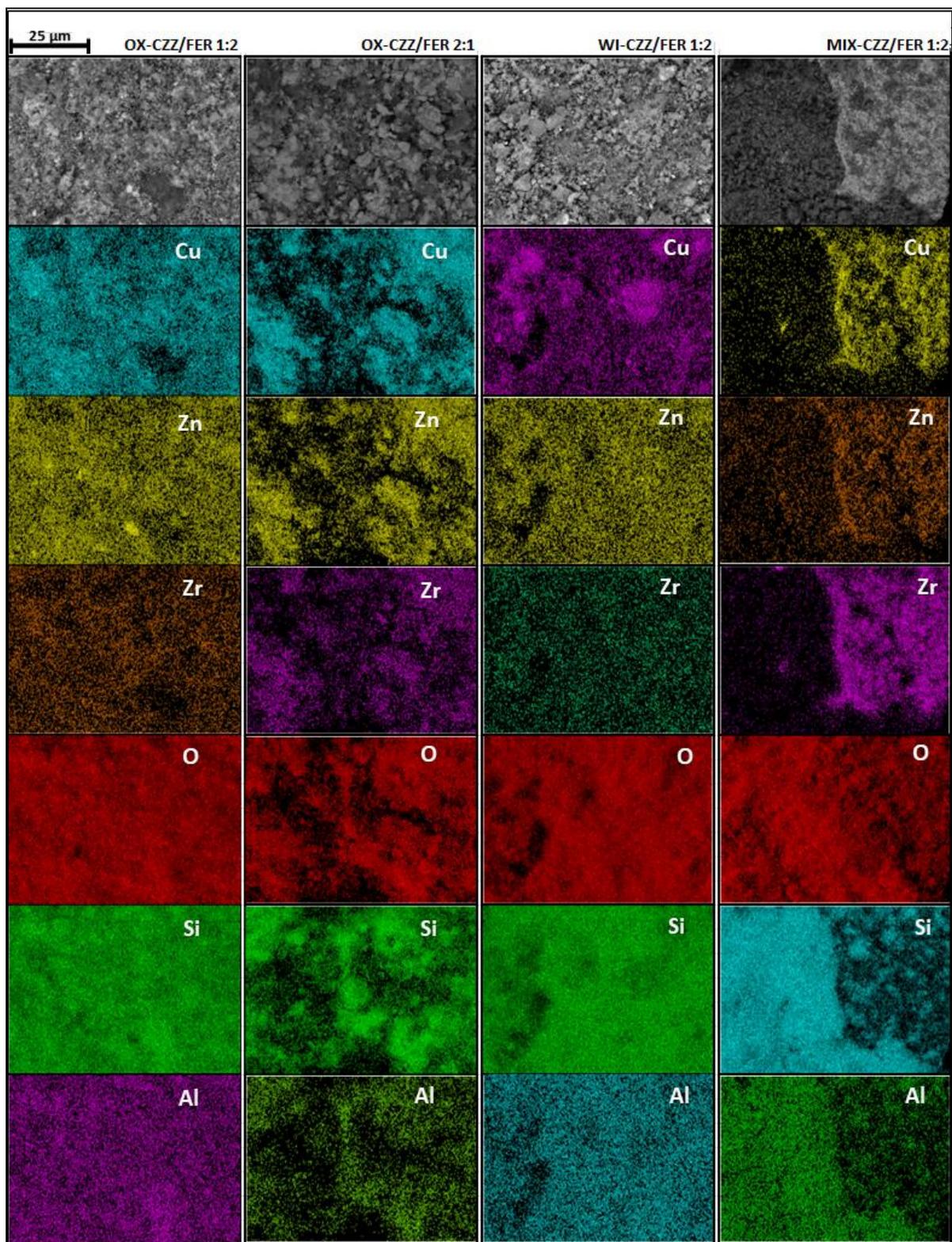


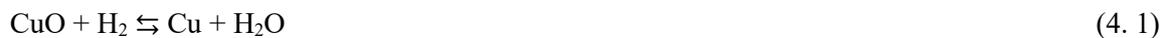
Figura 4.10 Immagini di back-scattering (in grigio) e mappatura EDS dell'OX-CZZ/FER 1:2, dell'OX-CZZ/FER 2:1, del MIX/CZZ-FER 1:2 e del MIX-CZZ/FER 1

Dalle immagini ottenute con back-scattering (in grigio) e dalla mappatura EDS riportate in Figura 4.10, è evidente una mancanza di omogeneità nella dispersione dei metalli sulla superficie del MIX-CZZ/FER 1:2 che presenta zone in cui la ferrierite sembra quasi completamente nuda. Stesso comportamento, anche se meno marcato, è evidente dalle immagini relative al campione WI-CZZ/FER 1:2. La scarsa interdistribuzione dei siti attivi

in quest'ultimo catalizzatore è confermata dalle analisi SEM-EDAX e TEM effettuate da G. Bonura et al[41] in cui, i campioni di tipo CZZ/FER sintetizzati con il metodo wet impregnation presentano ossidi metallici di più grandi dimensioni rispetto ai catalizzatori sintetizzati con metodo gel-oxalate, e si distribuiscono in modo da formare un guscio esterno che ricopre un nucleo centrale di ferrierite nuda (struttura core-shell).

4.1.6 Risultati XPS

Di seguito, sono riportati gli spettri ad alta risoluzione dei catalizzatori in esame e, al fine di indagare la variazione dello stato di ossidazione di ciascuno di essi, è stato effettuato un diretto confronto tra quelli non ridotti (freschi) e quelli esausti. In Figura 4.11 sono rappresentati gli spettri ad alta risoluzione del Cu_{2p} , in modo da evidenziare eventuali chemical shift dovuti alla riduzione del CuO a Cu metallico con passaggio del numero di ossidazione del rame da +2 a 0 secondo la reazione (4.1)



A tal fine è stato riportato, come riferimento, lo spettro del Cu puro acquisito da un campione di rame dopo che è stato trattato con uno sputtering di Ar^+ per liberare la superficie dalla presenza di ossidi.

Da una prima analisi, è possibile notare che tutti i catalizzatori presentano il doppietto $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ e $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$. Nei campioni freschi ciascuno dei due picchi di core è seguito da un piccolo satellite di shake up che non compare nello spettro di riferimento e che risulta meno evidente nei campioni esausti. Quanto osservato porta a pensare che la scomparsa di questi picchi possa essere dovuta alla riduzione dell'ossido di rame. Nello specifico, per il c-CZA e per il sistema ibrido cc-CZA/FER 1:2, la riduzione dei picchi satellite risulta meno marcata rispetto a quella che si osserva per i catalizzatori di tipo CZZ/FER. A tale conclusione si può arrivare anche osservando il chemical shift dei due picchi di core che si hanno dal passaggio del catalizzatore fresco a quello esausto. In particolare, si osserva che in tutti i catalizzatori di tipo CZZ/FER il primo picco di core si sposta a binding energy di 932,7 eV a cui si ha il picco $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ del Cu metallico mentre il secondo picco di core si sposta verso la binding energy corrispondente al $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$. Questo chemical shift è molto meno marcato nel c-CZA e nel cc-CZA/FER 1:2.

Da queste valutazioni si può ipotizzare che la presenza della zirconia al posto dell'allumina nella componente catalitica deputata alla formazione del metanolo, favorisca una migliore riducibilità dei sistemi ibridi. Ciò è in accordo sia con i risultati ottenuti dalle analisi XRD che con quelli ottenuti dalla analisi H_2 -TPR dalla quale risulta che il catalizzatore che si riduce meglio è l'OX-CZZ/FER 2:1.

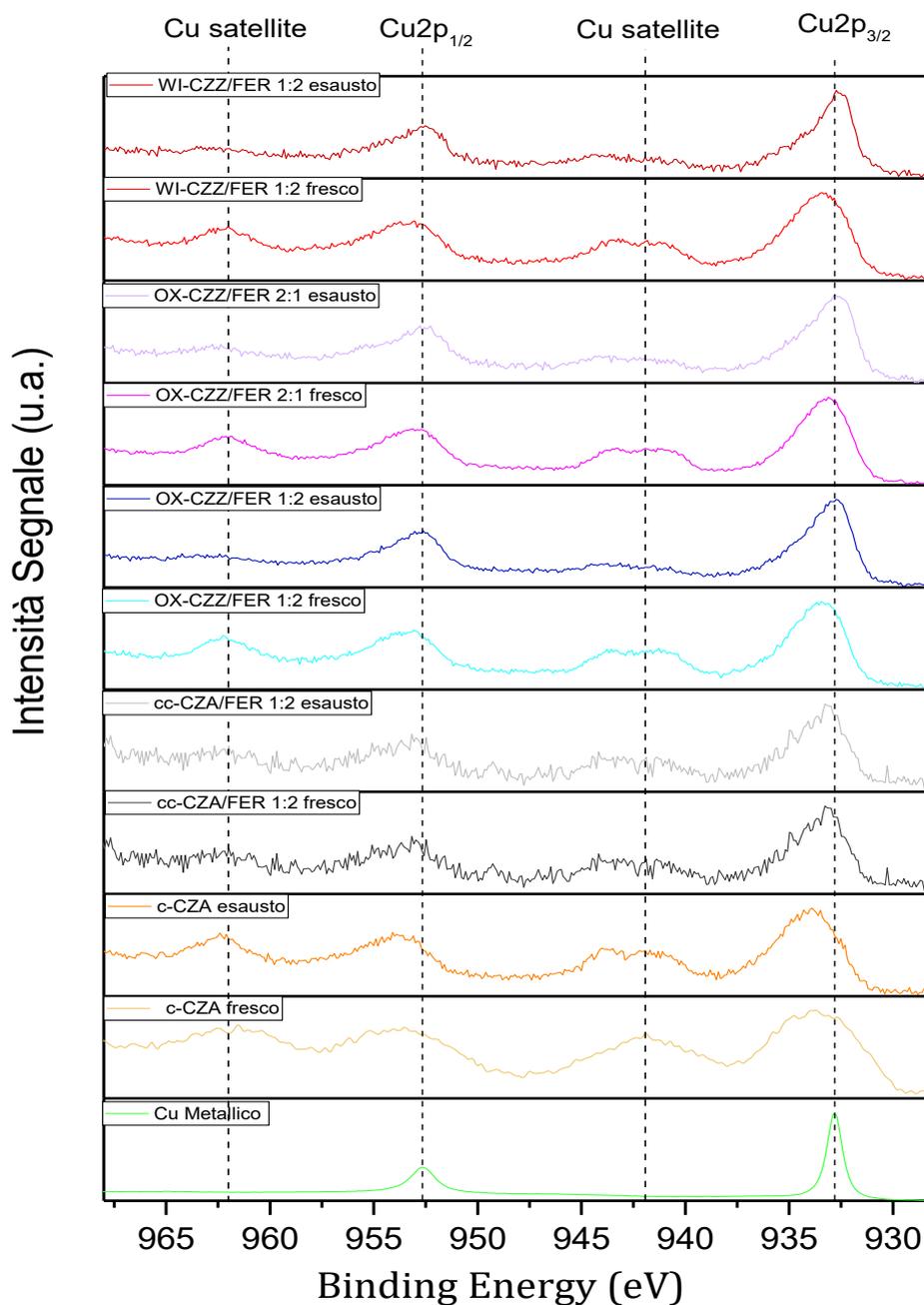


Figura 4.11 Confronto dei picchi Cu2p dei campioni non ridotti (freschi) ed esausti, dei catalizzatori indagati

Dalla deconvoluzione del segnale ottenuto dai dati grezzi dello spettro O1s sono messi in luce 3 picchi principali (Figura 4.12). Secondo la letteratura [67] il picco O α può essere associato agli ossidi metallici presenti nel reticolo, il picco O β all'adsorbimento di specie organiche contenenti ossigeno sulla superficie[68] e l'O γ è dovuto alla presenza di specie idrossiliche come ossidrili (OH $^-$) e carbonati (CO $_3^{2-}$).

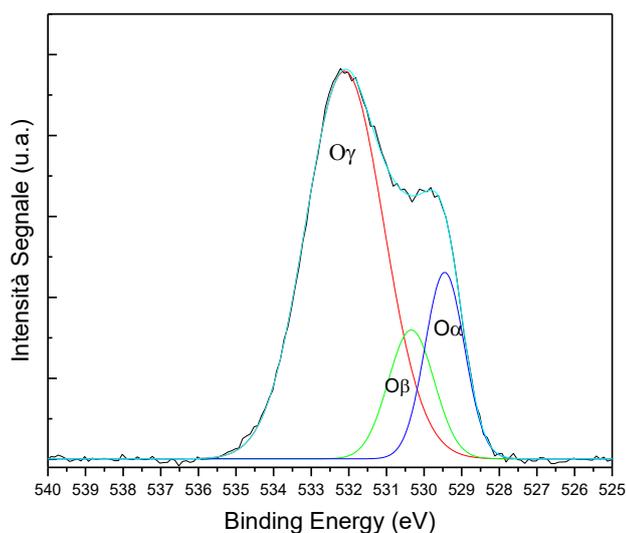


Figura 4.12 Deconvoluzione del picco O1s del campione OX-CZZ/FER 2:1

Da un confronto tra i picchi O1s dei catalizzatori freschi e quelli esausti (Figura 4.13), si nota che l'intensità del segnale a binding energy corrispondenti al picco O α è inferiore per i catalizzatori esausti. Ciò indica la probabile perdita di ossigeno della superficie a causa della riduzione del CuO a Cu.

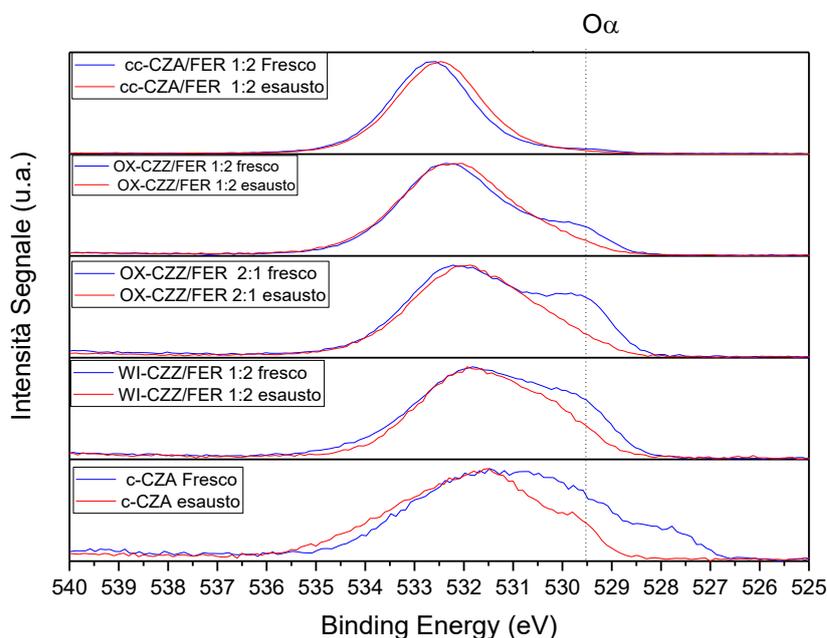


Figura 4.13 Confronto tra i picchi O1s dei catalizzatori freschi e di quelli esausti.

La Figura 4.14 rappresenta i picchi Zn_{2p3/2} sia dei campioni non ridotti che di quelli esausti. Tutti i campioni manifestano un picco di core attorno a valori di binding energy di 1022 eV caratteristici della specie ZnO. Dal diretto confronto tra i catalizzatori freschi e quelli esausti non si notano evidenti chemical shift verso binding energy di 1021 eV caratteristiche del

picco $Zn_{2p_{3/2}}$ dello zinco metallico. Questo indica che la fase ossida non subisce riduzione durante le prove di attività e durante il preliminare trattamento di riduzione.

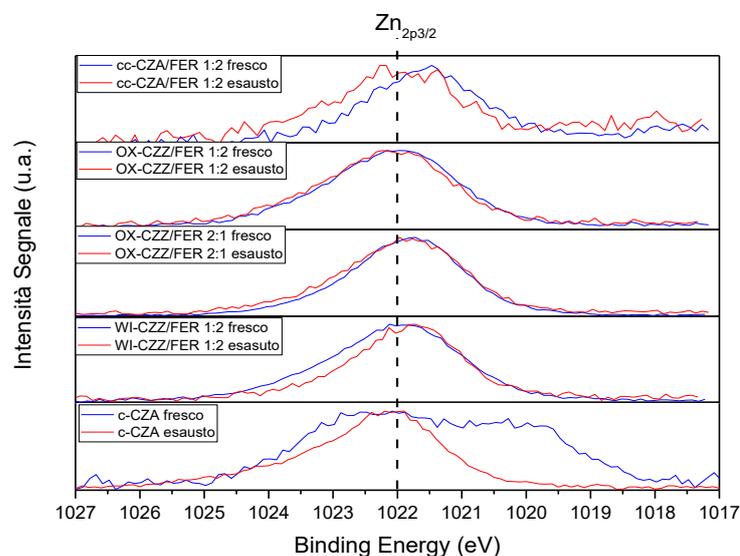


Figura 4.14 Confronto tra i picchi $Zn_{2p_{3/2}}$ dei catalizzatori freschi e di quelli esausti

Come possibile vedere dalla figura 4.15, tutti campioni dei catalizzatori di tipo CZZ/FER presentano il doppietto $Zr_{3d_{3/2}}$, $Zr_{3d_{5/2}}$ caratteristico della presenza di ZrO_2 stechiometrico. L'assenza di ulteriori picchi indica la mancanza di fasi sub-stechiometriche di zirconia nei catalizzatori esaminati [69][70].

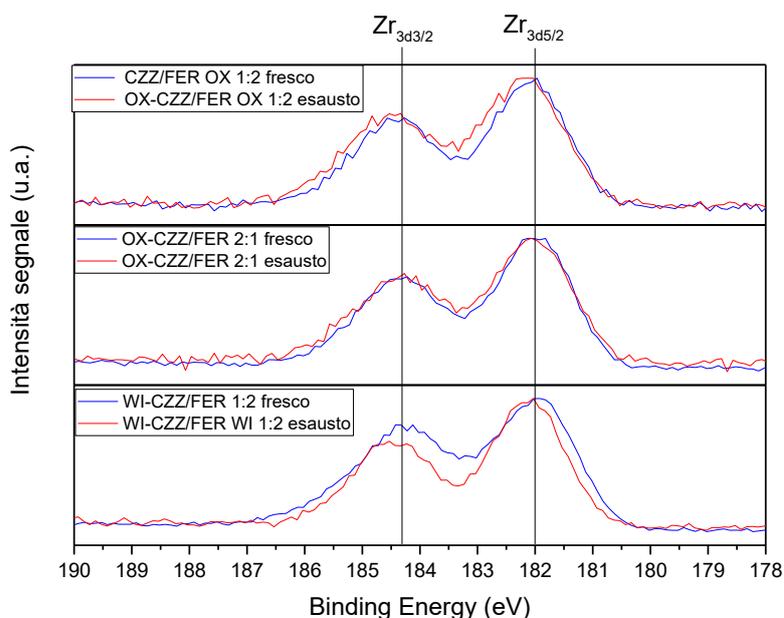


Figura 4.15 Confronto del doppietto Zr3d dei catalizzatori freschi e di quelli esausti

In Figura 4.16 (a) sono riportati i picchi Si_{2p} dei campioni analizzati. Confrontando questi picchi con i picchi ottenuti dalla deconvoluzione[71] del picco Si_{2p} (immagine b) è possibile notare uno shift verso binding energy più basse in tutti i campioni, (soprattutto del WI-CZZ/FER), rispetto al picco della SiO₂ che si ha a 103,9 eV. Questo comportamento potrebbe essere dovuto alla presenza di fasi sotto stechiometriche SiO_x che causano segnali a più bassa binding energy.

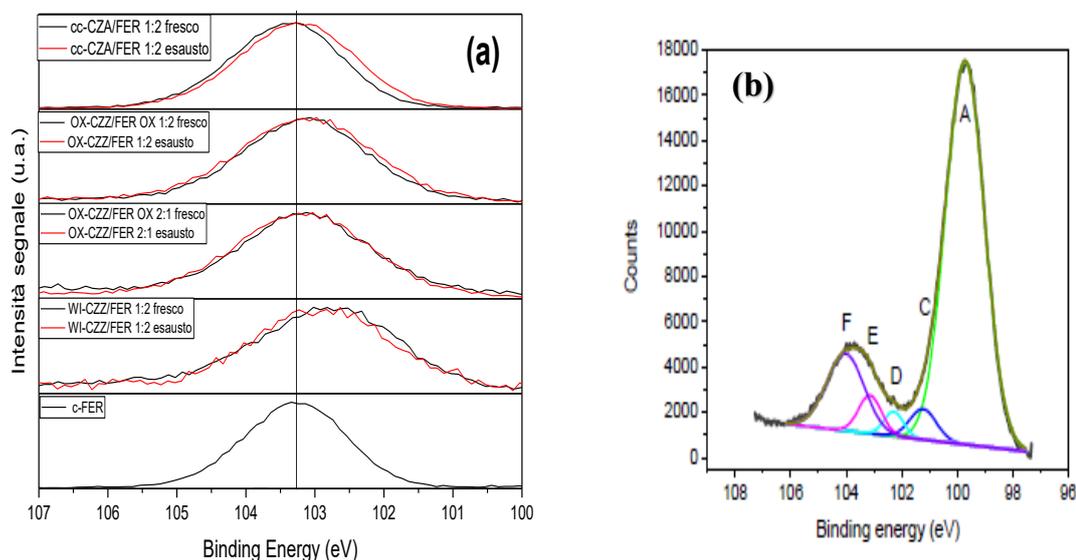


Figura 4.16 (a) picchi Si_{2p} dei catalizzatori freschi ed esausti esaminati. (b) deconvoluzione dello spettro XPS dell'Si_{2p} [71] : picco (A) Si_{2p} a 99,6 eV, (C) Si₂O a 100,67 eV, (D) SiO a 101,76 eV, (E) Si₂O₃ a 103,2 eV, (F) SiO₂ a 103,92 eV

Infine, nella Tabella 4.5, sono riportate le concentrazioni atomiche relative per i campioni freschi, ottenuta dal rapporto delle aree dei picchi deconvolti.

Tabella 4.5 Concentrazioni atomiche relative dei campioni non ridotti ottenuti dagli spettri ad alta risoluzione

Catalizzatore	Concentrazione atomica relativa (%)					
	Cu _{2p3/2}	Zn _{2p3/2}	Al _{2s}	Zr _{3d}	Si _{2p}	O _{1s}
c-FER	-	-	2,7	-	27,6	69,7
c-CZA	21,8	8,2	-	-	-	69,9
cc-CZA/FER 1:2	2,9	1,1	-	-	21,1	74,9
OX-CZZ/FER 1:2	7,7	5,7	0,6	2,2	17,8	66
OX-CZZ/FER 2:1	11,7	9,7	-	3,7	10,8	64
WI-CZZ/FER 1:2	9,1	8,2	-	6,6	12,3	63,8

4.2 Risultati prove di attività

In questo paragrafo, sono riportati i risultati delle prove di attività effettuate sui sei catalizzatori bifunzionali in esame. Lo scopo è stato quello di studiare l'effetto della portata della miscela di alimentazione, della pressione e della temperatura di reazione sull'attività

di ciascun catalizzatore. Sono, inoltre, riportati e commentati i risultati dei test di stabilità ed è stato effettuato un confronto del grado di disattivazione di ciascun catalizzatore. Si ricorda che ciascuna prova di attività è stata eseguita con un carico di catalizzatore nel reattore pari a 1,5 g. Per quanto riguarda le prove effettuate a 25 bar, la miscela di alimentazione è stata inviata nel reattore con percentuali molari dei reagenti pari al 60% di H₂, al 20% di N₂ e 20% di CO₂. Per le prove realizzate a 28 bar, la miscela di reazione era costituita dal 66,97 % mol di H₂, dal 22,32 % mol di CO₂ e dal 10,71 % mol di N₂. Ad ogni pressione, il comportamento catalitico di ciascun campione è stato indagato in un range di temperature tra 200°C e 300 °C, con intervalli di 25 °C, e per portate della miscela reagente di 10 NI/h, 20 NI/h e 30 NI/h rispettivamente corrispondenti a WHSV (weight hourly space velocity) di 6,67 NI/(g_{cat}·h), 13,3 NI/(g_{cat}·h) e 20 NI/(g_{cat}·h).

In Figura 4.17 è mostrato l'effetto della portata della miscela di alimentazione sulla conversione di CO₂, per i catalizzatori con un rapporto ossidi/ferrierite pari a 0,5. Le curve sono relative a prove eseguite a 25 bar. Come ci si aspettava, per tutti i catalizzatori, la conversione di CO₂ aumenta sia all'aumentare della temperatura che al diminuire della portata di alimentazione, cioè del tempo di residenza. Il catalizzatore cc-CZA/FER 1:2, tra i quattro, è quello che esibisce la maggior conversione di CO₂ raggiungendo il valore di equilibrio termodinamico pari a circa il 24 % a 300 °C. Tra i catalizzatori non commerciali il MIX-CZZ/FER 1:2, ottenuto da miscela fisica tra CZZ e FER, risulta leggermente più attivo (conversione di CO₂ del 18,3%) rispetto agli altri due che hanno un comportamento analogo ma raggiungono il 15 % circa di conversione di CO₂.

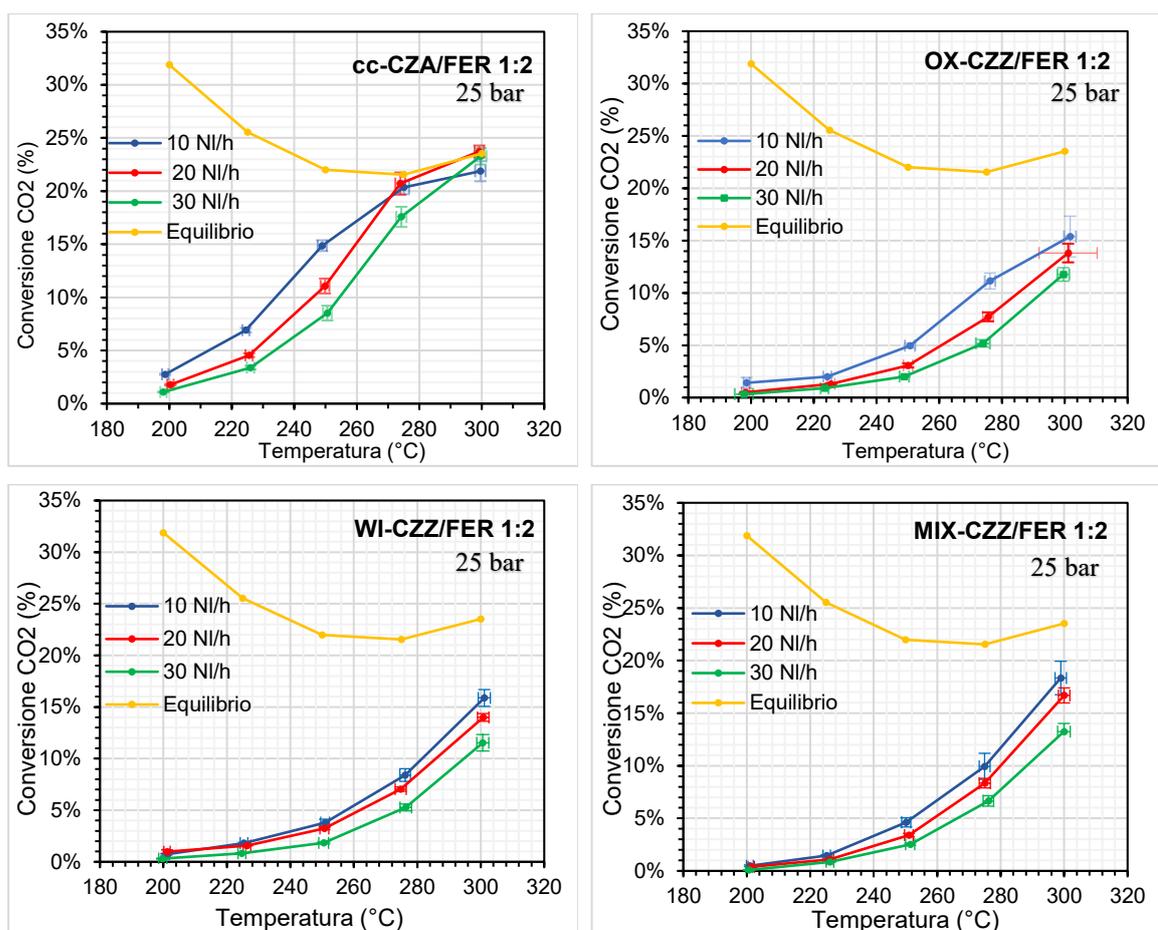


Figura 4.17 Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla conversione dei catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZZ/FER 1:2, MIX CZZ/FER 1:2. I risultati sono riferiti a prove effettuate a 25 bar.

In Figura 4.18 è rappresentato l'effetto della portata sulla resa a metanolo, per i catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZZ/FER 1:2 e MIX-CZZ/FER 1:2 alla pressione di 25 bar. Il metanolo, nel processo risulta essere un intermedio di reazione ottenuto dall'idrogenazione della CO₂. La sua formazione avviene sulla componente CZA o CZZ del catalizzatore ibrido, ed è sfavorito da alte temperature. Ciò è evidenziato dall'andamento delle curve relative al cc-CZA/FER 1:2 che registrano un picco a 275 °C. Le curve relative agli altri catalizzatori, invece, non presentano alcun picco e mostrano andamento monotono crescente all'aumentare della temperatura. Nel cc-CZA/FER 1:2, il massimo della resa (2,1 %) si registra alla portata intermedia di 20 NI/h. Anche in tal caso, a T > 275 °C per il cc-CZA/FER 1:2 si raggiunge l'equilibrio termodinamico

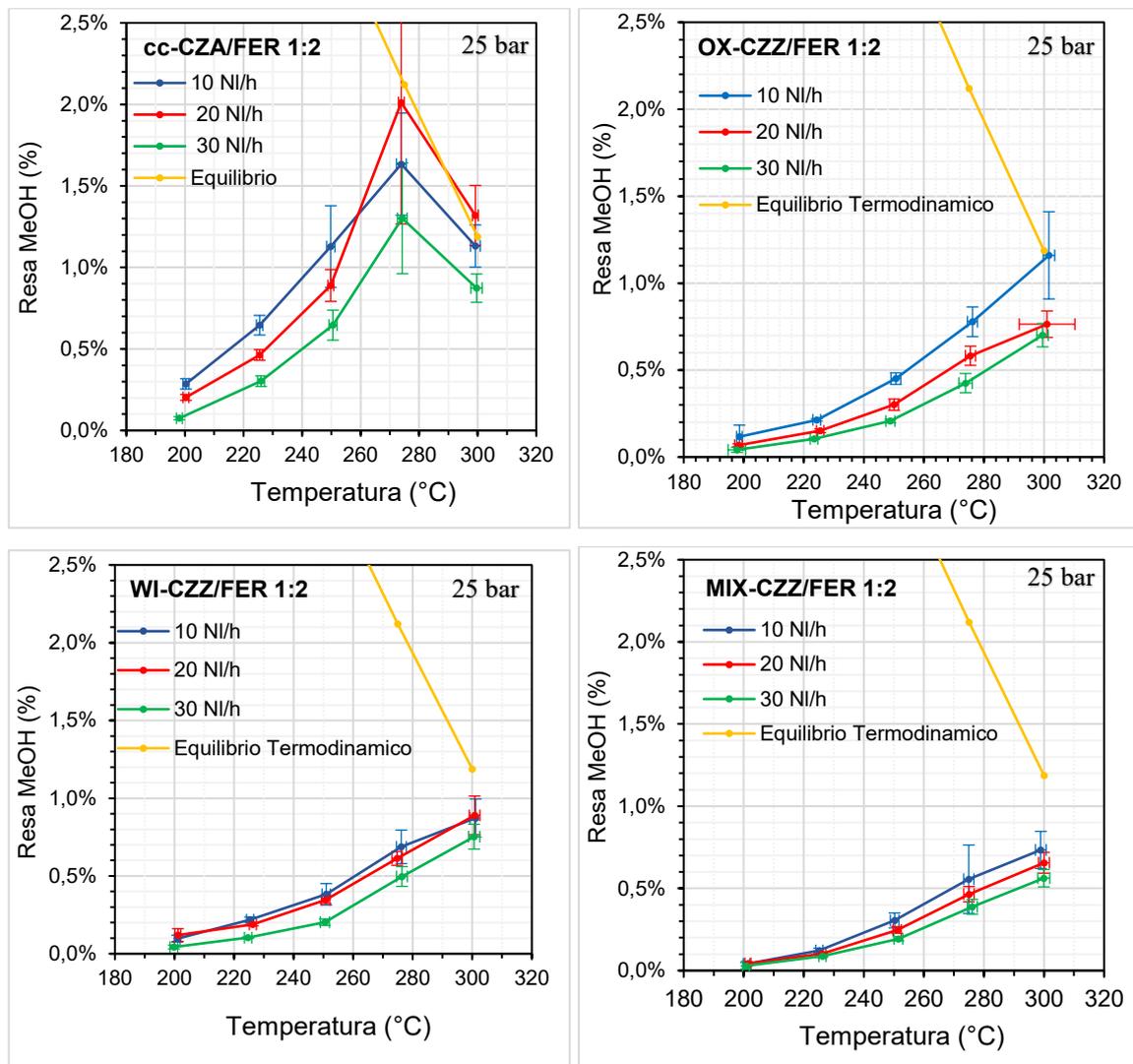


Figura 4.18 Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla resa di Metanolo per i catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZZ/FER 1:2, MIX CZZ/FER 1:2. I risultati sono relativi a prove effettuate a 25 bar.

In Figura 4.19 è rappresentato l'effetto della portata sulla resa a DME per i catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZZ/FER 1:2, MIX-CZZ/FER 1:2, alla pressione di 25 bar. Per tutti i catalizzatori, al diminuire della portata della miscela di alimentazione aumenta la resa a DME. In accordo con i risultati precedenti, la resa più elevata (4,1 % a 250 °C) si osserva per il cc-CZA/FER 1:2. I tre catalizzatori non commerciali, mostrano un

picco a temperatura superiore (attorno a 275 °C) e rese inferiori fino a 3 punti percentuali rispetto al cc-CZA/FER 1:2. Dai risultati di conversione della CO₂, il catalizzatore più attivo è il MIX-CZZ/FER 1:2; tuttavia i risultati di resa a metanolo (circa lo 0,8%) ed a DME (circa l'1,2%) evidenziano una maggiore selettività verso il CO rispetto agli altri catalizzatori.

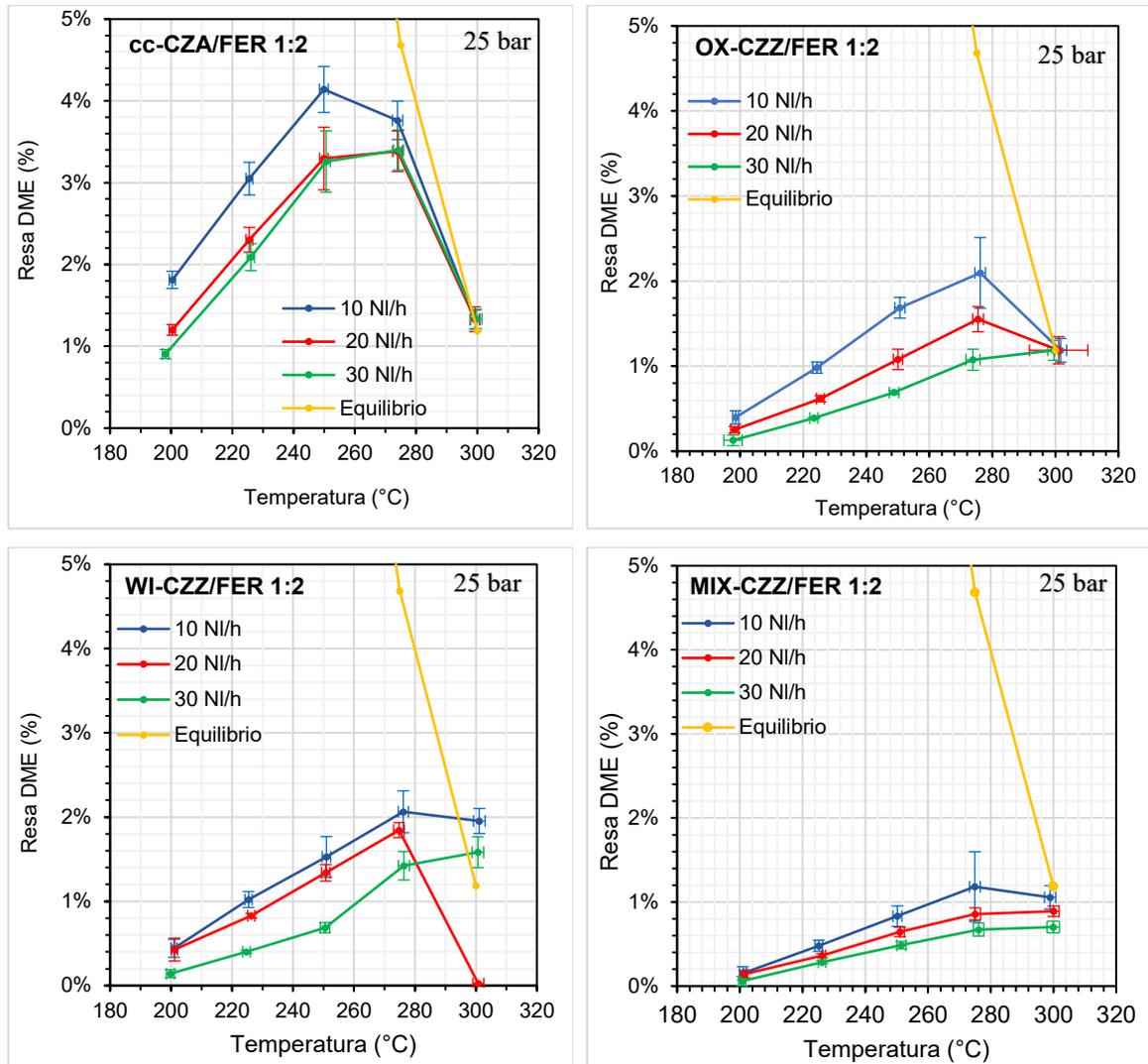


Figura 4.19 Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla resa di DME per i catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZZ/FER 1:2, MIX CZZ/FER 1:2. I risultati sono relativi a prove effettuate a 25 bar.

La Figura 4.20 riporta un confronto delle prestazioni dei catalizzatori con rapporto in peso ossidi/ferrierite pari a 0,5. I risultati sono relativi a prove effettuate a 25 bar, con una portata di alimentazione di 20 NI/h. Come già illustrato in precedenza, il catalizzatore commerciale è il più performante mentre quello meno efficiente, in termini di resa a DME e metanolo, risulta essere il MIX-CZZ/FER 1:2 per il quale, però, si ha una conversione superiore di CO₂ rispetto a quella ottenuta sia con il OX-CZZ/FER 1:2 che con il WI-CZZ/FER 1:2.

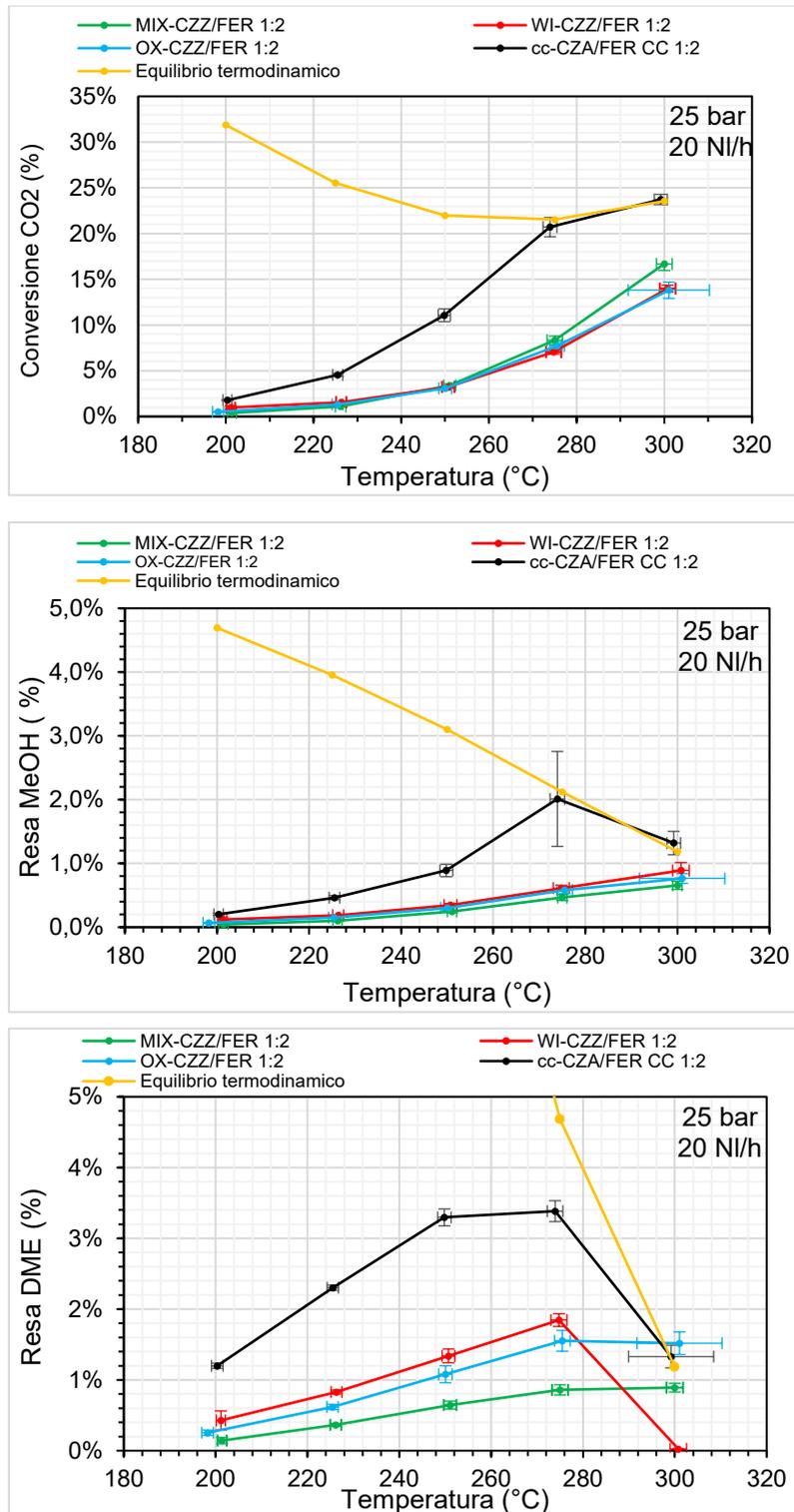


Figura 4.20 Confronto della conversione a CO₂, della resa a MeOH e della resa a DME tra i catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZA/FER 1:2, MIX-CZZ/FER 1:2. Le curve sono relative a prove effettuate a 25 bar e con una portata di alimentazione di 20 NI/h.

Come evidenziato in Figura 4.21, questo comportamento mette in risalto una minore selettività del MIX-CZZ/FER 1:2 per il metanolo ed una sua maggiore tendenza a formare il sottoprodotto CO rispetto ai catalizzatori OX-CZZ/FER 1:2 e WI CZZ/FER 1:2.

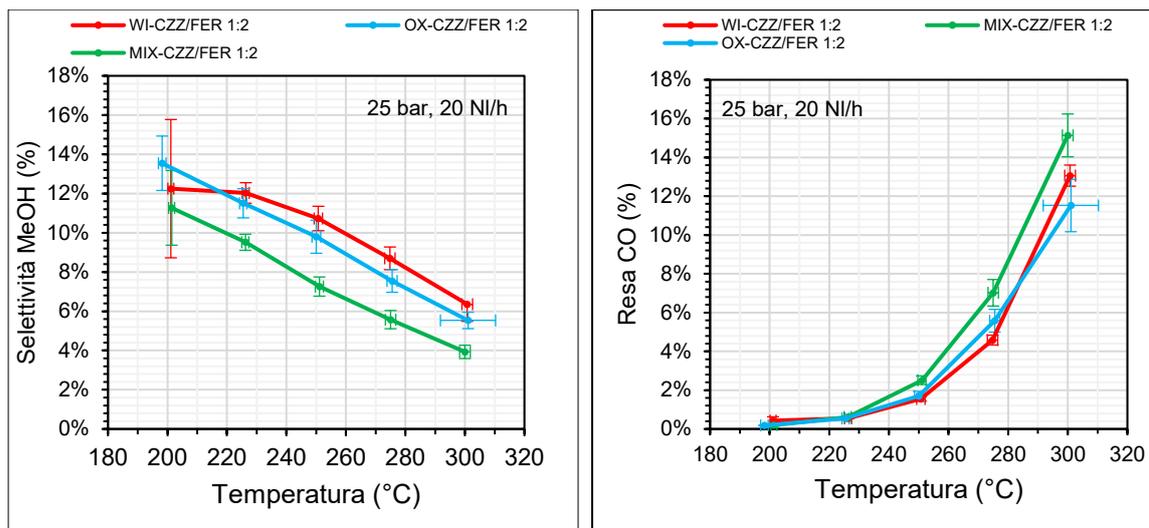


Figura 4.21 Selettività a metanolo e resa a CO, per i catalizzatori MIX-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2, WI-CZZ/FER 1:2. Le curve sono riferite a prove di attività effettuate a 25 bar e con una portata di alimentazione di 20 NI/h.

In Figura 4.22 è rappresentato l'effetto della portata della miscela di alimentazione sulla conversione della CO₂ per i catalizzatori cc-CZA/FER 2:1, OX-CZZ/FER 2:1. In Figura 4.23 ed in Figura 4.24 è rappresentato l'effetto della portata della miscela di alimentazione sulla resa sia a metanolo che a DME, sempre per gli stessi catalizzatori. Questi confronti sono anch'essi riferiti a prove effettuate a 25 bar. Per entrambi i catalizzatori, la conversione di CO₂ aumenta al diminuire della velocità spaziale (WHSV). Le conversioni massime raggiunte sono simili (circa 22,6 %) e si hanno alla temperatura massima di 300 °C, in cui, per entrambi i catalizzatori, si è raggiunto l'equilibrio termodinamico. Dalla Figura 4.23, è possibile osservare che i catalizzatori rivelano stesso comportamento anche per quanto concerne la resa a metanolo. In entrambi i casi si ha un picco a 275 °C e valori simili di resa (1,56 % per il cc-CZA/FER 2:1 e 1,49 % per l'OX-CZZ/FER 2:1). Tuttavia, come mostrato in Figura 4.25, in condizioni di portata minima, per il cc-CZA/FER 2:1 si registra una resa a DME di 1,2 punti percentuali in più rispetto a quella dell'OX-CZZ/FER 2:1. È interessante osservare che, all'aumentare della portata di alimentazione, il picco dell'OX-CZZ/FER 2:1, si sposta verso temperature superiori. Ciò non si verifica con il cc-CZA/FER 2:1 per il quale l'aumento della portata di alimentazione va ad incidere soltanto sull'intensità del picco ma non sulla sua posizione che rimane attorno a 252 °C.

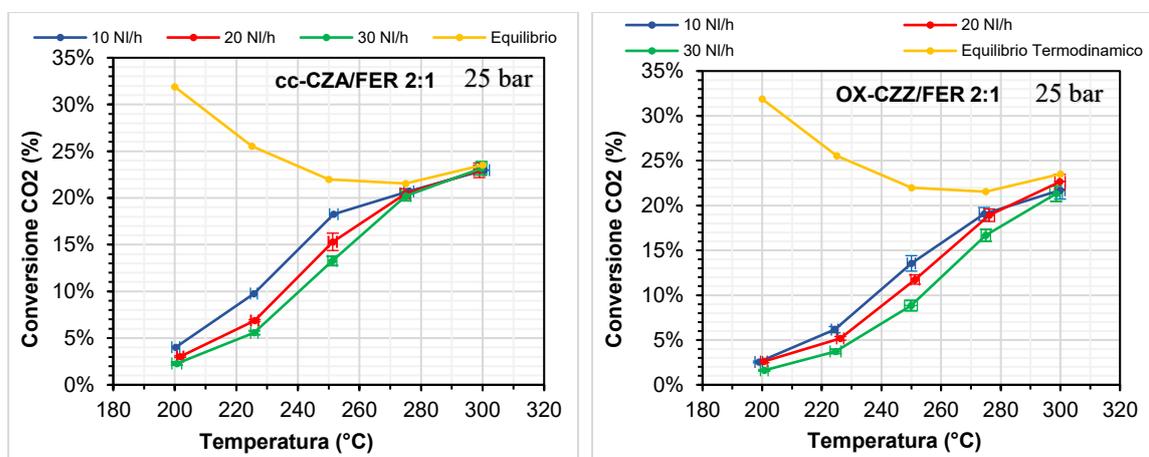


Figura 4.22 Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla conversione dei catalizzatori cc-CZA/FER 2:1, OX-CZZ/FER 2:1. I risultati sono riferiti a prove effettuate a 25 bar.

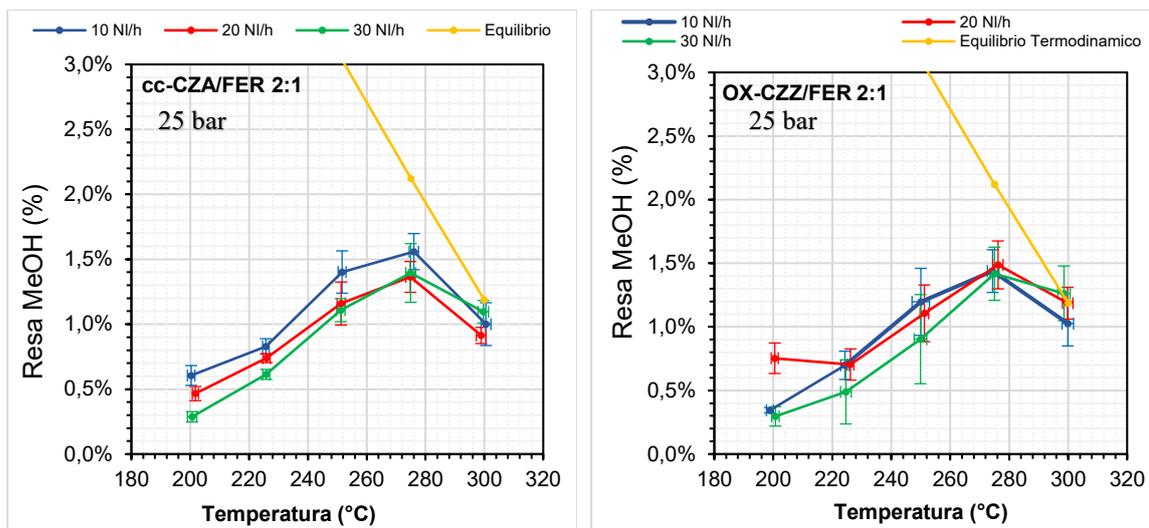


Figura 4.23 Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla resa a Metanolo per i catalizzatori cc-CZA/FER 2:1, OX-CZZ/FER 2:1. I risultati sono relativi a prove effettuate a 25 bar.

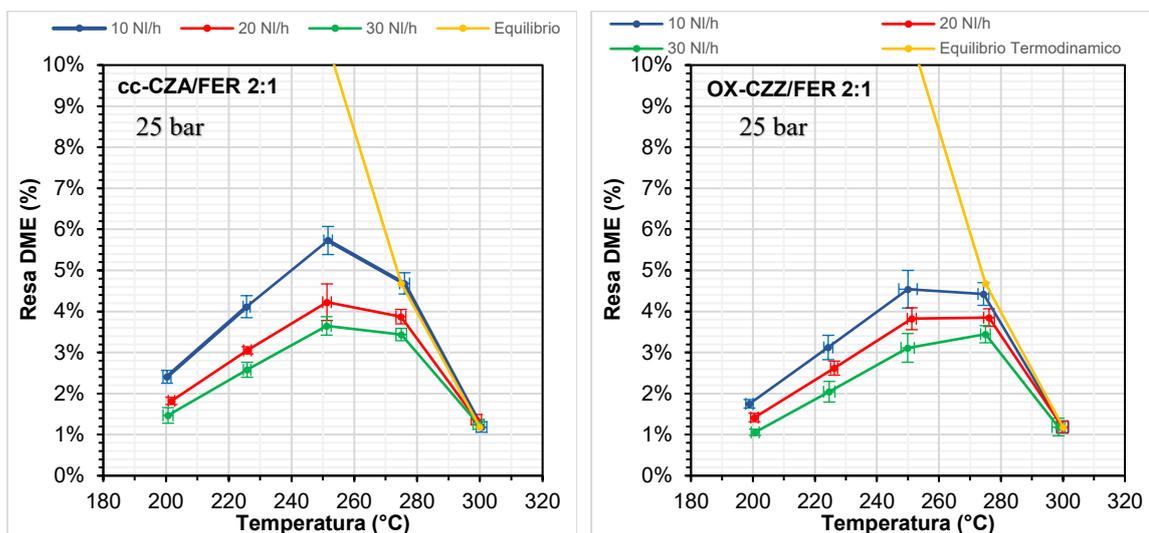


Figura 4.24 Effetto della portata della miscela di alimentazione sulla resa a DME per i catalizzatori cc-CZA/FER 2:1, OX-CZZ/FER 2:1. I risultati sono relativi a prove effettuate a 25 bar.

In Figura 4.25 è riportato un confronto tra le prestazioni dei catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, cc-CZA/FER 2:1, OX-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 1:2. I risultati sono relativi a prove effettuate a 25 bar e per portate dell'alimentazione di 20 NI/h. Tra i catalizzatori preparati con il metodo gel-oxalate co-precipitation, all'aumentare del carico metallico aumenta sia la conversione di CO₂ che la resa a metanolo e DME. Per quanto concerne i catalizzatori commerciali in miscela fisica a T < 250 °C è evidente l'effetto del maggior carico di CZA ma, contrariamente a quanto atteso, ad alta temperatura la maggior resa a metanolo si ottiene nel processo catalizzato dal cc-CZA/FER 1:2. Tuttavia, come riportato nella Figura 4.25 (c), lo stesso catalizzatore non è altrettanto performante in termini di resa a DME. Infatti per T > 250 °C le migliori rese a DME si ottengono nei processi catalizzati con OX-CZA/FER 2:1 e cc-CZA/FER 2:1. In prima analisi, si potrebbe pensare che a T > 275 °C, la ferrierite si disattivi e non riesca più a disidratare il metanolo prodotto con la stessa efficienza. Tuttavia, questa ipotesi risulta inconsistente considerando che la Ferrierite è stata calcinata a 500 °C. Per questa ragione si presume che ciò sia causato da un errore di misura.

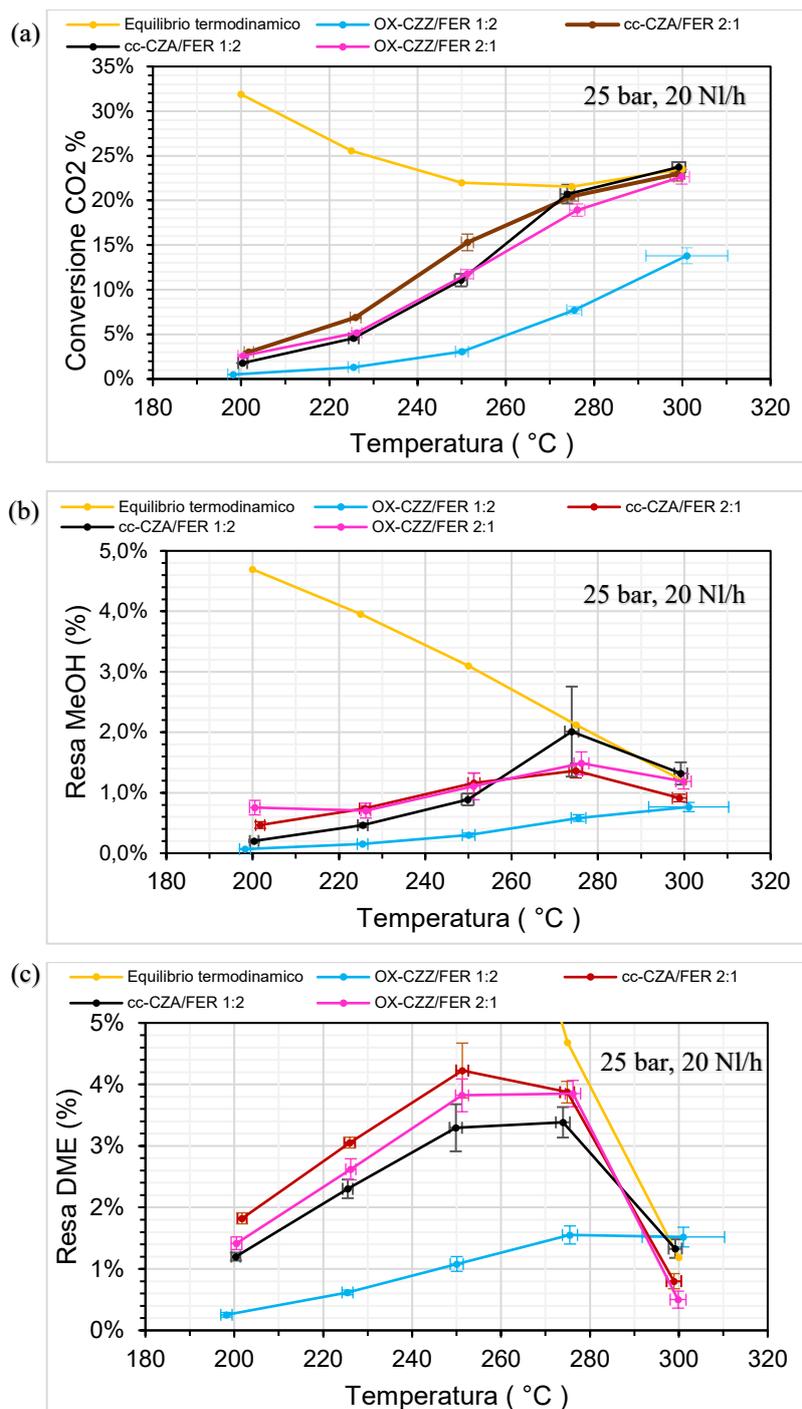


Figura 4.25 Confronto tra i catalizzatori cc-CZA/FER 1:2, cc-CZA/FER 2:1, OX-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 2:1 in termini di conversione di CO₂ (a), resa a Metanolo (b), resa a DME (c). I risultati sono relativi a prove svolte a 25 bar, e per una portata di alimentazione pari a 20 NI/h.

Nei grafici della Figura 4.26 sono riportati i risultati di una verifica di disattivazione effettuata su tutti i catalizzatori bifunzionali trattati (escluso il cc-CZA/FER 1:2). Ciascun campione ridotto, è stato sottoposto ad una prova di durata di circa 48 ore al termine della quale è iniziata la campagna di test di attività. Per ciascun catalizzatore sono stati necessari sei giorni di test. La curva blu è stata ricavata dalle prove del primo giorno che sono state effettuate a 25 bar e con una portata di alimentazione pari a 20 NI/h. La curva rossa rappresenta le conversioni ottenute da un test effettuato il settimo giorno, cioè a termine delle prove. Quest'ultimo test è stato ripetuto nelle stesse condizioni utilizzate nella prima

prova al fine di valutare il grado di disattivazione di ciascun catalizzatore. Dai risultati ottenuti, si registra una sovrapposizione delle due curve nel catalizzatore cc-CZA/FER 2:1 il quale, quindi, non mostra disattivazione. Tra i catalizzatori analizzati, quelli con maggior carico di ferrierite manifestano un maggior grado di disattivazione. Questo risultato è in accordo con quello ottenuto dall'analisi XRD da cui è emerso che i catalizzatori esausti con maggior carico ferrieritico presentano cluster di rame metallico di maggior dimensioni che sta ad indicare una minore dispersione della fase attiva.

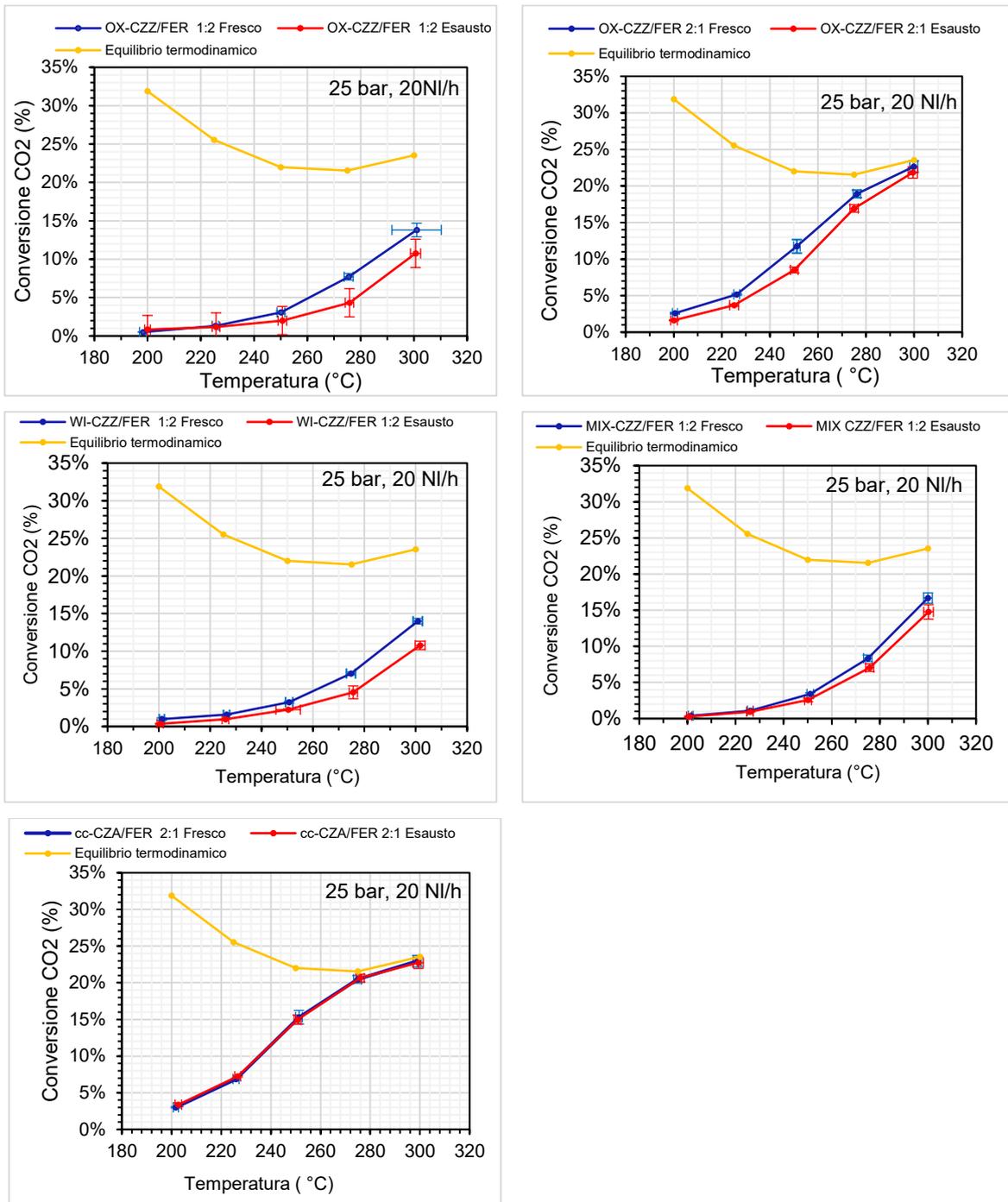


Figura 4.26 Verifica di disattivazione dei catalizzatori bifunzionali OX-CZZ/FER 1:2, OX-CZZ/FER 2:1, WI CZZ/FER 1:2, MIX CZZ/FER 1:2, cc-CZA/FER 2:1.

Nella Figura 4.27 sono riportati i risultati dei test di stabilità effettuati su ogni catalizzatore prima della campagna sperimentale delle prove di attività. Per ciascun catalizzatore il test è stato effettuato a 275 °C, con portata di miscela reagente pari a 20 NI/h e alla pressione di 25 bar. I risultati sono coerenti con quanto riportato in Figura 4.26: l'OX-CZZ/FER 1:2 e il WI-CZZ/FER 1:2 mostrano una maggior tendenza alla disattivazione rispetto agli altri catalizzatori. I catalizzatori più stabili risultano essere quelli commerciali che conservano il grado di conversione a CO₂ per la durata di 22 ore circa.

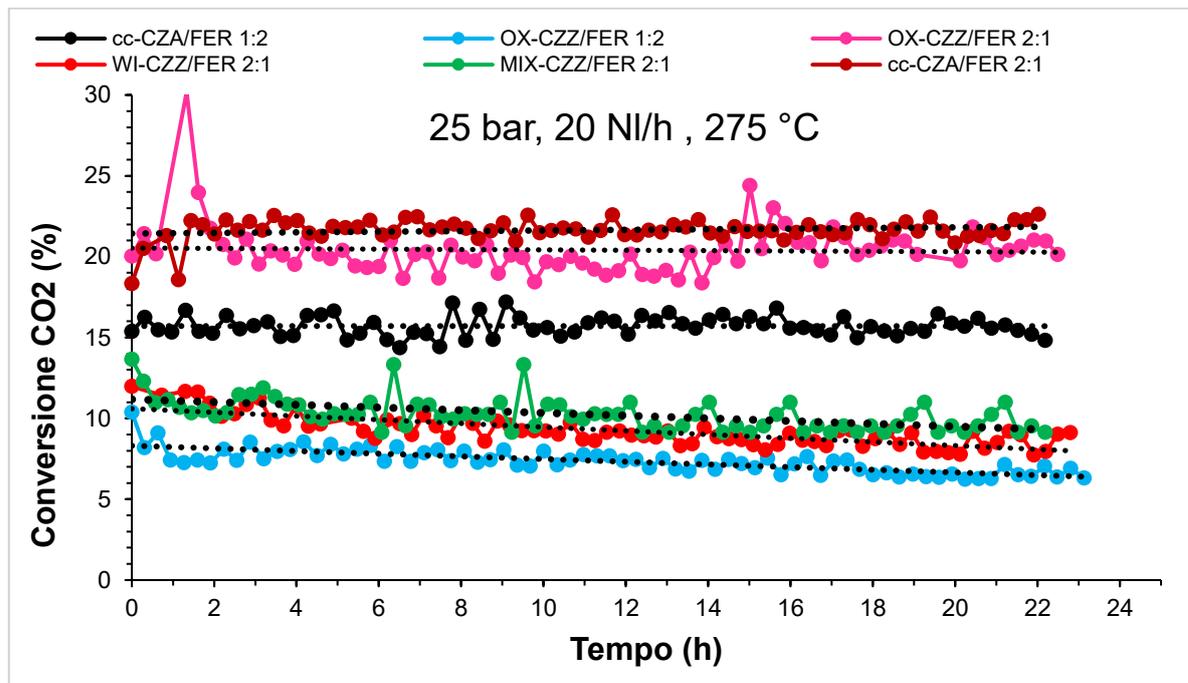


Figura 4.27 Conversione di CO₂ nel test di stabilità del catalizzatore effettuati a 275 °C, 20 NI/h e per portate della miscela di alimentazione pari a 20 NI/h

Nella Figura 4.28 è riportata la conversione di CO₂ al variare della pressione per portate della miscela di alimentazione di 10 NI/h (a), 20 NI/h (b) e 30 NI/h (c). La variazione della pressione da 25 bar a 28 bar non sembra incidere sulla conversione di CO₂ nel caso del cc-CZA/FER 2:1. Invece, per i catalizzatori di tipo CZZ/FER è evidente una diminuzione di conversione alla pressione di 28 bar. In accordo con quanto riportato nel paragrafo 2.3, questo comportamento non può essere associato alla variazione di pressione ma al fatto che durante le prove a 25 bar, tutti i catalizzatori, salvo il cc-CZA/FER 2:1, si disattivano parzialmente (vedi Figura 4.26 e Figura 4.27). Pertanto, dalle prove a 28 bar, effettuate in seguito a quelle a 25 bar, si ottengono conversioni di CO₂ inferiori.

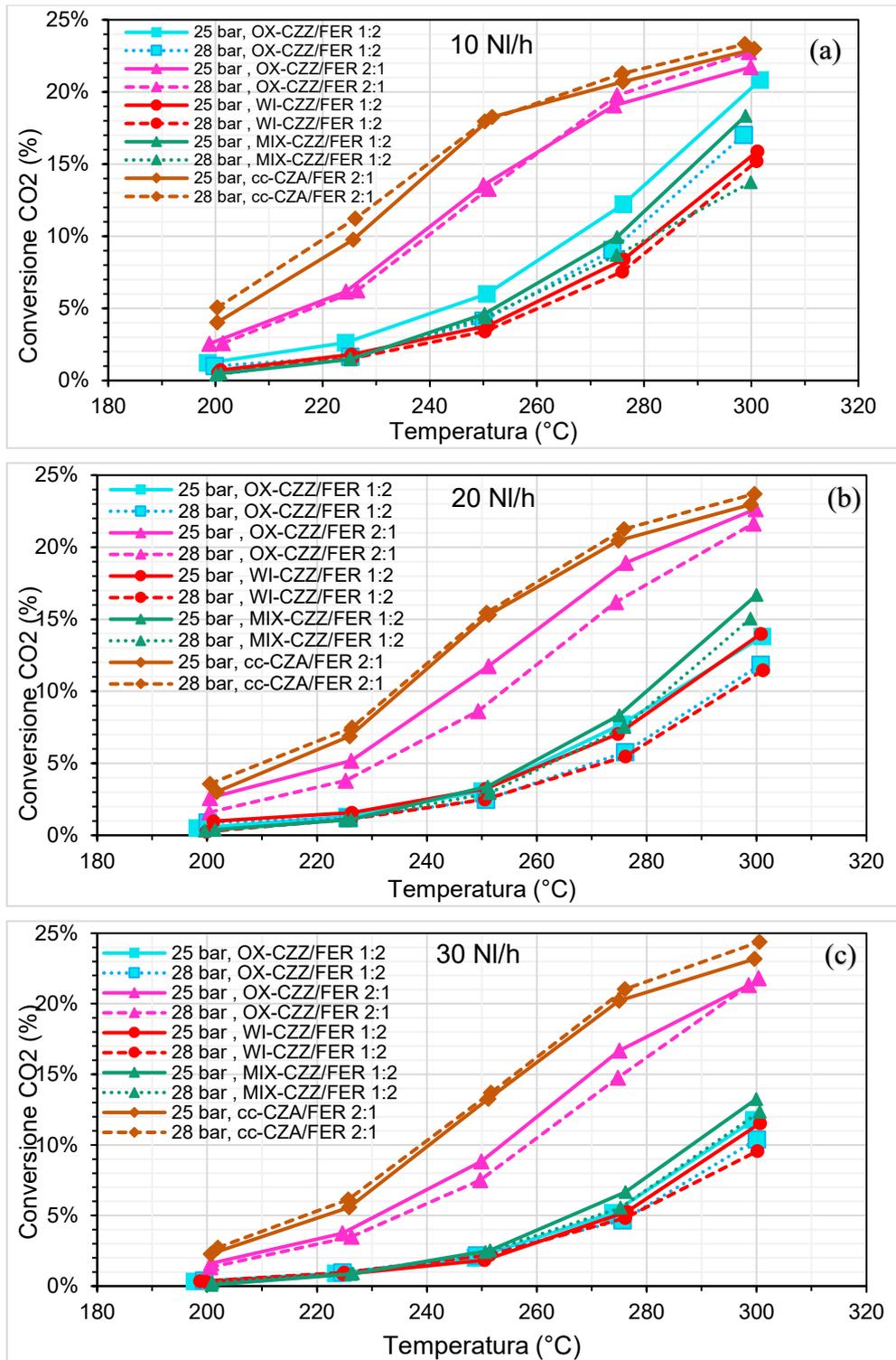


Figura 4.28 Conversione di CO₂ al variare della pressione per portate della miscela di alimentazione di 10 NI/h (a), 20 NI/h (b), 30 NI/h (c).

5 Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è voluto affrontare lo studio di sei catalizzatori bifunzionali utilizzati per la sintesi del DME a partire da una miscela di H₂, CO₂, e N₂. Lo scopo di questo studio è stato quello di valutare, tra i sei catalizzatori in esame, quello con le performance migliori nel processo “one step” per la sintesi del DME. Tutti i campioni dei catalizzatori in esame sono stati caratterizzati mediante analisi di area superficiale e porosimetria, H₂-TPR, XRD, chemisorbimento a pulsii di NH₃, NH₃-TPD, FE-SEM, EDS e XPS. L'attività di ciascuno di essi è stata valutata in un reattore a letto fisso in acciaio inossidabile. I test di attività sono stati effettuati a 25 bar (con percentuali molari dei reagenti pari al 60% di H₂, 20% di N₂ e 20% di CO₂) e a 28 bar (con percentuali molari pari al 66.97 % di H₂, 22.32 % di CO₂ e 10.71 % di N₂ nella miscela reagente). Ad ogni pressione, il comportamento catalitico di ciascun campione è stato studiato in un range di temperature tra 200°C e 300 °C e per portate di miscela reagente di 10 NI/h, 20 NI/h e 30 NI/h.

Dalle indagini effettuate, il cc-CZA/FER 2:1 è risultato il catalizzatore con le migliori prestazioni in tutte le condizioni in cui è stato studiato. Dai risultati delle prove di attività sul campione esausto non è emerso nessun grado di disattivazione. Come ci si aspettava, le analisi di chemisorbimento di azoto hanno confermato la sua minore porosità rispetto a quella del cc-CZA/FER 1:2 ma superiore a quella dell'OX-CZZ/FER 2:1.

L'OX-CZA/FER 2:1 è risultato il secondo catalizzatore più attivo, esibendo conversioni di CO₂ e rese a metanolo simili a quelle ottenute con il cc-CZA/FER 2:1, ma più bassi valori di rese a DME. Ciò è indice di una sua minore selettività per il DME. Per questa ragione, ci si aspettava che mostrasse una acidità inferiore a quella del cc-CZA/FER 2:1, ma le analisi di chemisorbimento di ammoniaca hanno dimostrato l'esatto contrario. Nelle prove di attività ripetute sul campione esausto, ha mostrato un grado di disattivazione inferiore a quello riscontrato per l'OX-CZZ/FER 1:2 ma superiore a quello del cc-CZZ/FER 2:1. Ciò è in accordo con i risultati della analisi XRD da cui è emerso che, allo stato esausto, presenta cluster di rame metallico di dimensioni maggiori rispetto a quelle del cc-CZA/FER 2:1. Dalla analisi H₂-TPR è risultato, tra i catalizzatori studiati, quello con la maggiore tendenza a ridursi e ciò è confermato dall'analisi XPS. Le immagini FE-SEM hanno evidenziato una struttura ferrieritica lamellare presente nei campioni di OX-CZA/FER 2:1. Ciò non è attribuibile al metodo di sintesi (gel-oxalate co-precipitation) considerando che non si ha avuto nessun riscontro nelle immagini FE-SEM relative all'OX-CZZ/FER 1:2.

Tra i catalizzatori con carico di ferrierite doppio rispetto a quello degli ossidi metallici, il cc-CZA/FER 1:2 è risultato il più attivo a tutte le condizioni a cui è stato testato. Dalle analisi di chemisorbimento di azoto si è dimostrato essere il catalizzatore con maggiore microporosità e area superficiale. Le analisi XRD e XPS hanno messo in luce la sua non completa riduzione così come riscontrato anche nei campioni del cc-CZA/FER 2:1. Tuttavia, ciò non è stato confermato dalla analisi H₂-TPR. Dalle prove di NH₃ pulse chemisorption è emerso che il passaggio dallo stato fresco a quello esausto ha comportato un aumento della sua acidità totale.

L'OX-CZA/FER 1:2 è risultato poco attivo, portando a una conversione di CO₂ (circa il 15 %), di quasi 10 punti percentuali inferiore a quella ottenuta con il cc-CZA/FER 1:2 e ad una resa a DME pari a circa la metà (2%). Non ha mostrato migliori prestazioni rispetto al WI-CZZ/FER 1:2 ma è risultato leggermente più attivo del MIX-CZZ/FER 1:2 esibendo una maggiore selettività per il metanolo. A parità di metodo di sintesi è risultato molto meno prestante dell'OX-CZZ/FER 2:1 mostrando, tuttavia, una maggiore tendenza alla disattivazione rispetto a quest'ultimo. Dalle analisi XRD è emerso che, tra i catalizzatori freschi di tipo CZZ/FER 1:2, è quello con i cristalli di CuO di minori dimensioni (5 nm).

Dalle analisi XPS e H_2 -TPR è stata messa in evidenza la sua tendenza alla riduzione che risulta, tuttavia, inferiore a quella dell'OX-CZZ/FER 2:1. Dalle prove di NH_3 pulse chemisorption è risultato il catalizzatore più acido in assoluto mostrando, sorprendentemente, un'acidità superiore a quella della ferrierite nuda. Dalle immagini FE-SEM, i cluster metallici sono apparsi con forma spugnosa e la mappatura EDS evidenzia una fase metallica distribuita più uniformemente rispetto a quella dell'OX-CZZ FER 2:1 sintetizzato con lo stesso metodo (gel-oxalate co-precipitation).

Anche il WI-CZZ/FER 1:2 ha manifestato una scarsa attività portando a conversioni di CO_2 paragonabili a quelle ottenute con l'OX-CZZ/FER 1:2 (circa il 15 %) ma inferiori a quelle relative al MIX-CZZ/FER 1:2. Dalle prove di attività ripetute sul campione esausto, si è riscontrata una disattivazione simile a quella osservata per l'OX-CZZ/FER 1:2 ma superiore a quella del MIX-CZZ/FER 1:2. Dalle analisi di fisisorbimento di azoto è risultato meno microporoso e con area superficiale inferiore sia rispetto al OX-CZZ/FER 1:2 che al MIX-CZZ/FER 1:2. Il confronto tra i campioni "freschi" e quelli "esausti" del catalizzatore WI-CZZ/FER 1:2 non ha mostrato differenze significative di area superficiale e microporosità. L'analisi NH_3 pulse chemisorption e la NH_3 -TPD hanno rivelato la sua elevata acidità, che come per i campioni di OX-CZZ/FER 1:2, è risultata, addirittura, superiore a quella della ferrierite pura. Il passaggio dallo stato fresco a quello esausto non ha influenzato la frazione di siti acidi forti che sono risultati prevalenti rispetto a quelli deboli. Dalle immagini FE-SEM è emersa una scarsa omogeneità nella dispersione dei metalli sulla superficie anche se migliore di quella che si è riscontrata nel MIX-CZZ/FER 1:2.

Rispetto ai campioni di OX-CZZ/FER 1:2 e di WI-CZZ/FER 1:2, il MIX-CZZ/FER 1:2 ha esibito una maggior conversione di CO_2 (circa il 17%) ma essendo meno selettivo per il metanolo ha portato a più scarse rese a DME (inferiore all'1%) risultando il catalizzatore meno performante tra quelli studiati. Dalle prove di attività ripetute sul campione esausto, si è registrato un grado di disattivazione leggermente inferiore a quello del WI-CZZ/FER 1:2 e del OX-CZZ/FER 1:2. Le analisi di fisisorbimento di azoto hanno evidenziato una sua maggiore microporosità rispetto a quella degli altri catalizzatori di tipo CZZ/FER 1:2, che, tuttavia, è risultata inferiore nei campioni esausti. Si è dimostrato essere il catalizzatore con la più forte interazione tra ossidi metallici e ciò indica una sua minore tendenza a ridursi, come mostrato dalla analisi quantitativa dell' H_2 -TPR che ha rivelato un rapporto tra H_2 adsorbito e Cu metallico pari a 0,5. Le immagini di back scattering dell'analisi FE-SEM e la mappatura EDS hanno messo in evidenza una marcata mancanza di omogeneità nella dispersione dei metalli sulla sua superficie e la presenza di zone in cui la ferrierite sembra quasi completamente nuda.

In futuro, si potrebbe pensare di migliorare le prestazioni dei catalizzatori meno attivi studiando nuovi promotori ossidi in grado di abbassare l'energia di attivazione nella reazione di idrogenazione della CO_2 . Nella sintesi con i metodi gel-oxalate co-precipitation e wet impregnation, si potrebbe provare a sostituire i precursori dell'ossido di rame con quelli di altri metalli (ad esempio quelli dell'indio) oppure sintetizzare i sistemi CZZ/FER 1:2 apportando modifiche ai metodi di sintesi tradizionali. Sarebbe, inoltre, stimolante sviluppare e ingegnerizzare nuovi sistemi catalitici con strutture costituite da un core a base di metalli e uno shell poroso di ferrierite ed effettuare una nuova campagna di prove sperimentali sui catalizzatori ottenuti al fine di trovare la migliore soluzione per massimizzare la resa a DME.

6 Lista simboli

BJH	Barrett-Joyner -Halenda
BE	Binding energy (eV)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BPC	Back pressure controller
DAFI	Directive on the Deployment of Alternative Fuels Infrastructure
DFT	Density Functional Theory
DME	Dimetiletere
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
FID	Flame Ionization Detector
FWHM	Full Width at Half Maximum
GC	Gascromatografo
LHV	Lower heating value (MJ/kg)
MeOH	Metanolo
MFC	Mass flow controller
MTO	Methanol to Olefins
MWCNT	Multi-walled carbon <i>nanotubes</i>
OCSE	Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico
PLOT	Porous Layer Open Tubular
TCD	Thermal conductivity detector
TPD	Temperature programmed desorption
TPR	Temperature programmed reduction
UHV	Ultra high vacuum
WGS	Water Gas shift
WHSV	Weight hourly space velocity
WTT	Well To Tank
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
PI	Indicatore di pressione
PT	Trasmittitore di pressione
PV	Valvola a sfera a due vie

PSV	Valvola di sicurezza
TT	Trasmettitore di temperatura
RV	Riduttore di pressione manuale
V _i	i-esima valvola nell'impianto (con i=1,2,3,4, 5,...,n)
L _i	i-esima linea dell'impianto (con i=1,2,3,4,5,...,n)
MT	Termostato manuale
BP	Valvola manuale
E	Barilotto presente nell'impianto
c-CZA	Catalizzatore commerciale per la sintesi del metanolo costituito da rame zinco ed allumina
c-FER	Ferrierite commerciale
CZZ	Catalizzatore per la sintesi del metanolo costituito da rame zinco e zirconia
cc-CZA/FER 1:2	Catalizzatore commerciale con rapporto in peso tra CZA e FER pari a 0,5
cc-CZA/FER 2:1	Catalizzatore commerciale con rapporto in peso tra CZA e FER pari a 2
OX-CZZ/FER 1:2	Catalizzatore sintetizzato con metodo gel-oxalate co-precipitation con rapporto in peso tra CZZ e FER pari a 0,5
OX-CZZ/FER 2:1	Catalizzatore sintetizzato con metodo gel-oxalate co-precipitation con rapporto in peso tra CZZ e FER pari a 2
WI-CZZ/FER 1:2	Catalizzatore sintetizzato con metodo wet-impregnation con rapporto in peso tra CZZ e FER pari a 0,5
MIX-CZZ/FER 1:2	Catalizzatore costituito da miscela fisica tra CZZ e FER con rapporto in peso pari a 0,5
S _{LC}	Superficie letto catalitico nel reattore (mm ²)
D _{IR}	Diametro interno del reattore (mm)
L _c	Altezza letto catalitico nel reattore (mm)
d _{e,p}	Diametro esterno pozzetto nel reattore (mm)
m _c	Massa catalizzatore (g)
φ _c	Densità catalizzatore (kg/m ³)
V	Volume specifico totale di gas adsorbito (cm ³ /g _{cat})
V _m	Volume specifico di gas adsorbito necessario a formare un monolayer sulla superficie catalitica (cm ³ /g _{cat})
S	Area superficiale specifica (cm ² /g _{cat})
ṽ	Volume molare di gas (cm ³ /mol)
N _A	Numero di Avogadro (molecole/mole)

σ	Sezione trasversale occupata da una singola molecola di gas adsorbito ($\text{cm}^2/\text{molecola}$)
C	Costante legata al calore netto di adsorbimento nella analisi BET
r_k	Raggio di kelvin (nm)
r_p	Raggio di un poro (nm)
s	Spessore di liquido alla parete di un poro (nm)
γ	Tensione superficiale del liquido (N/m)
t	Spessore statistico (metodo t-plot) calcolato tramite l'equazione di Harkins-Jura (nm)
S_{mp}	Superficie specifica dei micropori ($\text{cm}^2/\text{g}_{cat}$)
V_{mp}	Volume specifico dei micropori ($\text{cm}^3/\text{g}_{cat}$)
V_p	Volume specifico dei pori ($\text{cm}^3/\text{g}_{cat}$)
D	Dimensione media dei cristalli (nm)
Fs	Fattore di forma nella equazione di Scherrer
h	Costante di Planck ($6,624 \cdot 10^{-34}$ J·s)
ϕ	Fattore correttivo utilizzato per il calcolo della binding energy (eV)
J	Numero quantico del momento angolare totale
l	Numero quantico orbitale
ms	Numero quantico magnetico di spin
C_j	Concentrazione relativa della specie j-esima rilevata dalla analisi XPS
I_j	Intensità del picco relativo alla j-esima specie nello spettro XPS (n°fotoelettroni/s)
sf	Sensitivity factor ($\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{n}^\circ \text{fotoelettroni}}{\text{s} \cdot \text{atomo}}$)
$A_{i,j}$	Area picco alla i-esima prova, per il j-esimo componente (per segnale FID pA·s, per segnale TCD $\mu\text{V} \cdot \text{sec}$)
\bar{A}_j	Valore medio dell'area del picco del j-esimo componente (per segnale FID pA·s, per segnale TCD $\mu\text{V} \cdot \text{sec}$)
y_j	Composizione molare del j-esimo componente nella miscela
$\varepsilon_{y,j}$	Errore associato al calcolo della composizione molare del j-esimo componente nella miscela
$\varepsilon_{A,j}$	Deviazione standard corretta dell'area del picco (in pA·s oppure in $\mu\text{V} \cdot \text{sec}$)
\dot{n}_F	Portata molare totale della miscela reagente (mol/h)
\dot{n}_p	Portata molare totale dei prodotti di reazione (mol/h)
$\dot{n}_{j,F}$	Portata molare del j-esimo componente nella miscela reagente (mol/h)
$\dot{n}_{j,p}$	Portata molare del j-esimo componente nella miscela dei prodotti (mol/h)

$\varepsilon_{\dot{n}_{j,p}}$	Errore associato alla portata molare del j-esimo componente nella miscela dei prodotti
$\dot{N}_{k,j}$	Portata atomica del k-esimo atomo nel j-esimo componente (atomi/h)
\dot{n}_k	Portata molare atomica totale del k-esimo atomo (mol/h)
$n_{k,j}$	Numero di atomi k nella singola molecola del j-esimo componente
\dot{n}_j	Portata molare del componente j-esimo (mol/h)
$\varepsilon_{\dot{n}_k}$	Errore associato alla portata molare totale del k-esimo atomo
ζ_{CO_2}	Conversione della CO ₂
$\sigma_{j,p}$	Selettività del j-esimo prodotto di reazione
$\varepsilon_{\zeta_{CO_2}}$	Errore associato alla conversione della CO ₂
ε_{σ_j}	Errore associato alla selettività del j-esimo prodotto
$\nu_{j,j}$	Coefficiente stechiometrico del j-esimo componente nella reazione j-esima che lo produce
η_j	Resa del j-esimo componente
ε_{η_j}	Errore associato alla resa del j-esimo componente
R	Costante universale dei gas (8314 J/kmol/K)
λ	Lunghezza d'onda di una radiazione elettromagnetica (Å)
E_k	Energia cinetica fotone (eV)

7 Riferimenti Bibliografici

- [1] “International Energy Outlook 2019 with projections to 2050.” U.S. Energy Information Administration Office of Energy Analysis U.S. Department of Energy Washington.
- [2] C. Bae and J. Kim, “Alternative fuels for internal combustion engines,” *Proc. Combust. Inst.*, 2017.
- [3] AA. VV., *Manuale Ambiente 2014*.
- [4] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, and E. Kinoshita, “The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review,” *Fuel*. 2008.
- [5] T. H. Fleisch, A. Basu, and R. A. Sills, “Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond,” *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2012.
- [6] B. Prabowo, M. Yan, M. Syamsiro, R. H. Setyobudi, and M. K. Biddinika, “State of the art of global dimethyl ether production and its potential application in Indonesia,” *Proc. Pakistan Acad. Sci. Part B*, 2017.
- [7] Mario Marchionna, “Vettori Energetici,” *Enciclopedia degli idrocarburi*. p. 312.
- [8] Gabriele Grea, “I vantaggi dei veicoli a trazione elettrica rispetto ai sistemi di propulsione tradizionale-La metodologia WTW per l’analisi delle alternative, potenzialità e limitidelle tecnologie disponibili.”
- [9] L.-B.-S. GmbH, “GM Well-to-Wheel Analysis of Energy Use and Greenhouse Gas Emissions of Advanced Fuel/Vehicle Systems—A European Study,” 2002.
- [10] M. Q. Wang and H. S. Huang, “A Full Fuel-Cycle Analysis of Energy and Emissions Impacts of Transportation Fuels Produced from Natural Gas,” *U.S. Dep. Energy*, 1999.
- [11] T. A. Semelsberger, R. L. Borup, and H. L. Greene, “Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel,” *J. Power Sources*, 2006.
- [12] E. Catizzone, G. Bonura, M. Migliori, F. Frusteri, and G. Giordano, “CO₂ recycling to dimethyl ether: State-of-the-art and perspectives,” *Molecules*. 2018.
- [13] A. O. Barel, M. Paye, and H. I. Maibach, *Handbook of cosmetic science and technology*. 2009.
- [14] S. S. Chadwick, “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry,” *Reference Services Review*. 1988.
- [15] V. Zacharopoulou and A. A. Lemonidou, “Olefins from biomass intermediates: A review,” *Catalysts*. 2018.
- [16] M. J. Bos and D. W. F. Brilman, “A novel condensation reactor for efficient CO₂ to methanol conversion for storage of renewable electric energy,” *Chem. Eng. J.*, 2015.
- [17] W. H. Chen, C. L. Hsu, and X. D. Wang, “Thermodynamic approach and comparison of two-step and single step DME (dimethyl ether) syntheses with carbon dioxide utilization,” *Energy*, 2016.
- [18] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, and M. R. Rahimpour, “Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2014.
- [19] M. H. Huang, H. M. Lee, K. C. Liang, C. C. Tzeng, and W. H. Chen, “An experimental study on single-step dimethyl ether (DME) synthesis from hydrogen and carbon monoxide under various catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015.
- [20] Z. Wu, J. Cole, H. L. Fang, M. Qin, and Z. He, “Revisiting Catalyst Structure and Mechanism in Methanol Synthesis,” *J. Adv. Nanomater.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–10, 2017.
- [21] W. H. Chen, B. J. Lin, H. M. Lee, and M. H. Huang, “One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity,” *Appl. Energy*, 2012.
- [22] X. Zhang, L. Zhong, Q. Guo, H. Fan, H. Zheng, and K. Xie, “Influence of the calcination on the activity and stability of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst in liquid phase methanol synthesis,” *Fuel*, vol. 89, no. 7, pp. 1348–1352, 2010.
- [23] S. Wang, D. Mao, X. Guo, G. Wu, and G. Lu, “Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts,” *Catal. Commun.*, 2009.
- [24] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, “Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol,” *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 185–194, 2007.
- [25] R. Raudaskoski, M. V. Niemelä, and R. L. Keiski, “The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used in methanol synthesis from CO₂ and H₂,” in *Topics in Catalysis*, 2007.
- [26] O. V. Artamonova, O. V. Almjashaeva, I. Y. Mittova, and V. V. Gusarov, “Zirconia-based nanocrystals in the ZrO₂-In₂O₃ system,” *Inorg. Mater.*, 2006.
- [27] O. Martin *et al.*, “Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2016.
- [28] A. R. Keshavarz, M. Rezaei, and F. Yaripour, “Nanocrystalline gamma-alumina: A highly active catalyst for dimethyl ether synthesis,” *Powder Technol.*, 2010.
- [29] M. Stiefel, R. Ahmad, U. Arnold, and M. Döring, “Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions,” *Fuel Process. Technol.*, 2011.
- [30] Z. Hosseini, M. Taghizadeh, and F. Yaripour, “Synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ by sol-gel and precipitation methods for

- methanol dehydration to dimethyl ether," *J. Nat. Gas Chem.*, 2011.
- [31] Y. Sang *et al.*, "Catalytic performance of hierarchical H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether," *J. Energy Chem.*, 2013.
- [32] S. Hosseini, M. Taghizadeh, and A. Eliassi, "Optimization of hydrothermal synthesis of H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether using full factorial design," *J. Nat. Gas Chem.*, 2012.
- [33] Y. Wang, W. L. Wang, Y. X. Chen, J. J. Zheng, and R. F. Li, "Synthesis of dimethyl ether from syngas using a hierarchically porous composite zeolite as the methanol dehydration catalyst," *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, 2013.
- [34] G. Pop, G. Bozga, R. Ganea, and N. Natu, "Methanol conversion to dimethyl ether over H-SAPO-34 catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 15, pp. 7065–7071, 2009.
- [35] V. Siva Kumar, A. H. Padmasri, C. V. V. Satyanarayana, I. Ajit Kumar Reddy, B. David Raju, and K. S. Rama Rao, "Nature and mode of addition of phosphate precursor in the synthesis of aluminum phosphate and its influence on methanol dehydration to dimethyl ether," *Catal. Commun.*, vol. 7, no. 10, pp. 745–751, 2006.
- [36] Q. Li, C. Xin, and P. Lian, "The synthesis and application of CuO-ZnO/HZSM-5 catalyst with core-shell structure," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 21, pp. 2187–2195, 2012.
- [37] D. Wang, Y. Han, Y. Tan, and N. Tsubaki, "Effect of H₂O on Cu-based catalyst in one-step slurry phase dimethyl ether synthesis," *Fuel Process. Technol.*, 2009.
- [38] A. Bakopoulos, "Multiphase fluidization in large-scale slurry jet loop bubble columns for methanol and or dimethyl ether production," *Chem. Eng. Sci.*, 2006.
- [39] F. Frusteri *et al.*, "Direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield," *J. CO₂ Util.*, vol. 18, pp. 353–361, 2017.
- [40] G. Bonura, C. Cannilla, L. Frusteri, and F. Frusteri, "The influence of different promoter oxides on the functionality of hybrid CuZn-ferriite systems for the production of DME from CO₂-H₂ mixtures," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 544, no. September, pp. 21–29, 2017.
- [41] G. Bonura, C. Cannilla, L. Frusteri, A. Mezzapica, and F. Frusteri, "DME production by CO₂ hydrogenation: Key factors affecting the behaviour of CuZnZr/ferriite catalysts," *Catal. Today*, 2017.
- [42] M. H. Zhang, Z. M. Liu, G. D. Lin, and H. Bin Zhang, "Pd/CNT-promoted CuZrO₂/HZSM-5 hybrid catalysts for direct synthesis of DME from CO₂/H₂," *Appl. Catal. A Gen.*, 2013.
- [43] G. Bonura, M. Cordaro, L. Spadaro, C. Cannilla, F. Arena, and F. Frusteri, "Applied Catalysis B : Environmental Hybrid Cu – ZnO – ZrO₂ / H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 140–141, pp. 16–24, 2013.
- [44] G. Bonura *et al.*, "Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation," *Catal. Today*, vol. 228, pp. 51–57, 2014.
- [45] "No Title." [Online]. Available: www.slideshare.net/sgarrab/mate-280-characterization-of-powders-and-porous-materials. [Accessed: 18-Sep-2019].
- [46] Z. A. Alothman, "A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials," *Materials*. 2012.
- [47] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, 1951.
- [48] Z. Zhang, M. Thiery, and V. Baroghel-Bouny, "Investigation of moisture transport properties of cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, 2016.
- [49] Y. Zhang, F. L.-Y. Lam, Z.-F. Yan, and X. Hu, "Review of Kelvin's Equation and Its Modification in Characterization of Mesoporous Materials," *Chinese J. Chem. Phys.*, 2006.
- [50] J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, and T. J. Osinga, "Thet-curve of multimolecular N₂-adsorption," *J. Colloid Interface Sci.*, 1966.
- [51] J. Čejka, A. Corma, and S. Zones, *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. 2010.
- [52] R. D. Beaty and J. D. Kerber, "Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, Second Edition," *Perkin-Elmer Corp.*, 1993.
- [53] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, 2015.
- [54] "No Title." [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction.png. [Accessed: 19-Sep-2019].
- [55] R. Jacob, H. G. Nair, and J. Isac, "Structural and Morphological Studies of Nano-Crystalline Ceramic BaSr_{0.9}Fe_{0.1}TiO₄," *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, 2015.
- [56] M. Fadoni and L. Lucarelli, "Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1999.
- [57] K. H. Kim, Z. Akase, T. Suzuki, and D. Shindo, "Charging effects on SEM/SIM contrast of metal/insulator system in various metallic coating conditions," *Mater. Trans.*, 2010.
- [58] D. Semnani, "Geometrical characterization of electrospun nanofibers," in *Electrospun Nanofibers*, 2016.
- [59] M. Nazarov and D. Y. Noh, *New generation of Europium- and Terbium-activated phosphors: From syntheses to applications*.

- 2011.
- [60] "No Title." [Online]. Available: <https://studylibit.com/doc/790918/la-spettroscopia-di-fotoemissione---physicscom>. [Accessed: 12-Sep-2019].
- [61] "No Title." [Online]. Available: <https://www.jeol.co.jp/en/science/xps.html>. [Accessed: 19-Sep-2019].
- [62] R. Montanari, "Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali: Dal laboratorio alla produzione," *Metallurgia Italiana*. 2004.
- [63] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. 1992.
- [64] K. C. Waugh, "Methanol synthesis," *Catalysis Letters*. 2012.
- [65] S. Bailey and K. C. Waugh, "Comment on the use of temperature-programmed desorption of H₂ as a tool to determine metal surface area of Cu catalysts," *Catal. Letters*, 1993.
- [66] J. L. G. Fierro, I. Melián-Cabrera, and M. López Granados, "Pd-modified Cu-Zn catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂ mixtures: Catalytic structures and performance," *J. Catal.*, vol. 210, no. 2, pp. 285–294, 2002.
- [67] S. Chen *et al.*, "Effect of Vapor-phase-treatment to CuZnZr Catalyst on the Reaction Behaviors in CO₂ Hydrogenation into Methanol," *ChemCatChem*, 2019.
- [68] H. Chen *et al.*, "A citric acid-assisted deposition strategy to synthesize mesoporous SiO₂-confined highly dispersed LaMnO₃ perovskite nanoparticles for: N -butylamine catalytic oxidation," *RSC Adv.*, 2019.
- [69] C. Gionco *et al.*, "Synthesis and characterization of Ce and Er doped ZrO₂ nanoparticles as solar light driven photocatalysts," *J. Alloys Compd.*, 2019.
- [70] S. Hernández *et al.*, "Insights into the sunlight-driven water oxidation by Ce and Er-doped ZrO₂," *Front. Chem.*, 2018.
- [71] C. Cotirlan, A. C. Galca, C. S. Ciobanu, and C. Logofatu, "The study of the silicon oxide thickness on crystalline Si by X-ray photoelectron spectroscopy and spectroscopic ellipsometry," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2010.

8 Ringraziamenti

Ringrazio il mio relatore, il prof. Samir Bensaid, che mi ha guidato nella stesura di questa tesi dimostrandosi sempre comprensivo e paziente, incoraggiandomi a fare sempre meglio. Un grazie va anche al prof. Raffaele Pirone che mi ha dato preziosi consigli durante la fase di prove sperimentali. Un sentito ringraziamento va al dottor Fabio Salomone che, con grande competenza e serietà, mi ha guidato durante la fase sperimentale aiutandomi, inoltre, nella stesura della tesi. Un grazie va anche al dottor Alexandru Morosanu che si è sempre dimostrato disponibile a darmi buoni consigli.

Ringrazio mia cognata Anna che, con la sua simpatia, mi trasmette sempre il buon umore. Un grande grazie va alla mia compagna, Daniela, che mi ha saputo aspettare, standomi sempre vicino con amore, donandomi la sua dolcezza e il suo splendido sorriso. Ringrazio mio fratello Cristian per avermi sopportato in quest'ultimo anno in cui abbiamo condiviso casa, riuscendo a strapparmi un sorriso anche nei momenti più duri. Ringrazio la mia cara mamma che, come ha sempre fatto, mi ha sostenuto anche in quest'ultimo periodo non facendomi mai sentire solo. Il più grande e sentito ringraziamento va a mio padre per essere sempre stato presente nonostante i momenti bui che ha attraversato, per aver sempre creduto in me e per avermi insegnato che bisogna sempre guardare avanti con coraggio e con fiducia.