

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

Effetto del metodo di preparazione di catalizzatori rame/ceria per l'idrogenazione di CO₂ a metanolo



Relatori

Prof. Raffaele Pirone

Prof. Samir Bensaid

Candidato

Gianni De Lillo

Dicembre 2020

Indice	
Indice Figure	3
Indice Tabelle.....	7
1. Introduzione.....	9
2. Sintesi del metanolo	15
2.1. Considerazioni termodinamiche.....	15
2.2. Principali sistemi catalitici per la sintesi del metanolo.....	21
3. Metodologia.....	22
3.1. Tecniche di sintesi dei catalizzatori.....	22
3.1.1. Solution Combustion Synthesis (SCS)	22
3.1.2. Wet Impregnation (WI).....	24
3.1.3. Gel-Oxalate Co-Precipitation (OX)	25
3.2. Caratterizzazioni chimico-fisiche.....	27
3.2.1. Area superficiale specifica e porosimetria	27
3.2.2. XRD.....	30
3.2.3. FESEM.....	32
3.2.4. H ₂ -TPR.....	33
3.2.5. CO ₂ -TPD.....	35
3.2.6. ICP-MS	36
3.3. Prove di durata e di attività	39
3.3.1. Condizioni operative.....	39
3.3.2. Reattore.....	39
3.3.3. Descrizione dell'attività sperimentale.....	40
3.3.4. Analisi quantitativa dei dati.....	41
4. Risultati e discussione	43
4.1. Caratterizzazioni chimico-fisiche.....	43
4.1.1. Area superficiale specifica e porosimetria	43
4.1.2. XRD.....	52
4.1.3. FESEM.....	61
4.1.4. H ₂ -TPR.....	67
4.1.5. CO ₂ -TPD.....	75
4.1.6. ICP-MS	81
4.2. Test catalitici.....	82
4.2.1. Prove di durata.....	82
4.2.2. Prove di attività	85
5. Conclusioni.....	97
6. Riferimenti bibliografici.....	101
7. Ringraziamenti.....	104

Indice Figure

- Figura 1.1.** Anomalia della temperatura media globale a partire dal periodo pre-industriale (1850-1900) (immagine tratta da [2] con modifiche).
- Figura 1.2.** Magnitudo degli impatti e/o dei rischi per persone, economie ed ecosistemi, in funzione dell'entità del riscaldamento globale rispetto al periodo pre-industriale (immagine tratta da [4] con modifiche).
- Figura 1.3.** Andamento delle emissioni globali di GHG, per tipo di gas e fonte di emissione, nel periodo 1990-2018 (immagine tratta da [7] con modifiche).
- Figura 1.4.** Andamento del consumo di energia globale di tipo fossile e non fossile (a) e di tipo rinnovabile e nucleare (b), nel periodo 2010-2018 (immagine tratta da [7] con modifiche).
- Figura 1.5.** Metodi di produzione di H₂ rinnovabile e livelli attuali di sviluppo [12].
- Figura 1.6.** Scenari evolutivi (2100) delle emissioni di CO₂ in uno scenario di *business as usual* (in rosso) o di implementazione di tecnologie di mitigazione e rimozione (in blu) (immagine tratta da [14] con modifiche).
- Figura 2.1.** Conversione di equilibrio della CO₂ al variare della temperatura, nel caso della sola MS (curva nera), della sola rWGS (curva rossa) e dell'insieme delle due reazioni concorrenti (MS + rWGS) (curva blu).
- Figura 2.2.** Resa di equilibrio a CH₃OH al variare della temperatura, nel caso della sola MS (curva nera) e dell'insieme delle due reazioni concorrenti (MS + rWGS) (curva rossa).
- Figura 2.3.** Resa di equilibrio a CO al variare della temperatura, nel caso della sola rWGS (curva nera) e dell'insieme delle due reazioni concorrenti (MS + rWGS) (curva rossa).
- Figura 2.4.** Effetto della pressione sulla conversione della CO₂, al variare della temperatura (H₂/CO₂ = 3:1).
- Figura 2.5.** Effetto della pressione sulla resa a metanolo, al variare della temperatura (H₂/CO₂ = 3:1).
- Figura 2.6.** Effetto della pressione sulla resa a CO, al variare della temperatura (H₂/CO₂ = 3:1).
- Figura 2.7.** Effetto del rapporto H₂/CO₂ in ingresso sulla conversione di equilibrio della CO₂ (P=25 bar).
- Figura 2.8.** Effetto del rapporto molare H₂/CO₂ in ingresso sulla resa di equilibrio a CH₃OH (P=25 bar).
- Figura 2.9.** Effetto del rapporto molare H₂/CO₂ in ingresso sulla resa di equilibrio a CO (P=25 bar).
- Figura 3.1.** I sei tipi di isoterme di fisisorbimento di gas, secondo la classificazione IUPAC (immagine tratta da [34]).
- Figura 3.2.** Schema concettuale del modello BJH (immagine tratta da [37]).
- Figura 3.3.** Diffrazione di raggi-X da centri di diffrazione posti su piani reticolari paralleli e adiacenti di un cristallo: dimostrazione della legge di Bragg [40].
- Figura 3.4.** Schema concettuale di un generico diffrattometro a raggi-X [41].
- Figura 3.5.** Schema di un microscopio elettronico a scansione con emissione di campo (immagine tratta da [43]).
- Figura 3.6.** Dettaglio della scansione della superficie del campione, con generazione di elettroni secondari inviati al microscopio (immagine tratta da [43]).
- Figura 3.7.** Schema di un impianto per analisi TPR e TPD (immagine tratta da [45]).
- Figura 3.8.** CuO in fili per calibrazione strumento.
- Figura 3.9.** Schema di strumento per analisi ICP-MS (immagine tratta da [50]).
- Figura 3.10.** Reattore reale e schema (lo schema è tratto da [53]).
- Figura 4.1.** Variazione di area superficiale e porosità dei campioni WI calcinati al variare della composizione.
- Figura 4.2.** Distribuzione dei mesopori dei catalizzatori 5Cu/CeO₂ e 32Cu/CeO₂ calcinati ed invecchiati.
- Figura 4.3.** Distribuzione dei mesopori della CeO₂ SCS100 calcinata, usata come supporto per i catalizzatori WI.
- Figura 4.4.** Variabilità dell'area BET del campione Cu₄₀Ce₆₀ con il rapporto urea/nitrati (Φ).
- Figura 4.5.** Variazione di area superficiale e porosità dei campioni SCS100 calcinati al variare della composizione (SCS100).
- Figura 4.6.** Confronto tra le distribuzioni del volume (a) e delle aree (b) dei mesopori degli ossidi misti calcinati (SCS100).
- Figura 4.7.** Confronto tra microporosità e porosità meso + macro degli ossidi misti calcinati al variare della composizione (SCS100).
- Figura 4.8.** Confronto tra area superficiale dei micropori ed esterna (mesopori + macropori) degli ossidi misti calcinati al variare della composizione (SCS100).
- Figura 4.9.** Effetto dell'*aging* sull'area BET (a) e microporosa (b) degli ossidi misti al variare della composizione (SCS100).
- Figura 4.10.** Variazione di area superficiale e porosità dei campioni OX freschi, al variare della composizione.

Figura 4.11. Distribuzione del volume (a) e dell'area superficiale (b) dei mesopori dei campioni OX calcinati.

Figura 4.12. Diffrattogrammi dei campioni WI allo stato calcinato e della CeO₂ SCS100.

Figura 4.13. Diffrattogrammi dei campioni WI allo stato invecchiato.

Figura 4.14. Diffrattogrammi dei campioni SCS calcinati.

Figura 4.15. Diffrattogrammi dei campioni SCS100 invecchiati.

Figura 4.16. Effetto del *fuel-to-oxidizer ratio* sul diffrattogramma del campione CuO SCS.

Figura 4.17. Effetto del *fuel-to-oxidizer ratio* sul diffrattogramma del campione CuO.

Figura 4.18. Diffrattogrammi dei campioni OX calcinati.

Figura 4.19. Diffrattogrammi dei catalizzatori OX invecchiati.

Figura 4.20. Micrografie dei campioni WI calcinati.

Figura 4.21. Micrografie dei campioni SCS100 calcinati.

Figura 4.22. Micrografie dei catalizzatori misti OX invecchiati.

Figura 4.23. Profili H₂-TPR dei catalizzatori WI.

Figura 4.24. Profili H₂-TPR dei catalizzatori SCS100.

Figura 4.25. Profili H₂-TPR dei campioni Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100, SCS200.

Figura 4.26. Correlazione fra il consumo specifico di H₂ a bassa temperatura (100-300°C) e il rapporto urea/nitrati Φ nei campioni Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200.

Figura 4.27. Correlazione fra il consumo specifico di H₂ a bassa temperatura (100-300°C) e la dimensione media dei cristalliti di CeO₂ nei campioni Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200.

Figura 4.28. Profili H₂-TPR dei catalizzatori OX.

Figura 4.29. Profili H₂-TPR campioni SCS/OX attorno a 500°C: (a) Cu₄₀Ce₆₀, (b) Cu₆₀Ce₄₀, (c) Cu₈₀Ce₂₀.

Figura 4.30. Confronto globale di riducibilità tra tecniche di sintesi WI, SCS e OX.

Figura 4.31. Profili CO₂-TPD per i catalizzatori WI invecchiati e per la CeO₂ calcinata (pre-ridotti).

Figura 4.32. Profili CO₂-TPD per i catalizzatori SCS100 invecchiati e per la CeO₂ calcinata (pre-ridotti).

Figura 4.33. Profili CO₂-TPD per i catalizzatori Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100, SCS200, allo stato invecchiato (pre-ridotti).

Figura 4.34. Correlazione tra CO₂ desorbita e rapporto urea/nitrati utilizzato nella sintesi SCS del Cu₄₀Ce₆₀.

Figura 4.35. Profili CO₂-TPD per i catalizzatori OX allo stato invecchiato e per la CeO₂ OX calcinata (pre-ridotti).

Figura 4.36. Correlazione tra quantità di CO₂ desorbita e frazione atomica di Cu nei campioni OX.

Figura 4.37. Confronto globale di desorbimento di CO₂ tra tecniche di sintesi WI, SCS e OX.

Figura 4.38. Risultati della prova di stabilità (20 ore, 275°C) dei catalizzatori WI.

Figura 4.39. Risultati della prova di stabilità (20 ore, 275°C) dei catalizzatori SCS100.

Figura 4.40. Risultati della prova di stabilità dei catalizzatori Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200.

Figura 4.41. Risultati della prova di stabilità (20 ore, 275°C) dei catalizzatori OX.

Figura 4.42. Risultati dei test di attività dei catalizzatori WI: conversione relativa di CO₂, confronto con equilibrio.

Figura 4.43. Risultati dei test di attività dei catalizzatori WI: conversione relativa di CO₂, confronto tra i campioni.

Figura 4.44. Risultati dei test di attività dei catalizzatori WI: selettività a metanolo.

Figura 4.45. Risultati dei test di attività dei catalizzatori WI: resa a metanolo, confronto con equilibrio.

Figura 4.46. Risultati dei test di attività dei catalizzatori WI: resa a metanolo, confronto tra i campioni.

Figura 4.47. Risultati dei test di attività dei catalizzatori SCS100: conversione relativa di CO₂.

Figura 4.48. Risultati dei test di attività dei catalizzatori SCS100: selettività a metanolo.

Figura 4.49. Risultati dei test di attività dei catalizzatori SCS100: resa a metanolo, confronto con equilibrio.

Figura 4.50. Risultati dei test di attività dei catalizzatori SCS100: resa a metanolo, confronto tra i campioni.

Figura 4.51. Risultati dei test di attività dei catalizzatori Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200: conversione relativa di CO₂.

Figura 4.52. Risultati dei test di attività dei catalizzatori Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200: selettività a metanolo.

Figura 4.53. Risultati dei test di attività dei catalizzatori Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200: resa a metanolo.

Figura 4.54. Effetto della variazione del rapporto H₂/CO₂ in ingresso sulla conversione relativa di CO₂ (Cu₄₀Ce₆₀ SCS100).

Figura 4.55. Effetto della variazione del rapporto H₂/CO₂ sulla selettività a metanolo (Cu₄₀Ce₆₀ SCS100).

Figura 4.56. Effetto della variazione della portata totale sulla conversione relativa di CO_2 , a parità di massa di catalizzatore (1 g).

Figura 4.57. Effetto della variazione della portata totale sulla selettività a metanolo, a parità di massa di catalizzatore (1 g).

Figura 4.58. Risultati dei test di attività dei catalizzatori OX: conversione relativa di CO_2 .

Figura 4.59. Risultati dei test di attività dei catalizzatori OX: selettività a metanolo.

Figura 4.60. Risultati dei test di attività dei catalizzatori OX: resa a metanolo, confronto con equilibrio.

Figura 4.61. Risultati dei test di attività dei catalizzatori OX: resa a metanolo, confronto tra i campioni.

Figura 5.1. Andamento della selettività a metanolo in funzione della conversione relativa di CO_2 per i campioni $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$, $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ e $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$, al variare della tecnica di sintesi (WI, SCS, OX).

Figura 5.2. Variazione della conversione di CO_2 in funzione dell'area BET dei campioni $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$, $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ e $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$, al variare della tecnica di sintesi (WI, SCS, OX).

Figura 5.3. Correlazione tra conversione di CO_2 e diametro dei cristalliti di Cu nei campioni $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$, $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ e $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ al variare della tecnica di sintesi (WI, SCS, OX).

Figura 5.4. Sinergia tra i cristalliti di Cu e di CeO_2 : resa di metanolo a 250°C in funzione dei cristalliti di Cu, al variare della tecnica di sintesi (WI, SCS, OX).

Figura 5.5. Confronto finale tra le prestazioni dei migliori catalizzatori Cu-Ce ($\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ e $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$, SCS e OX) ed il catalizzatore commerciale di tipo CZA, con riferimento al valore di equilibrio termodinamico di resa di metanolo.

Indice Tabelle

- Tabella 2.1.** Breve confronto tra catalizzatori per la sintesi del metanolo da idrogenazione di CO₂ (tabella ricavata da [25] con modifiche).
- Tabella 3.1.** Parametri operativi per la *Solution Combustion Synthesis* (SCS).
- Tabella 3.2.** Parametri operativi per la *Wet Impregnation* (WI).
- Tabella 3.3.** Parametri operativi per la *Gel-Oxalate Co-Precipitation* (OX).
- Tabella 3.4.** Calcolo del volume di soluzione digerita tale che, diluita con acqua fino a volume noto, dà una concentrazione di circa 1 mg/L di Cu, ovvero di Ce.
- Tabella 3.5.** Composizione dei campioni inviati all'ICP-MS.
- Tabella 3.6.** Composizione gas di calibrazione del GC.
- Tabella 3.7.** Parametri della curva di calibrazione del GC.
- Tabella 4.1.** Aree superficiali e porosità specifiche dei catalizzatori WI, allo stato calcinato ed invecchiato.
- Tabella 4.2.** Aree superficiali e porosità specifiche dei catalizzatori SCS allo stato calcinato ed invecchiato.
- Tabella 4.3.** Aree e porosità specifiche dei campioni OX, allo stato calcinato, fresco (Cu₄₀Ce₆₀) ed invecchiato.
- Tabella 4.4.** Confronto fra area dei micropori e area BET per i campioni OX.
- Tabella 4.5.** Dimensioni medie dei cristalliti dei campioni WI calcinati e invecchiati, calcolate sulla base dei picchi di diffrazione massimi.
- Tabella 4.6.** Dimensioni dei cristalliti di CuO, Cu e CeO₂ calcolate sulla base dei picchi di diffrazione massimi.
- Tabella 4.7.** Dimensioni dei cristalliti dei campioni CuO e Cu₄₀Ce₆₀ a vari *fuel-to-oxidizer ratio* (Φ).
- Tabella 4.8.** Dimensioni medie dei cristalliti dei campioni OX allo stato calcinato ed invecchiato, calcolate sulla base dei picchi di diffrazione massimi.
- Tabella 4.9.** Analisi quantitativa degli esperimenti di H₂-TPR sui catalizzatori WI.
- Tabella 4.10.** Analisi quantitativa degli esperimenti di H₂-TPR sui catalizzatori SCS.
- Tabella 4.11.** Analisi quantitativa degli esperimenti di H₂-TPR sui catalizzatori OX.
- Tabella 4.12.** Analisi quantitativa CO₂-TPD: catalizzatori WI invecchiati e CeO₂ calcinata (pre-ridotti).
- Tabella 4.13.** Analisi quantitativa CO₂-TPD: catalizzatori SCS100 invecchiati e CeO₂ calcinata (pre-ridotti).
- Tabella 4.14.** Analisi quantitativa CO₂-TPD: catalizzatori invecchiati Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, 100 e 200 (pre-ridotti).
- Tabella 4.15.** Analisi quantitativa CO₂-TPD: campioni OX.
- Tabella 4.16.** Composizione reale dei catalizzatori calcinati ottenuta mediante analisi ICP-MS.

1. Introduzione

Le attività umane incidono in maniera importante sul clima e sul riscaldamento del pianeta, ricavando l'energia che serve a soddisfare i bisogni della società dalla combustione di fonti fossili, intensificando la deforestazione e aumentando gli allevamenti intensivi di bestiame [1]. Questi sono alcuni esempi di azioni che comportano l'immissione in atmosfera di una quantità enorme di gas ad effetto serra, responsabili dell'incremento della temperatura media globale rispetto al livello pre-industriale (1850-1900) (Figura 1.1). Molti dei gas che creano il cosiddetto effetto serra sono già naturalmente presenti negli strati bassi dell'atmosfera; peraltro, la loro presenza è indispensabile per la vita sulla Terra, dato che la temperatura media superficiale, calcolata considerando i flussi di energia entranti ed uscenti e senza tenere conto del calore che quei gas assorbono vibrando ad elevata frequenza, è di -18°C [3]. I gas serra, quindi, esercitano di per sé una funzione essenziale, ma l'aumento incontrollato della loro concentrazione atmosferica fa sì che l'assorbimento della radiazione infrarossa emessa dalla superficie terrestre risulti eccessivo. Questo fa sì che il pianeta si riscaldi al punto tale da mettere in serio pericolo gli ecosistemi, la società e la stessa salute dell'uomo. La Figura 1.2 illustra come l'entità dell'innalzamento termico abbia un effetto più o meno drastico sugli impatti/rischi associati a cinque ambiti che risultano preoccupanti per l'incolumità delle persone, le attività economiche e gli ecosistemi (*Reasons for concern, RFC*). In particolare, pare evidente che limitare il riscaldamento globale a $+0.5^{\circ}\text{C}$ rispetto al periodo 2006-2015, anziché a $+1^{\circ}\text{C}$, ha degli effetti mitigativi non trascurabili [4].

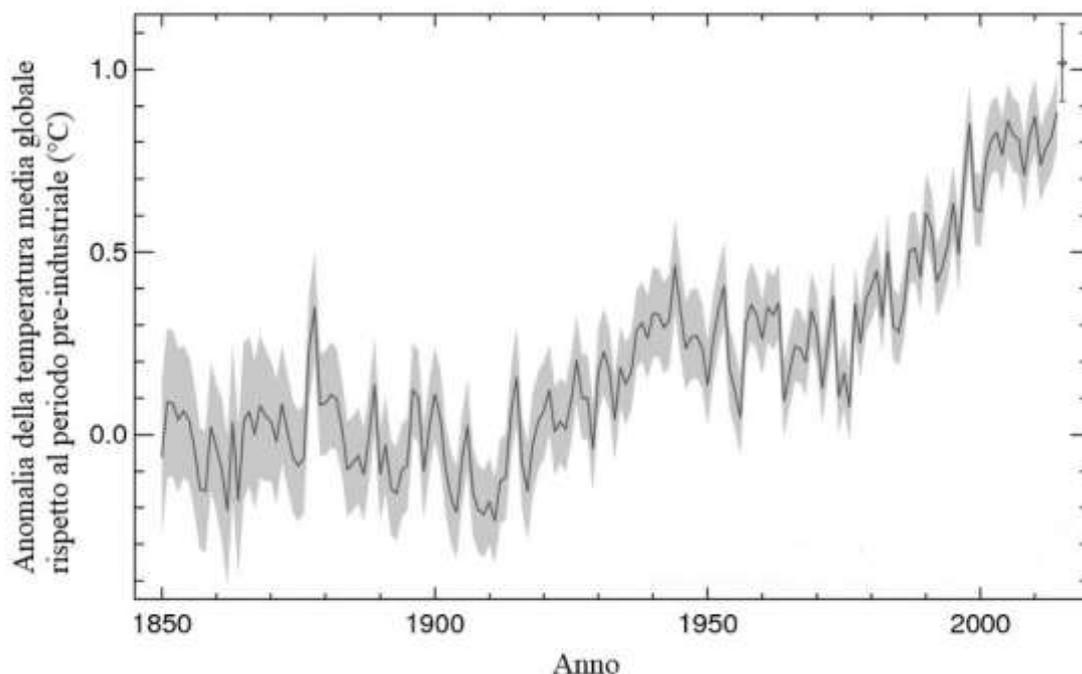


Figura 1.1. Anomalia della temperatura media globale a partire dal periodo pre-industriale (1850-1900) (immagine tratta da [2] con modifiche).

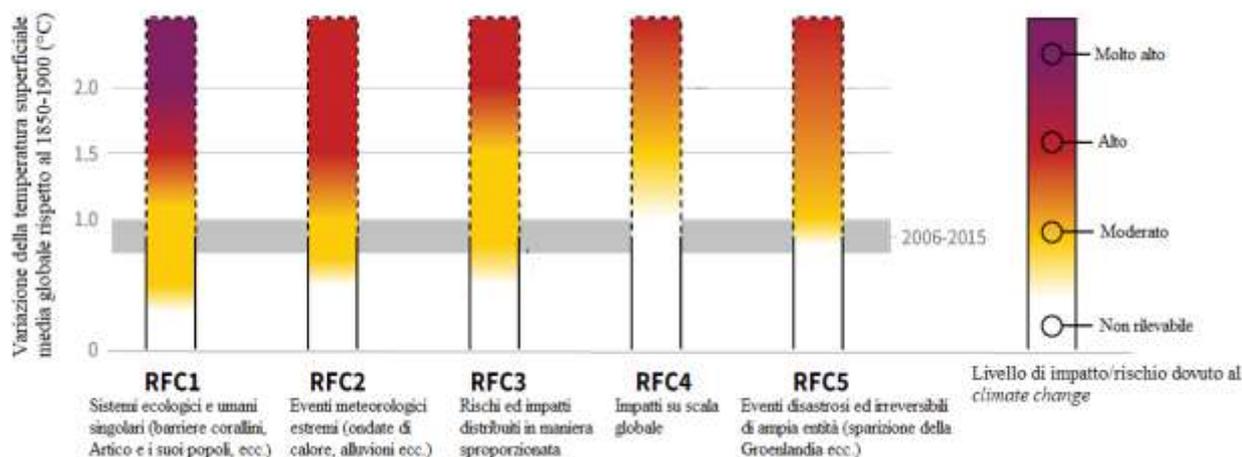


Figura 1.2. Magnitudo degli impatti e/o dei rischi per persone, economie ed ecosistemi, in funzione dell'entità del riscaldamento globale rispetto al periodo pre-industriale (immagine tratta da [4] con modifiche).

I tre principali gas ad effetto serra sono l'anidride carbonica (CO_2), il metano (CH_4) e il protossido di azoto (N_2O). Il primo è il gas serra emesso in maggiori quantità, e deriva essenzialmente dalla combustione dei combustibili di origine fossile, quali carbone, olio combustibile e gas naturale. Il 64% del riscaldamento globale di origine antropica dipende dall'emissione di CO_2 . Gli altri due gas vengono emessi in quantità minori, ma il loro contributo al riscaldamento globale non è per questo motivo trascurabile, dato che essi intrappolano il calore in maniera più efficiente. In particolare, è stato stimato che rilasciare 1 kg di CH_4 equivale a rilasciare 28 kg di CO_2 , mentre 1 kg di N_2O equivale a 298 kg di CO_2 [5]. Le principali fonti di emissione di metano e protossido di azoto sono, rispettivamente, gli allevamenti bovini e ovini ed i fertilizzanti azotati. Si stima che essi contribuiscono per il 17% e per il 6% del riscaldamento della superficie terrestre. Esiste una quarta categoria di gas serra: i cosiddetti F-Gas: SF_6 , idrofluorocarburi (HFC) e perfluorocarburi (PFC) [1]. Essi sono molto meno prevalenti dei primi tre, ma hanno un *Global Warming Potential* (GWP) estremamente più alto. Per avere un'idea di quanto i gas fluorurati possano essere impattanti in termini di riscaldamento globale, basta pensare che l'emissione di 1 kg di SF_6 equivale a emettere 22.8 tonnellate di CO_2 , che equivale al quantitativo di CO_2 emesso dalla circolazione di 5 automobili in un anno [5].

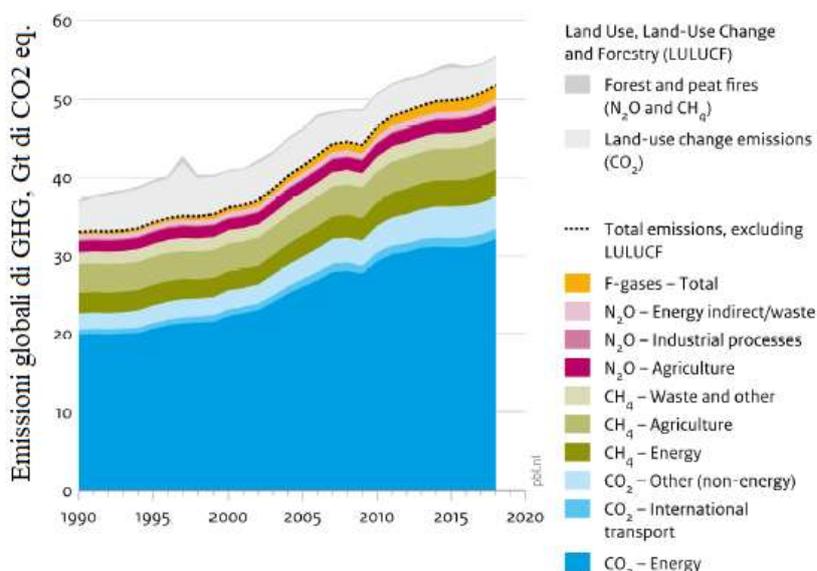


Figura 1.3. Andamento delle emissioni globali di GHG, per tipo di gas e fonte di emissione, nel periodo 1990-2018 (immagine tratta da [7] con modifiche).

La Figura 1.3 mostra l'andamento delle emissioni globali di *Greenhouse Gases* (GHG), per tipo di gas e di sorgente, nel periodo 1990-2018. Appare evidente come il settore energetico assorba la quasi totalità delle emissioni di CO₂. Inoltre, si osserva che la sola quantità di CO₂ generata per produrre energia conta per più della metà delle emissioni totali di gas serra. Nel 2018 circa il 90% delle emissioni di CO₂ derivava dalla combustione di carbone, olio combustibile e gas naturale, che rappresentavano rispettivamente il 39%, il 31% e il 18%. Le emissioni legate ai combustibili fossili possono essere ridotte in maniera significativa solo con una massiccia transizione verso fonti di energia rinnovabile, quali l'idroelettrico, l'eolico, il solare ed i bio-combustibili prodotti in maniera sostenibile, od anche verso il nucleare purché prodotto a partire da miniere di alta qualità, cioè ad elevato rendimento di U₂O₃ per tonnellata di minerale processato, per le quali è stato stimato che la CO₂ prodotta dall'intero ciclo vita varia tra un terzo e la metà di quella emessa da una centrale a gas di taglia equivalente [6]. Sebbene nell'ultimo decennio si stia assistendo ad una crescita delle rinnovabili ad un ritmo più veloce rispetto alle fonti tradizionali (come riportato in Figura 1.4a), la quantità di energia rinnovabile prodotta in termini assoluti non è ancora sufficiente a sopperire da sola alla crescita della domanda globale, che per essere soddisfatta continuerà a richiedere il ricorso ai combustibili fossili, con la conseguenza che le emissioni di CO₂ non si arresteranno. Alla fine del 2018 la fornitura mondiale di energia proveniva ancora per il 76% da combustibili fossili, con il 29% rappresentato da olio combustibile, il 25% da carbone ed il 22% da gas naturale. Il rimanente 24% era dato da energie rinnovabili e nucleare. Le biomasse rappresentavano la fonte di energia di tipo non-fossile più importante (9%), seguita da idroelettrico (6%), solare ed eolico (5%) e nucleare (4%) (Figura 1.4b) [7].

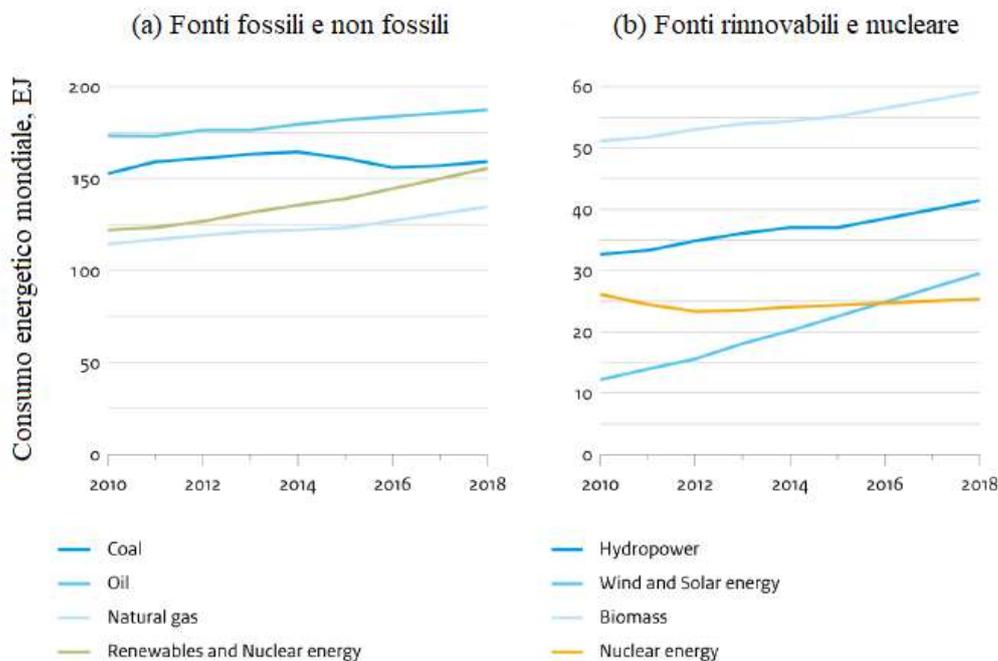


Figura 1.4. Andamento del consumo di energia globale di tipo fossile e non fossile (a) e di tipo rinnovabile e nucleare (b), nel periodo 2010-2018 (immagine tratta da [7] con modifiche).

In un contesto in cui le emissioni di CO₂ devono essere abbattute per attenuare i futuri impatti ambientali e i disagi economici e sociali che essi implicheranno, ma in cui un'economia globale in espansione e la crescita della popolazione richiederebbero una crescita della domanda energetica dell'1% ogni anno fino al 2040 [8], la comunità scientifica ha iniziato a considerare la CO₂ come una potenziale fonte di carbonio, alternativa a quelle fossili, piuttosto che uno scarto. Perciò, le prospettive future sulla riduzione delle emissioni di anidride carbonica non solo riguarderanno lo sviluppo di più efficienti tecnologie di *Carbon Capture and Storage* (CCS), ma coinvolgeranno lo sviluppo di nuove

strategie per il riciclo e la trasformazione della CO₂ in vettori energetici e/o intermedi chimici [9]. Un modo per rompere i legami chimici di una molecola così stabile come la CO₂, affinché se ne formino di nuovi in molecole più reattive dallo straordinario interesse pratico, consiste nel farla reagire con H₂ su un opportuno sistema catalitico, capace di attivarla nonostante l'elevata inerzia chimica. La varietà di prodotti chimici che possono essere sintetizzati attraverso l'idrogenazione catalitica della CO₂ è notevole. In primis, la CO₂ può essere convertita in metano (CH₄), che può essere iniettato nella rete di distribuzione del gas naturale per rifornire le varie utenze o essere stoccato nelle stazioni di rifornimento per la mobilità su strada; può essere trasformata in prodotti liquidi, come il metanolo (CH₃OH), che data la sua elevata versatilità può essere impiegato come combustibile alternativo alla benzina nei motori delle auto da corsa, come combustibile primario nelle centrali di produzione di energia elettrica, nell'alimentazione di macchinari industriali, come *feed* per la produzione di plastica e come solvente nell'industria chimica [10]; oppure come il dimetiletere (CH₃OCH₃), ottenuto attraverso la disidratazione del metanolo, che negli ultimi decenni ha ricevuto una sempre maggiore attenzione in quanto combustibile alternativo e a basso impatto ambientale nei motori diesel, data la bassa emissione in combustione di NO_x, SO_x e particolato carbonioso, oltre al fatto di poter essere convenientemente impiegato come combustibile in impianti turbogas e usato nell'industria chimica come intermedio per la produzione di olefine a catena corta e di benzina sintetica [9]. Questi sono solo alcuni dei possibili risvolti applicativi della idrogenazione catalitica della CO₂. C'è un aspetto fondamentale da prendere in considerazione, del quale non si è fatto ancora menzione, che è la stechiometria della reazione. A seconda del prodotto di interesse, la CO₂ richiederà un certo numero di moli di H₂ perché il bilancio sugli atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno sia chiuso; in particolare per ogni molecola di metano, di metanolo o di DME prodotta serviranno rispettivamente quattro, tre o sei molecole di idrogeno:



Se si considera che ogni kg di H₂ prodotto attraverso lo *steam reforming* del metano porta con sé l'emissione di 9.3 kg di CO₂ [11], prendendo come riferimento la reazione di idrogenazione della CO₂ a metanolo (Equazione 1.2), eseguendo alcuni rapidi calcoli si scopre che la produzione di una mole di metanolo, anziché rimuovere una mole di CO₂ dall'atmosfera, in realtà ne immette 0.26 moli. Poiché la reazione considerata è quella con il rapporto stechiometrico prodotto di interesse su idrogeno più basso, ne consegue che anche la metanazione e la sintesi del DME sono processi intrinsecamente non-sostenibili. Pertanto, l'idrogenazione catalitica della CO₂ ha senso solamente nella misura in cui l'H₂ è prodotto a partire da fonti non-fossili; per questi motivi sono nati i processi Power-to-Fuels e Power-to-Chemicals su cui si sta investendo molto in ricerca e miglioramento tecnologico. Esistono diverse tecnologie di produzione di idrogeno *green* a partire da fonti di energia rinnovabili, a diversi livelli di maturità (Figura 1.5). Le tecnologie ad uno stato ancora embrionale, cioè ad un livello di ricerca applicata o di prototipo, sono lo *splitting* dell'acqua per via termochimica o fotocatalitica sfruttando la radiazione del sole, la gassificazione e la pirolisi di biomasse, la gassificazione di biomasse mediante acqua supercritica e la combinazione di digestione anaerobica e fermentazione al buio. Le tecnologie più mature, ovvero già disponibili a livello commerciale, coinvolgono lo *steam reforming* di biogas e lo *splitting* dell'acqua per via elettrochimica [12]. Riguardo a quest'ultimo metodo, l'approccio corrente consiste nello sfruttare, in maniera diretta o prelevandolo dalla rete, il *surplus* di energia elettrica messo a disposizione da impianti fotovoltaici e/o eolici per elettrolizzare l'acqua mediante sistemi di vario tipo, quali elettrolizzatori alcalini (ALK) o basati su membrane a scambio protonico (PEM), operanti a bassa temperatura (70-100°C), oppure

elettrolizzatori a ossidi solidi (SOEC), eserciti ad alta temperatura (750-900°C). Produrre idrogeno in questo modo può essere economicamente conveniente solo se l'elettricità è disponibile a basso costo, ciò che al momento attuale difficilmente si verifica, il che limita alquanto la diffusione della tecnologia. L'Agencia Internazionale per l'Energia (IEA) tuttavia prevede un abbassamento del costo di produzione dell'idrogeno da elettricità rinnovabile del 30% entro il 2030 come conseguenza dell'abbassamento dei costi delle rinnovabili e dello *scale-up* della produzione di idrogeno [13].

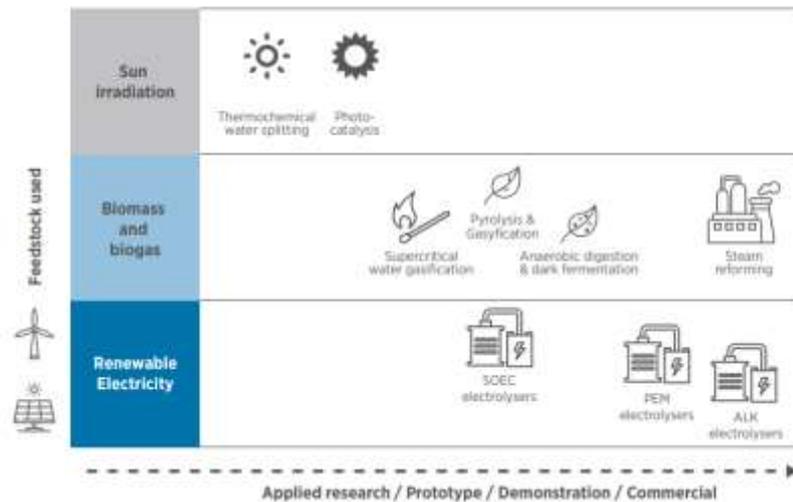


Figura 1.5. Metodi di produzione di H₂ rinnovabile e livelli attuali di sviluppo [12].

Anche le fonti di CO₂ sono molteplici: in ambito industriale, per esempio, cementifici, acciaierie, raffinerie e impianti termoelettrici; il biogas (≈ 30-35 vol% CO₂) prodotto dalla digestione anaerobica di biomasse; l'atmosfera, che ad oggi presenta un livello di concentrazione di CO₂ di circa 410 ppm. Riguardo a quest'ultima ipotesi, si fa notare che attualmente le tecnologie di rimozione dell'anidride carbonica direttamente dall'aria sono costose e assai energivore: basti pensare che il sequestro di 1 Gt di CO₂ può arrivare a richiedere il 10% del consumo globale di energia odierno. Per non considerare il fatto che tali sistemi richiederebbero un'alimentazione *low-carbon* perché risultino in una sottrazione netta di anidride carbonica dalla atmosfera [14]. In ogni caso, se l'obiettivo è il raggiungimento di emissioni nette pari a zero entro il 2050 per stare al di sotto di +1.5°C di riscaldamento globale, serviranno nuovi e corposi investimenti anche in questo settore, ed in particolare in tutta la branca delle strategie e delle tecnologie di *carbon removal* (Figura 1.6).



Figura 1.6. Scenari di emissione di CO₂: in rosso, scenario cosiddetto *business as usual*; in blu, scenario di implementazione di tecnologie di riduzione e rimozione (immagine tratta da [14] con modifiche).

In questa tesi si affronta il tema dell'idrogenazione catalitica della CO₂ per la sintesi del metanolo. Il metanolo (CH₃OH) è il più semplice degli alcoli, formato dall'unione di un gruppo metile (CH₃-) e di un gruppo ossidrile (-OH). A pressione atmosferica, il metanolo è un liquido incolore che bolle alla temperatura di 65°C ed è completamente miscibile con l'acqua. È una sostanza pericolosamente tossica: può causare cecità e persino condurre alla morte. L'alcol metilico forma miscele esplosive con l'aria e brucia con fiamma non luminosa [15]. Il campo di infiammabilità del metanolo è piuttosto ampio: i limiti inferiore (LEL) e superiore (UEL) di infiammabilità in aria valgono rispettivamente 6.0% e 36.0% in volume. Il punto di infiammabilità (*flash point*) è pari a 9.7°C [16]. Poiché tale valore è inferiore a 21°C, l'alcol metilico è classificato come liquido altamente infiammabile [17].

Il premio Nobel per la chimica del 1994, George A. Olah, è stato il primo scienziato a proporre la transizione verso una economia basata sul metanolo, come forma di immagazzinamento di energia per alleviare la dipendenza globale dai combustibili fossili riducendo le emissioni di CO₂. In particolare, nell'ambito dei trasporti, il metanolo può andare a sostituire o essere impiegato in *blend* con la benzina, con alcuni benefici sulle prestazioni motoristiche principalmente legati a: (1) elevato numero di ottano, che permette di raggiungere pressioni più elevate in camera di combustione ad un minore rischio di detonazione; (2) un calore latente di vaporizzazione 3.7 volte superiore rispetto a quello della benzina, che significa una maggiore efficienza nella rimozione del calore dal motore. Poiché inoltre il metanolo è un composto con un contenuto di ossigeno pari al 50% in peso e che non presenta legami chimici di tipo C-C nella sua molecola, mentre la benzina ha un contenuto di ossigeno generalmente non superiore al 2.7% in peso e con un numero estremamente elevato di legami C-C, le emissioni di particolato sono decisamente inferiori in un motore alimentato con una miscela metanolo-benzina. Esistono anche degli aspetti negativi legati alla natura chimico-fisica del CH₃OH. Tra questi si annoverano il minore potere calorifero inferiore (LHV = 20 MJ/kg, all'incirca la metà di quello di una benzina), che comporta un maggiore consumo di combustibile a parità di km percorsi, problemi di avviamento del motore a freddo, dovuti all'elevata entalpia di vaporizzazione e l'eventuale contaminazione da acqua durante lo stoccaggio ed il trasporto del metanolo. Sebbene i primi sforzi di implementazione del metanolo come combustibile di trasporto non abbiano riscosso grande successo nella California dell'ultimo ventennio del XX secolo, prevalentemente a causa di una scarsa distribuzione sul territorio di stazioni di rifornimento, tuttavia esso rimane dal punto di vista tecnico una valida alternativa ai combustibili di origine fossile, grazie anche alla facilità di implementazione nelle infrastrutture già esistenti [18, 19]. In ogni caso, ad oggi, le applicazioni del metanolo più promettenti per il futuro sono la produzione di DME, che ha il vantaggio di essere una molecola non tossica [9], e la cella a combustibile a metanolo diretto (DMFC). La principale richiesta di metanolo continua a provenire dal mercato della chimica: il 35% del metanolo prodotto è consumato nella produzione di formaldeide, mentre i restanti volumi sono impiegati per la produzione di additivi per combustibili, acido acetico, metil e vinil-acetato, ed altri prodotti chimici [20].

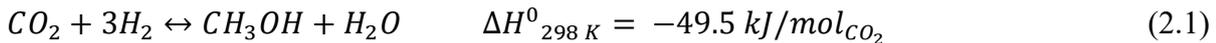
L'obiettivo del presente lavoro consiste nello studiare l'effetto che tre diverse tecniche di sintesi di catalizzatori: (1) *Wet Impregnation* (WI), (2) *Solution Combustion Synthesis* (SCS), (3) *Gel Oxalate Co-Precipitation* (OX), hanno sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulle prestazioni catalitiche di sistemi Rame/Ceria (Cu/CeO₂) impiegati nell'idrogenazione della CO₂. Esso è articolato in quattro capitoli principali: nel capitolo 2 si esamina il processo da un punto di vista generale, con uno sguardo sulla termodinamica e sui sistemi catalitici principali fino ad oggi studiati; nel capitolo 3 si descrive la metodologia seguita, sia nella fase di sintesi e di caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori, sia nella fase di sperimentazione delle prestazioni; nel capitolo 4 vengono presentati e discussi i risultati ottenuti da ciascuna delle analisi effettuate; il capitolo 5 tra le conclusioni del lavoro svolto, eseguendo un confronto globale fra i metodi di preparazione in termini di prestazioni catalitiche date dai vari sistemi, anche in funzione delle loro caratteristiche morfologiche, e paragonando inoltre tali prestazioni a quelle di un tipico catalizzatore commerciale per la sintesi di metanolo (CZA).

2. Sintesi del metanolo

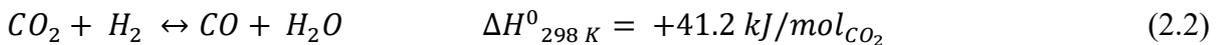
Il presente capitolo si suddivide in due paragrafi: il paragrafo (2.1) è dedicato alla termodinamica del processo, mentre il paragrafo (2.2) passa in rassegna i principali catalizzatori attivi nella sintesi del metanolo a partire da CO_2 e H_2 .

2.1. Considerazioni termodinamiche

È noto dalla letteratura che la *Methanol Synthesis* (MS):



e la *reverse Water Gas Shift* (rWGS):



sono le reazioni principali che avvengono durante l'idrogenazione della CO_2 a metanolo [21].

La reazione (2.1) è esotermica e reversibile. Ciò significa che all'equilibrio termodinamico sono favoriti i prodotti (CH_3OH e H_2O) se la temperatura di reazione è bassa, mentre sono favoriti i reagenti (CO_2 e H_2) se la temperatura di reazione è alta. Poiché la velocità di tutte le reazioni chimiche è influenzata dalla temperatura secondo l'equazione di Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.3)$$

per avere una elevata produttività di metanolo e volumi di letto catalitico realistici, è necessario che la temperatura non sia troppo bassa, affinché la reazione diretta possa procedere ad una velocità ragionevolmente alta. Ma quanto più la temperatura è elevata, tanto più l'equilibrio termodinamico pende verso la formazione dei reagenti, perché la reazione inversa ha un fattore pre-esponenziale k_0 ed una energia di attivazione E_a tali da dare, alla data temperatura, una costante cinetica k più alta rispetto alla reazione diretta. Questo significa che la produttività di metanolo, pur cineticamente favorita dall'alta temperatura, è in realtà limitata dalla termodinamica, in quanto la reazione di conversione del metanolo a CO_2 e H_2 lo è ancora di più. A bassa temperatura, invece, la reazione di sintesi del metanolo, come tutte le reazioni chimiche, è cineticamente sfavorita. Ne discende la difficoltà tipica delle reazioni esotermiche reversibili di ottimizzare la velocità di conversione e la produttività [22].

La reazione (2.2) è una reazione reversibile, ma endotermica, per cui l'equilibrio termodinamico, come pure la cinetica, è favorito dalle alte temperature.

L'equilibrio termodinamico complessivo deriva dalla combinazione degli equilibri delle singole reazioni che avvengono in parallelo e prevede pertanto una regione di bassa temperatura dove la resa a metanolo è alta, in quanto predomina la reazione (2.1), e una regione a più alta temperatura dove la resa a CO è alta, poiché prevale la reazione (2.2). I grafici seguenti sono stati ottenuti grazie all'utilizzo del software commerciale di simulazione di processo Aspen Plus V9, ed illustrano i concetti sopra esposti (Figure 2.1, 2.2, 2.3). Le temperature di indagine vanno da 200°C a 300°C e sono equi-distanziate di 25°C , la pressione è pari a 25 bar, il rapporto molare dei reagenti all'ingresso è $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3:1$. Per le simulazioni, come metodo termodinamico per il calcolo dei parametri delle specie chimiche presenti, si è adottato il metodo SRK.

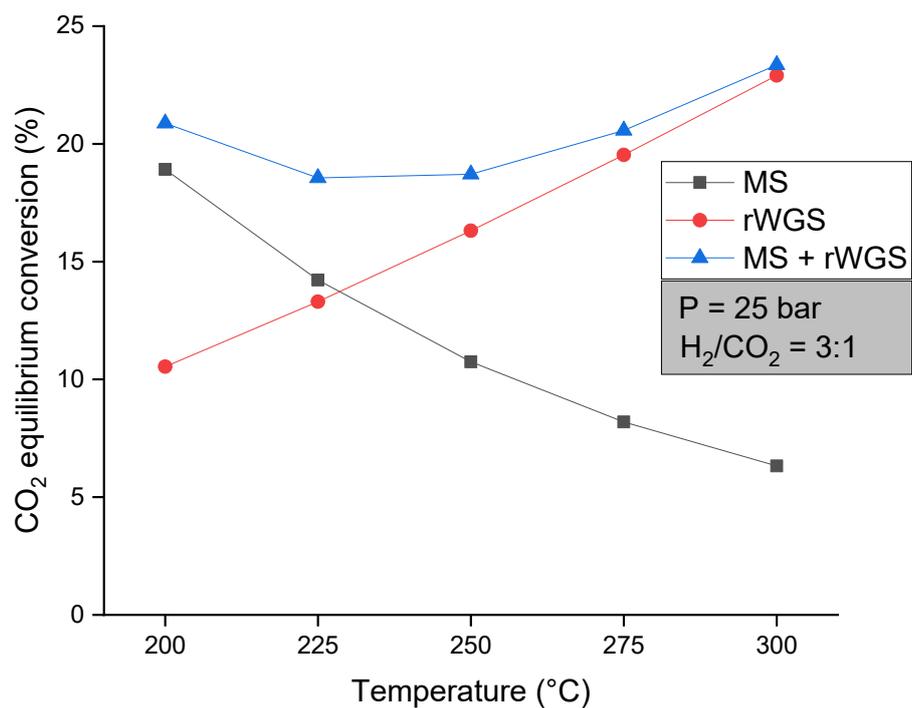


Figura 2.1. Conversione di equilibrio della CO₂ al variare della temperatura, nel caso della sola MS (curva nera), della sola rWGS (curva rossa) e dell'insieme delle due reazioni concorrenti (MS + rWGS) (curva blu).

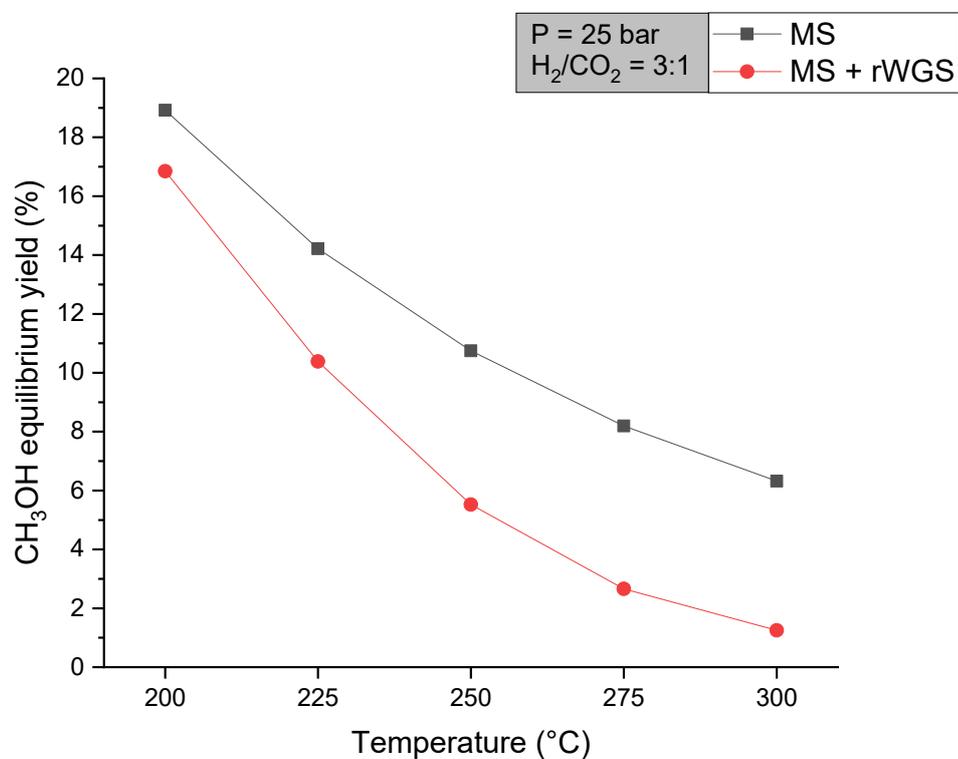


Figura 2.2. Resa di equilibrio a CH₃OH al variare della temperatura, nel caso della sola MS (curva nera) e dell'insieme delle due reazioni concorrenti (MS + rWGS) (curva rossa).

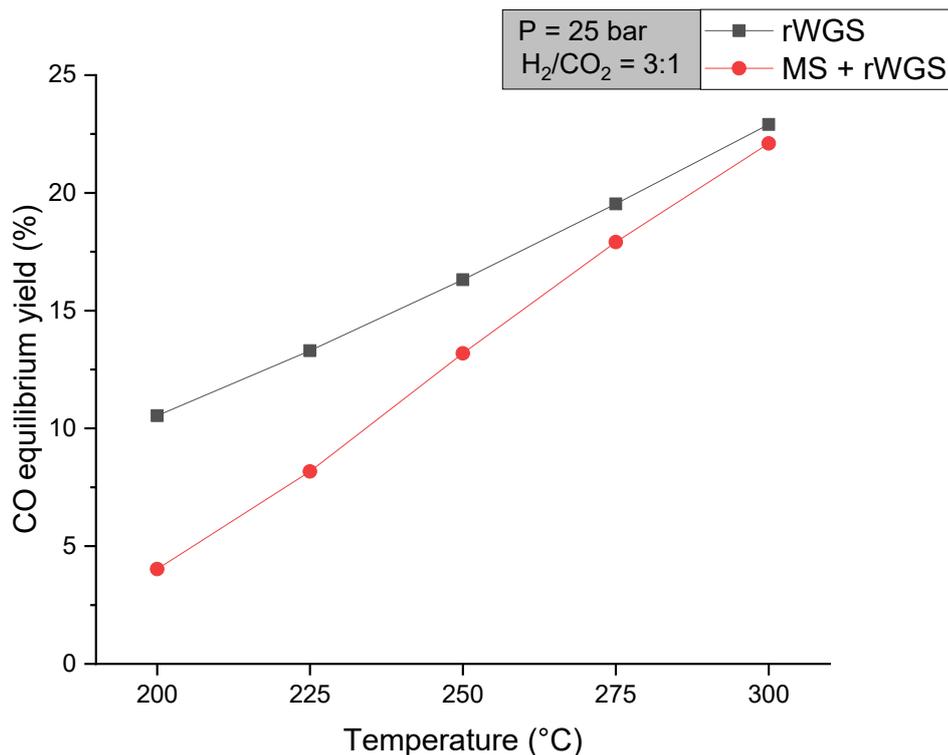


Figura 2.3. Resa di equilibrio a CO al variare della temperatura, nel caso della sola rWGS (curva nera) e dell'insieme delle due reazioni concorrenti (MS + rWGS) (curva rossa).

La Figura 2.1 mostra l'andamento della conversione relativa di CO₂ di equilibrio al variare della temperatura. Come si osserva, la curva che fa riferimento al processo globale presenta un andamento inizialmente decrescente, raggiunge un minimo, dopodiché risale. Questo è coerente con gli andamenti previsti dalle singole reazioni: la MS, in quanto reazione esotermica, è sfavorita dalle alte temperature, mentre la rWGS, in quanto reazione endotermica, è sfavorita alle basse temperature, per cui a bassa temperatura la conversione totale di CO₂ è tanto più vicina a quella della prima reazione; ad alta temperatura vale il ragionamento opposto, per cui la conversione totale della CO₂ sarà prevalentemente data dalla seconda reazione. Poiché le due curve nera (MS) e rossa (rWGS) sono una monotona decrescente, l'altra monotona crescente, la loro concomitanza fa sì che ci sia un minimo di conversione totale di CO₂ tra i 225 e i 250°C. Nelle Figure 2.2 e 2.3, invece, è presentato l'andamento delle rese di equilibrio a metanolo e a CO, rispettivamente, sia nel caso di decorso di ambedue le reazioni, sia nel caso delle due reazioni considerate separatamente. Come già detto, la resa di equilibrio a CH₃OH diminuisce al crescere della temperatura, mentre quella a CO cresce, dato che la MS e la rWGS sono favorite l'una a basse temperature e l'altra ad alte temperature. Le curve rosse sono ribassate rispetto alle curve nere in quanto, se è vero che hanno luogo entrambe le reazioni, il carbonio delle molecole di CO₂ finirà un po' nelle molecole di alcol metilico, un po' in quelle di monossido di carbonio, riducendone singolarmente la resa.

Le Figure 2.4, 2.5 e 2.6. espongono in forma grafica l'effetto della pressione sull'equilibrio termodinamico del processo. Poiché la reazione di sintesi del metanolo avviene in fase gas con un decremento del numero di moli, un aumento della pressione sposta l'equilibrio verso la formazione dei prodotti, per cui la conversione relativa della CO₂ aumenta (Figura 2.4), così come pure la resa a CH₃OH (Figura 2.5). L'equilibrio della rWGS, invece, non è affetto dalla pressione, in quanto il numero di moli rimane invariato nel passare dai reagenti ai prodotti. La resa a CO di conseguenza diminuisce al crescere della pressione semplicemente perché la resa a metanolo aumenta (Figura 2.6). La diversa influenza esercitata dalla pressione sulle due reazioni MS e rWGS è bene messa in

evidenza dal fatto che la distanza che intercorre tra le tre curve a 10, 25 e 50 bar si accorcia a mano a mano che la temperatura sale. Far aumentare la temperatura, infatti, significa favorire la rWGS alla MS, ovvero rendere sempre più trascurabile l'effetto della pressione sull'equilibrio globale del sistema. Da un punto di vista numerico, la variabile di reazione che presenta la più alta variazione percentuale al variare della pressione è la resa a metanolo (Figura 2.5). A 250°C, per esempio, la resa a metanolo più che quintuplica passando da 10 bar a 25 bar, mentre diventa circa quindici volte il valore a 10 bar, se la pressione passa a 50 bar. Alla stessa temperatura, la variazione di conversione relativa di CO₂ è più modesta: +12% da 10 a 25 bar, +43% da 10 a 50 bar.

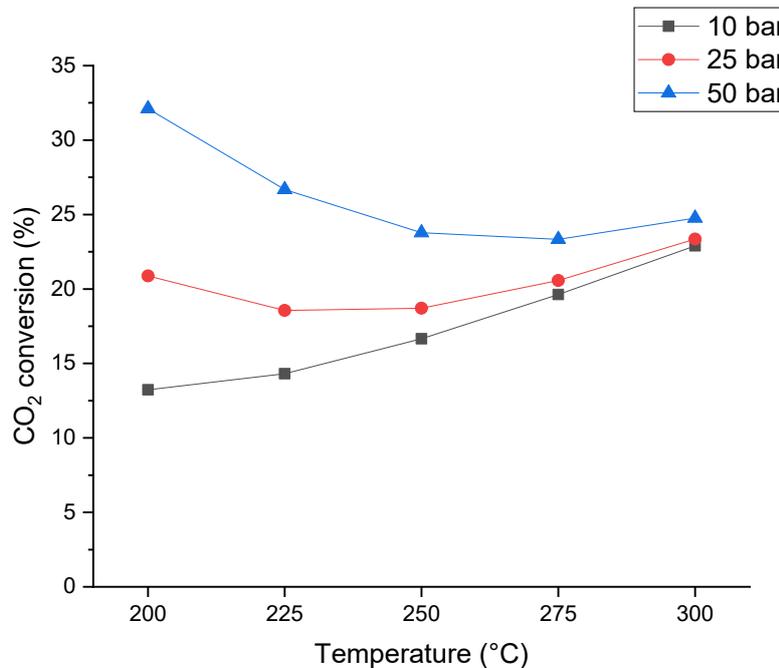


Figura 2.4. Effetto della pressione sulla conversione della CO₂, al variare della temperatura (H₂/CO₂ = 3:1).

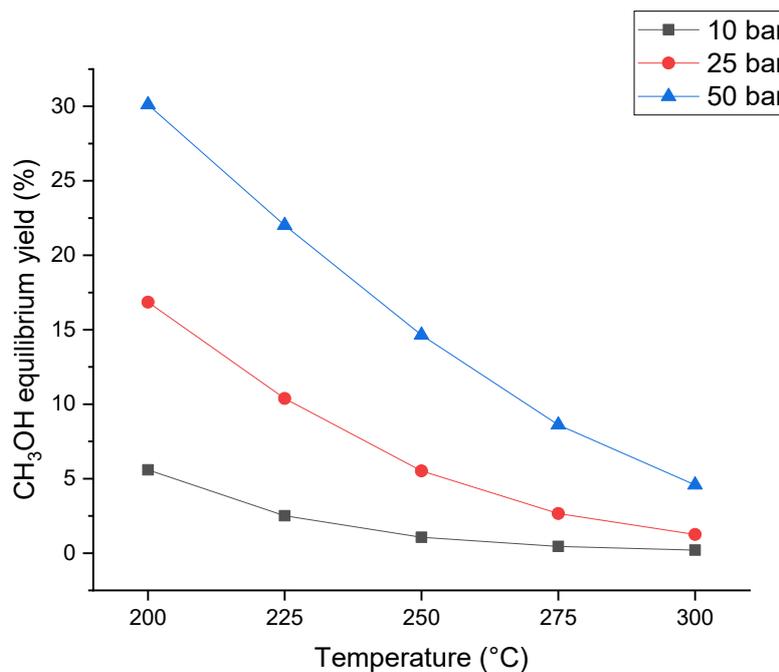


Figura 2.5. Effetto della pressione sulla resa a metanolo, al variare della temperatura (H₂/CO₂ = 3:1).

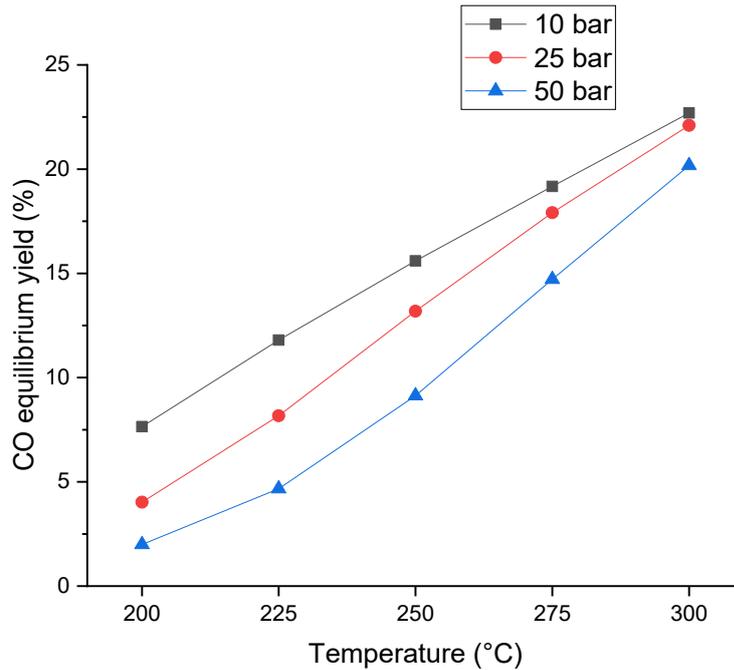


Figura 2.6. Effetto della pressione sulla resa a CO, al variare della temperatura ($H_2/CO_2 = 3:1$).

Infine, nelle Figure 2.7, 2.8 e 2.9, si mette in luce l'influenza della composizione della miscela reagente sui valori di equilibrio di conversione relativa di CO_2 , resa a CH_3OH e resa a CO. Si osserva che al crescere del rapporto molare H_2/CO_2 tutte le variabili in gioco crescono. In particolare, riguardo alle due rese, si registrano variazioni percentuali più marcate per il metanolo piuttosto che per il monossido di carbonio. Infatti, quando la temperatura è pari a $250^\circ C$, ad un incremento di resa di CH_3OH di circa ventitré volte nel passare da un rapporto molare $H_2/CO_2 = 1:2$ a $7:1$, corrisponde un aumento più moderato di resa a CO di circa tre volte. Questo si deve alla dipendenza del quoziente di reazione della MS dal cubo della pressione parziale di idrogeno.

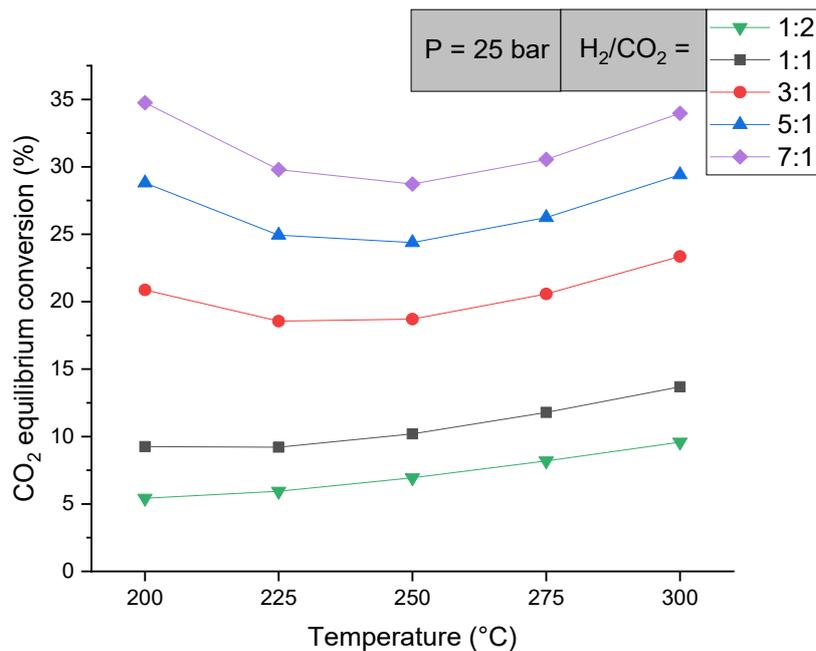


Figura 2.7. Effetto del rapporto H_2/CO_2 in ingresso sulla conversione di equilibrio della CO_2 (P=25 bar).

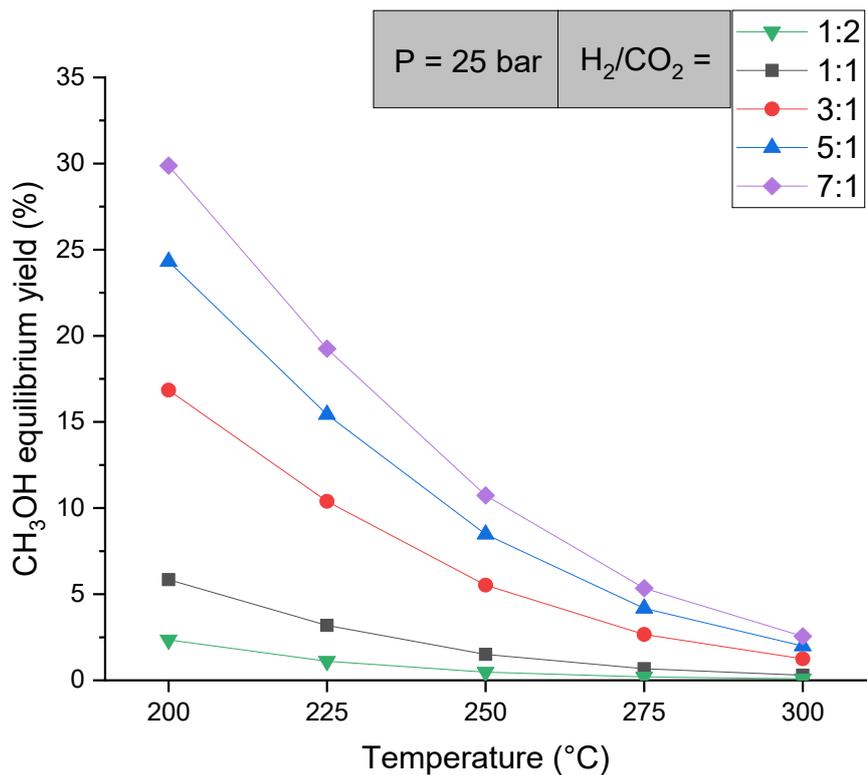


Figura 2.8. Effetto del rapporto molare H₂/CO₂ in ingresso sulla resa di equilibrio a CH₃OH (P=25 bar).

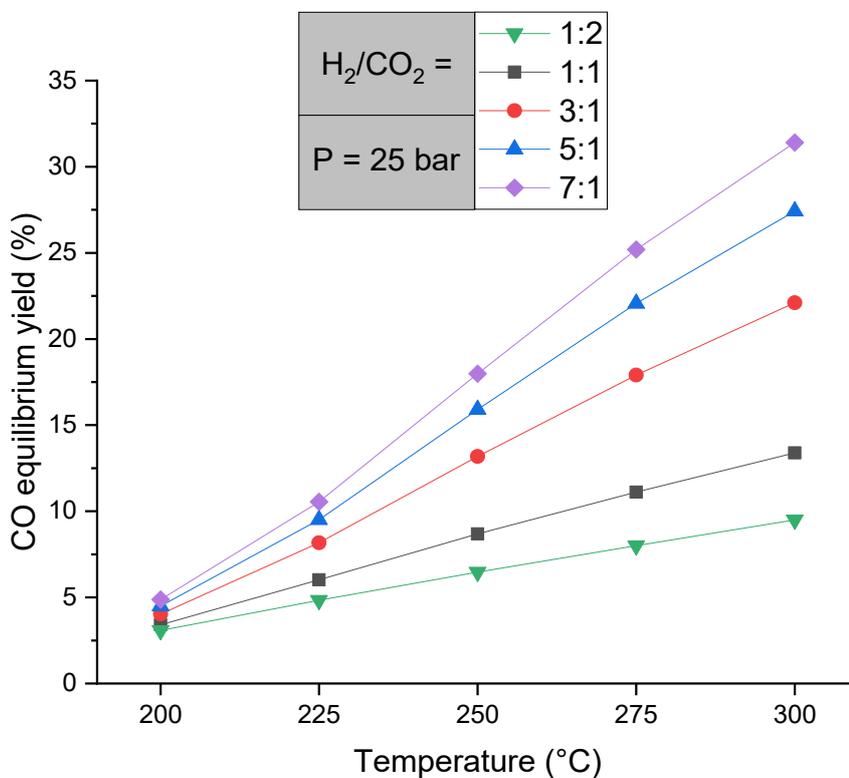


Figura 2.9. Effetto del rapporto molare H₂/CO₂ in ingresso sulla resa di equilibrio a CO (P = 25 bar).

2.2. Principali sistemi catalitici per la sintesi del metanolo

I catalizzatori più comunemente usati nell'idrogenazione catalitica della CO₂ a metanolo sono metalli ed i loro ossidi. In particolare, la combinazione di rame e ossido di zinco è stata largamente impiegata per questa reazione [23]. È stato osservato che l'ossido di zinco riesce a mantenere alto il livello di dispersione dei *cluster* di rame, agendo come una sorta di distanziatore geometrico e consentendo in questo modo l'esposizione di un elevato numero di siti attivi ai reagenti gassosi. Oltre ad aggiungere porosità e quindi area superficiale al sistema, l'ossido di zinco, grazie all'elevata resistenza termica, sfavorisce la sinterizzazione delle particelle di rame, aumentandone di conseguenza la stabilità. Per quanto concerne il lato prettamente reattivo, si è scoperto che lo ZnO presenta un effetto promotore sulla reazione di sintesi del metanolo, senza accelerare la reazione parassita di rWGS. Questo ha un effetto importante sulla selettività del sistema Cu/ZnO verso metanolo. L'area superficiale del catalizzatore bimetallico può essere ulteriormente aumentata attraverso l'aggiunta di Al₂O₃. Inoltre, l'introduzione di ioni Al³⁺ all'interno del materiale migliora la stabilità e, favorendo la dispersione del rame, ha un effetto benefico anche sull'area metallica superficiale [9].

Il sistema catalitico Cu/ZnO/Al₂O₃, commercialmente noto come CZA, è stato impiegato nella produzione industriale di metanolo per più di mezzo secolo, condotta perlopiù a pressioni elevate (50-100 bar) e temperature elevate (220-300°C) alimentando syngas al 5% in volume di CO e al 5% in volume di CO₂. Le prestazioni di tale sistema si riducono nel momento in cui si alimenta una miscela CO₂-H₂ priva di CO. La causa di ciò è da rintracciare nel forte carattere idrofilo dell'allumina. Infatti, quantità significative di acqua prodotte durante l'attivazione e la reazione si adsorbono sul catalizzatore, inibendo l'idrogenazione della CO₂ e conseguentemente la formazione di metanolo. Recentemente, si è scoperto che sistemi Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ), in cui l'effetto di avvelenamento da acqua è stato rimosso sostituendo l'allumina con la zirconia, permettono di ottenere rese a CH₃OH più elevate [24]. Oltre ad Al e Zr, vari altri metalli sono stati aggiunti al sistema Cu-Zn per testare le prestazioni del catalizzatore multi-metallico, oppure altri metalli diversi dal rame sono stati oggetti di studio nella catalisi della idrogenazione della CO₂ a metanolo. I vari studi hanno rivelato la superiorità del rame rispetto a tutti gli altri metalli in termini di attività, e dello zirconio (Zr) rispetto all'alluminio (Al) ed al gallio (Ga) come terzo metallo di un sistema CZ (Cu-Zn), in termini di attività, selettività e stabilità [9]. Le prestazioni di alcuni sistemi catalitici attivi per la sintesi del metanolo da idrogenazione di CO₂, con annesse le tecniche di sintesi, sono presentate in Tabella 2.1. La prima riga riporta l'attività di un catalizzatore CZA commerciale testato nel presente lavoro di tesi a 225°C, 25 bar, H₂/CO₂ = 3:1, WHSV = 20 NL/h/g (vedi Figura 5.5).

Tabella 2.1. Breve confronto tra catalizzatori per la sintesi del metanolo da idrogenazione di CO₂ (tabella ricavata da [25] con modifiche).

Catalizzatore	Tecnica di sintesi	T, °C	Resa a CH ₃ OH, %	CH ₃ OH STY, mol/(kg _{cat} h)
Cu/Zn/Al ₂ O ₃	-	225	3.8	-
Cu/Zn/ZrO ₂	Combustione glicina-nitrati	220	8.5	-
Cu/Zn/ZrO ₂	Combustione urea-nitrati	240	9.5	-
Cu/Zn/ZrO ₂	Co-precipitazione	220	14.3	5.6
Ag/Zn/ZrO ₂	Co-precipitazione	220	-	0.46
Au/Zn/ZrO ₂	Co-precipitazione	220	-	0.40
Cu/Zn/Ga/ZrO ₂	Co-precipitazione	250	-	10.1
Cu/Zn/Al/ZrO ₂	Co-precipitazione	240	8.8	-

3. Metodologia

La sperimentazione effettuata in questo progetto di tesi ha coinvolto tre momenti imprescindibili: sintesi dei catalizzatori (Sezione 3.1), loro caratterizzazione chimico-fisica (Sezione 3.2), test di attività catalitica dei sistemi sintetizzati e pellettizzati (Sezione 3.3). Le prime due attività si sono svolte presso i laboratori del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino, mentre la terza ha avuto luogo presso il Dipartimento di Energia (DENERG) del medesimo ateneo.

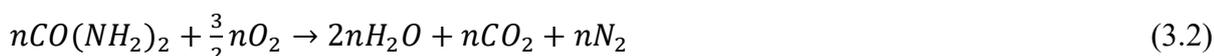
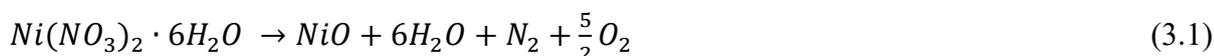
3.1. Tecniche di sintesi dei catalizzatori

I sistemi catalitici oggetto di studio sono stati preparati mediante tre diverse tecniche di sintesi: (1) *Solution Combustion Synthesis*, (2) *Wet Impregnation*, (3) *Gel-Oxalate Co-Precipitation*. Nei seguenti paragrafi, vengono delineate le loro caratteristiche generali, le principali variabili operative coinvolte e le diverse operazioni eseguite durante la sintesi.

3.1.1. Solution Combustion Synthesis (SCS)

La *Solution Combustion Synthesis* (SCS) è una tecnica di sintesi di catalizzatori solidi semplice da eseguire ed efficiente dal punto di vista energetico, basata sulla capacità di reazioni chimiche fortemente esotermiche di autosostenersi. L'unica spesa energetica associata al processo è infatti quella necessaria a scaldare i reagenti fino al punto di innesco della reazione. Operativamente, il metodo consiste nel preparare una soluzione acquosa satura dei nitrati degli elementi di cui si desidera sintetizzare l'ossido, che fungono da agenti ossidanti, insieme ad un opportuno combustibile organico, che funge da agente riducente. La miscela redox, dopo essere stata riscaldata sino ad una determinata temperatura, che generalmente non supera i 500°C, si innesca e avvia una reazione esotermica autopropagante, capace di mantenere temperature sufficientemente elevate per un lasso di tempo abbastanza lungo da riuscire a decomporre tutto il materiale organico e i sali. Il prodotto finale è di solito un materiale nano-cristallino ad elevate area specifica e porosità, conseguenza dello sviluppo considerevole di gas durante il processo di sintesi [26].

Il sistema reagente può essere descritto con un livello di approssimazione ragionevole mediante un insieme di due o più reazioni *redox*, di cui una è la reazione di ossidazione del combustibile, mentre l'altra o le altre, a seconda che si stia sintetizzando un ossido semplice oppure un ossido misto, sono le reazioni di decomposizione termica dei nitrati. A titolo di esempio, si riporta di seguito lo schema di reazione semplificato di sintesi dell'ossido nichel, usando urea come combustibile:



Uno dei parametri operativi fondamentali di questo tipo di sintesi è il cosiddetto *fuel-to-oxidizer ratio*, Φ , definito nella fattispecie come il rapporto fra il numero di moli di ossigeno molecolare richiesto per ossidare completamente n moli di urea e il numero di moli di ossigeno molecolare che la reazione di decomposizione di una mole di nitrato di nichel è in grado di fornire. Questa definizione consente di identificare tre diverse condizioni operative, a seconda che il valore numerico del parametro Φ sia uguale, maggiore o minore dell'unità:

- nel primo caso ($\Phi = 1$), le molecole di ossigeno consumate nella reazione di combustione dell'urea sono tante quante le molecole di ossigeno prodotte dalla decomposizione del nitrato

di nichel, perciò, al netto, non si ha né consumo né produzione di O₂ (condizioni stechiometriche);

- nel secondo caso ($\Phi > 1$), l'ossigeno rilasciato dalla decomposizione termica del sale di nichel non è sufficiente a ossidare tutta l'urea presente, pertanto c'è un eccesso di combustibile ed una richiesta netta di O₂ (condizioni *fuel-rich*);
- nel terzo ed ultimo caso ($\Phi < 1$), la quantità di nitrato di nichel è tale da sviluppare tutto l'ossigeno che serve per l'ossidazione completa dell'urea più un surplus che si accumula nell'ambiente di reazione; si ha dunque un difetto di combustibile ed una produzione netta di O₂ (condizioni *fuel-lean*).

Il *fuel-to-oxidizer ratio* permette dunque di definire una condizione operativa di riferimento, per esempio quella stechiometrica, e di paragonare l'effetto che lo scostamento dalla condizione stechiometrica ha sulla sintesi, sulle proprietà e sulle prestazioni dei vari solidi catalitici. Anche la termochimica della sintesi risulta influenzata da tale parametro. In particolare, esiste una forte dipendenza dell'entalpia di reazione globale da Φ . Un altro parametro operativo caratteristico è la velocità di riscaldamento. Più la rampa di temperatura è ripida, più alto è il picco di temperatura raggiunto in combustione [27].

Attività sperimentale

In totale sono stati preparati nove campioni a base di rame e/o di cerio, per un totale di cinque composizioni nominali: CuO, Cu₄₀Ce₆₀, Cu₆₀Ce₄₀, Cu₈₀Ce₂₀ e CeO₂. In particolare, sono stati sintetizzati tre campioni di CuO e tre campioni di Cu₄₀Ce₆₀, corrispondenti a valori di Φ pari a 0.5, 1 e 2 (SCS50, SCS100, SCS200), più un campione per ognuna delle restanti tre composizioni, sintetizzato a partire da una miscela redox stechiometrica (SCS100). In tutte le sintesi effettuate si è impiegata urea come combustibile. Le operazioni coinvolte nella preparazione dei campioni sono elencate di seguito:

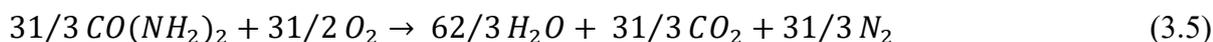
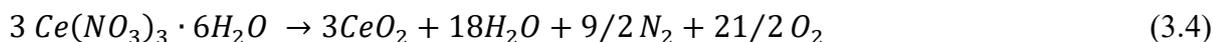
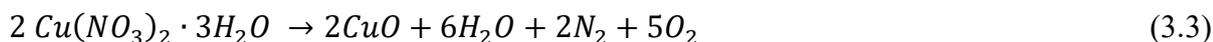
- 1) pesatura dei reagenti;
- 2) misurazione di un opportuno volume di acqua deionizzata all'interno di un becher;
- 3) dissoluzione dei reagenti in acqua mediante l'uso di un agitatore magnetico;
- 4) equiripartizione della soluzione contenuta nel becher all'interno di due crogioli;
- 5) trasferimento dei crogioli all'interno di un forno a muffola, impostazione da display della pendenza della rampa di temperatura, temperatura e durata del trattamento di calcinazione;
- 6) recupero e macinazione della polvere di catalizzatore.

La Tabella 3.1 riassume tutti gli aspetti quantitativi della sintesi.

Tabella 3.1. Parametri operativi per la *Solution Combustion Synthesis* (SCS).

SCS	Cu	Φ	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Urea	H ₂ O	dT/dt	T _{calcinazione}	Δt
	% at.	-	g	g	g	mL	°C/min	°C	min
CuO	-	0.5	4.830	0	1.000	140	+5	400	30
CuO	-	1	4.830	0	2.000	140	+5	400	30
CuO	-	2	4.830	0	4.000	140	+5	400	30
Cu ₄₀ Ce ₆₀	40.6	0.5	2.900	7.810	1.860	205	+5	400	30
Cu ₄₀ Ce ₆₀	39.1	1	2.900	7.810	3.720	205	+5	400	30
Cu ₄₀ Ce ₆₀	38.7	2	2.900	7.810	7.440	205	+5	400	30
Cu ₆₀ Ce ₄₀	57.1	1	4.350	5.210	3.480	205	+5	400	30
Cu ₈₀ Ce ₂₀	77.0	1	5.800	2.600	3.240	205	+5	400	30
CeO ₂	-	1	0	13.020	4.200	205	+5	500	30

Le dosi dei reagenti sono state calcolate in base alle stechiometrie seguenti e alla massa di polvere desiderata:



La quantità di acqua deionizzata necessaria per solubilizzare i reattivi è stata calcolata in maniera tale da mantenere costante la concentrazione totale di cationi metallici Cu^{2+} , Ce^{3+} e pari a 0.145 mol/L. La pendenza della rampa di temperatura è stata posta pari a $+5^\circ\text{C}/\text{min}$ come valore di compromesso fra un picco di temperatura in combustione contenuto e tempi di sintesi ragionevoli. Come temperatura di calcinazione si è scelta la temperatura di 400°C , tenuto conto del fatto che la massima temperatura che i catalizzatori sperimentano durante le prove di attività è pari a 300°C .

3.1.2. Wet Impregnation (WI)

L'impregnazione è un metodo classico per lo sviluppo di catalizzatori eterogenei. La procedura prevede che un certo volume di una soluzione contenente il precursore della fase attiva venga posto a contatto con un solido (un supporto inerte oppure un'altra fase solida attiva), e che questo, in un passaggio successivo, venga asciugato per rimuovere il solvente imbibito. Questo metodo, pertanto, può essere impiegato per preparare sia catalizzatori supportati che misti. Dipendentemente dal volume di soluzione impiegato, si distinguono due tipi di impregnazione: impregnazione *wet* e impregnazione *dry*. In una impregnazione di tipo *wet*, si impiega un volume di soluzione in eccesso rispetto al volume dei pori del solido poroso impiegato come supporto o come seconda fase attiva. La composizione della soluzione cambia durante la sintesi e il rilascio di detriti può formare una fanghiglia che rende difficoltoso il completo utilizzo della soluzione. Dopo un certo periodo di tempo, il solido è alla fine separato ed il solvente in eccesso è rimosso mediante essiccamento. Invece, in una impregnazione *dry*, anche nota come *capillary impregnation*, e il volume di soluzione di opportuna concentrazione è scelto uguale oppure in difetto rispetto alla porosità del solido. Il metodo dell'impregnazione, a prescindere dal tipo, ha il pregio di essere rapido ed economico e consente di poter controllare in anticipo la struttura e la configurazione finale del catalizzatore. È più difficile, tuttavia, preparare catalizzatori ad elevata concentrazione e ottenere una dispersione uniforme del principio attivo sulla superficie. Ciò nondimeno, è di gran lunga la migliore tecnica di sintesi quando l'obiettivo è quello di preparare catalizzatori con uno strato di materiale attivo superficiale [28].

La principale variabile operativa è la temperatura, che influenza sia la solubilità del precursore che la viscosità della soluzione e, di conseguenza, il tempo di bagnatura del solido [29].

Attività sperimentale

In totale sono stati sintetizzati quattro campioni mediante *Wet Impregnation*, impiegando come solido di supporto CeO_2 preparata per SCS. La composizione dei campioni è espressa tramite la percentuale in massa di rame rispetto alla massa totale del sistema CuO/CeO_2 , ed essi sono contrassegnati dalla sigla $x\text{Cu}/\text{CeO}_2$. Sono state scelte una composizione a bassa concentrazione e tre composizioni ad alta concentrazione di rame: 5% e 19, 33 e 52%, rispettivamente. Queste ultime tre percentuali sono tali da realizzare il medesimo rapporto atomico Cu/Ce scelto per i catalizzatori SCS e OX, in maniera da poter fare un confronto omogeneo fra le prestazioni catalitiche di sistemi diversi.

Le sintesi per impregnazione hanno coinvolto le seguenti operazioni:

- 1) preparazione di una soluzione acquosa di nitrato di rame di opportuna concentrazione;
- 2) pesatura di una opportuna quantità di ceria;
- 3) miscelazione della soluzione e della polvere di ceria all'interno di un becher posto su di una piastra magnetica riscaldata a 90°C per il tempo necessario alla completa evaporazione del solvente (all'incirca 3 ore);
- 4) recupero, macinazione e trasferimento della polvere asciutta in forno all'interno di un crogiolo;
- 5) essiccamento a 105°C per 6 ore e successivo trattamento di calcinazione;
- 6) recupero della polvere calcinata e macinazione finale.

La Tabella 3.2 riporta gli aspetti quantitativi delle varie sintesi, con indicazione della composizione reale ottenuta, valutata mediante ICP-MS.

Tabella 3.2. Parametri operativi per la *Wet Impregnation* (WI).

WI	Cu	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	CeO ₂	H ₂ O	T	dT/dt	T ₁	Δt ₁	T ₂	Δt ₂
	% wt.	g	g	mL	°C	°C/min	°C	h	°C	min
5Cu/CeO ₂	4.9	0.610	3.000	10	90	+5	400	3	-	-
19Cu/CeO ₂	19.4	2.370	2.500	10	90	+5	400	2.5	500	30
33Cu/CeO ₂	34.2	4.280	2.000	10	90	+5	400	2.5	500	30
52Cu/CeO ₂	54.0	8.500	1.500	10	90	+5	400	2.5	500	30

3.1.3. Gel-Oxalate Co-Precipitation (OX)

Il metodo della precipitazione o co-precipitazione è uno dei metodi più diffusamente impiegati per la preparazione di catalizzatori eterogenei e può essere usato per preparare sia catalizzatori in *bulk* che supportati. A livello generale, la procedura consiste nel dissolvere i precursori dei componenti attivi in acqua o in un opportuno mezzo solvente per formare una soluzione omogenea e in seguito nel sottoporre la soluzione ad una variazione di pH o ad evaporazione, in maniera tale da forzare i sali a precipitare. Durante la precipitazione, i sali possono idrolizzare e trasformarsi in idrossidi o in ossidi. Il precipitato viene in seguito filtrato ed essiccato ad una temperatura prossima a quella di ebollizione del solvente, quindi la massa solida secca, dopo essere ridotta in polvere, viene sottoposta a calcinazione per ottenere i componenti attivi sottoforma di ossido [28].

La co-precipitazione è considerata un processo di sintesi semplice, economico e rapido, facilmente trasponibile su scala industriale, che consente di ottenere nanomateriali ad elevata purezza, senza necessariamente richiedere l'impiego di solventi organici pericolosi, né elevate pressioni e/o temperature [30]. I principali fattori che influenzano la sintesi per precipitazione o co-precipitazione sono l'ordine e la velocità di aggiunta di una soluzione all'altra, la procedura di miscelazione, il valore del pH e la sua variazione durante il processo [31].

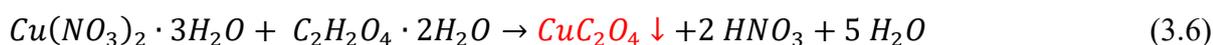
Attività sperimentale

In totale sono stati sintetizzati cinque campioni mediante co-precipitazione di gel di ossalato, seguendo la procedura proposta da D. Jingfa *et al.* [32]. Di seguito se ne riportano i principali step:

- 1) preparazione di una soluzione a base di etanolo, con opportune quantità di nitrati di rame e di cerio, per una concentrazione totale di cationi metallici pari a 0.1 M;
- 2) preparazione di una seconda soluzione a base di etanolo, con un eccesso di acido ossalico del 20% rispetto alla stechiometria delle due reazioni di precipitazione (Equazioni 3.6 e 3.7), per una concentrazione pari a 1.0 M;

- 3) aggiunta rapida (≈ 1 mL/s) della seconda soluzione alla prima, e vigorosa miscelazione della soluzione risultante per 2 ore, a temperatura ambiente;
- 4) centrifugazione della soluzione a 4000 rpm per 15 min per separare il solvente (surnatante) dal precipitato gelatinoso;
- 5) essiccamento in stufa a 60°C per 12 ore;
- 6) macinazione del solido essiccato in polvere;
- 7) calcinazione *step-wise* della polvere in un forno a muffola: 150°C per 1 ora, 200°C per 1 ora, 250°C per 1 ora, 300°C per 1 ora, 360°C per 4 ore; rampa di temperatura tra un gradino e l'altro di $+5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sotto vengono riportate le reazioni di precipitazione dell'ossalato di rame e dell'ossalato cerio:



La Tabella 3.3 riporta le quantità di solvente e dei reagenti nelle due soluzioni, con indicazione della composizione reale ottenuta, valutata mediante ICP-MS.

Tabella 3.3. Parametri operativi per la *Gel-Oxalate Co-Precipitation* (OX).

OX	Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$V_{\text{EtOH},1}$	$V_{\text{EtOH},2}$
	% at.	g	g	g	mL	mL
CeO_2	-	-	8.680	4.540	200	36
$\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$	39.6	2.900	7.820	5.900	300	47
$\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$	60.4	4.350	5.210	5.450	300	43
$\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$	80.7	7.730	3.470	6.660	400	53
CuO	-	9.660	-	6.050	400	48

3.2. Caratterizzazioni chimico-fisiche

Nei paragrafi che seguono vengono esposti i principi teorici e gli aspetti pratici ed operativi delle varie caratterizzazioni chimico-fisiche effettuate nel presente lavoro di tesi. In particolare, il paragrafo 3.2.1 è dedicato alla misura dell'area BET e alla porosimetria, il 3.2.2 all'analisi XRD, il 3.2.3 all'analisi micrografica al FESEM, il 3.2.4 all'analisi di riducibilità mediante H₂-TPR, il 3.2.5 alla CO₂-TPD e infine il 3.2.6 alla valutazione della composizione chimica attraverso ICP-MS.

3.2.1. Area superficiale specifica e porosimetria

La misura dell'area superficiale e della porosità di un solido poroso si basa sull'adsorbimento fisico di gas. Più specificamente, attraverso la misura del volume di gas che si adsorbe, in condizioni isoterme, a diverse pressioni parziali, e la successiva applicazione di opportuni modelli dei fenomeni fisici in gioco, è possibile calcolare l'area superficiale specifica e la distribuzione dimensionale dei pori. Il gas che viene normalmente impiegato in questo tipo di analisi è l'azoto, che durante la prova, condotta ad una temperatura pari alla sua temperatura normale di ebollizione (-196°C), si adsorbe sulla superficie delle porosità accessibili delle particelle, sia esterne che interne, permettendo così la costruzione dell'isoterma di adsorbimento del materiale.

Area superficiale specifica

Il modello usato per il calcolo dell'area superficiale è noto come modello BET (Equazione 3.8), dal nome dei tre scienziati Brunauer, Emmett e Teller, che nel 1938 pubblicarono l'equazione che descrive l'isoterma di adsorbimento di gas in strati multimolecolari [33]:

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p)[1 + (c - 1)(p/p_0)]} \quad (3.8)$$

laddove v è il volume misurato di gas adsorbito, v_m è il volume di gas che si adsorbe formando uno strato monomolecolare completo, p è la pressione parziale del gas, p_0 è la tensione di vapore del gas alla temperatura di misura, C è una costante legata al calore di adsorbimento del gas per il primo strato.

La teoria BET rappresenta una generalizzazione della teoria di Langmuir al caso dell'adsorbimento multimolecolare. Si deve a lui infatti la derivazione matematica della isoterma di adsorbimento di un gas con formazione di uno strato monomolecolare. L'espressione dell'isoterma di Langmuir, che gli valse il premio Nobel nel 1932, è qui omessa per la sua limitata utilità pratica. L'Equazione (3.8) è convenientemente riarrangiata nella forma:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (3.9)$$

lineare rispetto alla pressione relativa p/p_0 , in maniera tale da poter determinare il parametro incognito v_m mediante interpolazione dei dati sperimentali. Una volta noto il volume di gas che forma uno strato monomolecolare sulla superficie del materiale, è possibile risalire al numero di moli, ovvero al numero di molecole di adsorbato. Poiché si conosce l'area che una singola molecola di N₂ occupa (0.162 nm²), il calcolo dell'area superficiale consiste nel moltiplicare questo valore per il numero di molecole adsorbite a formare un *monolayer* di gas. Infine, dividendo per la massa del campione analizzato, si perviene al valore di area superficiale specifica.

Isoterme di adsorbimento

La sperimentazione su una vasta gamma di sistemi gas-solido ha permesso di scoprire che in natura esiste una ampia varietà di isoterme di adsorbimento [34]. La IUPAC le ha classificate in sei famiglie (Figura 3.1).

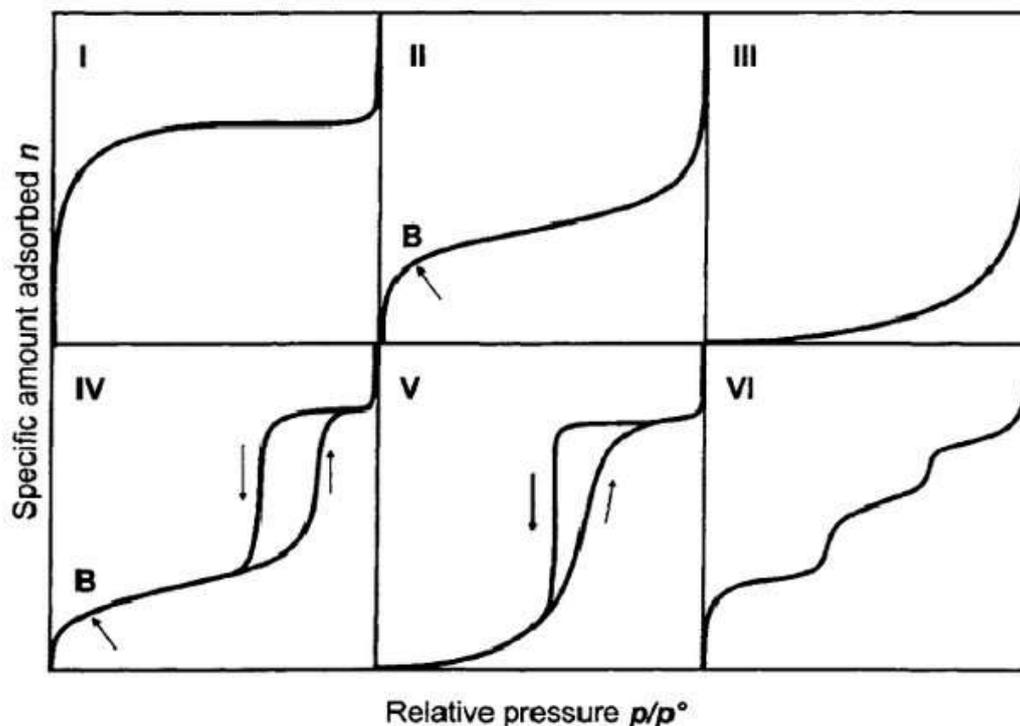


Figura 3.1. I sei tipi di isoterme di fisisorbimento di gas, secondo la classificazione IUPAC (immagine tratta da [34]).

Le isoterme di tipo I, esibite da solidi microporosi (dimensioni dei pori inferiori a 2 nm), sono di fatto isoterme di Langmuir. Il tratto lineare molto ripido corrisponde al riempimento dei micropori attraverso uno strato monomolecolare di gas per pressioni relative di azoto molto basse. Lo strato di gas che si forma sulle pareti dei micropori è di fatto un *monolayer*, in quanto l'ingombro di una molecola di N_2 è tale che il poro è già completamente riempito quando il primo strato si forma. L'isoterma raggiunge quindi molto presto un plateau; il fatto che sia all'incirca orizzontale è sintomo di un'area superficiale esterna molto bassa. Il metodo BET si applica con successo alle isoterme di tipo II e IV, esibite rispettivamente da solidi non porosi o macroporosi (dimensioni dei pori maggiori di 50 nm) e da solidi mesoporosi (dimensioni dei pori comprese tra 2 nm e 50 nm). Le due isoterme hanno in comune il fatto di essere inizialmente concave rispetto all'asse p/p^0 , poi pressoché lineari e infine convesse rispetto all'asse p/p^0 . Questo andamento indica la formazione di uno strato adsorbito, il cui spessore cresce progressivamente al crescere della pressione relativa. Il punto B, dove incomincia il tratto intermedio dell'isoterma, indica il momento in cui la formazione del monostato è completa e l'adsorbimento multistrato sta per cominciare, per cui mentre nel caso della isoterma di tipo II il *multilayer* aumenta progressivamente di spessore all'interno dei macropori, nel caso della isoterma di tipo IV lo stesso avviene all'interno dei mesopori, dove la crescita dello strato multimolecolare ad un certo punto sfocia nella condensazione capillare, coinvolgendo prima i mesopori piccoli e poi via via quelli più grandi. Questa è la differenza principale tra i due tipi di materiali, che si manifesta a livello di isoterme di adsorbimento con la comparsa di un ciclo di isteresi, il cui ramo inferiore è associato al riempimento dei mesopori per condensazione capillare, mentre il ramo superiore al loro svuotamento per evaporazione. La forma del *loop* cambia da un sistema all'altro e fornisce indicazioni sulla morfologia dei pori [35].

Volume totale e distribuzione dei pori

Il volume totale dei pori è stato calcolato a partire dalla quantità di gas adsorbito alla pressione relativa di 0.97, assumendo che la fase adsorbita abbia la stessa densità della fase liquida alla temperatura di adsorbimento (regola di Gurvich) [36]. Questa modalità di calcolo assume che tutti i micropori ed i mesopori siano stati riempiti, mentre i macropori vengono riempiti solo fino ad una determinata dimensione, comunque inferiore ai 100 nm, variabile in base alle caratteristiche dell'adsorbente. Il metodo adottato permette di ottenere in maniera relativamente semplice una stima ragionevole della porosità specifica del materiale. La distribuzione dei pori (1.7-300 nm) è stata calcolata invece usando il metodo empirico BJH (Barret, Joyner, Halenda), applicato al ramo discendente del ciclo di isteresi dell'isoterma di adsorbimento sperimentale. Il modello assume che i pori siano cilindrici e che al loro interno ci sia uno strato multimolecolare di gas adsorbito alle pareti, di spessore t , ed un volume di liquido a riempimento, di raggio r_K , che si forma per condensazione capillare del gas (Figura 3.2).

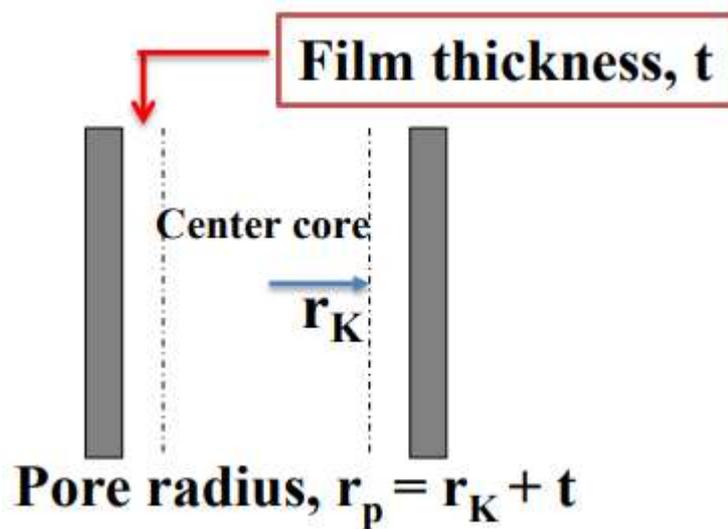


Figura 3.2. Schema concettuale del modello BJH (immagine tratta da [37]).

Lo spessore t del film di gas adsorbito ed il raggio r_K del cilindretto di azoto liquido vengono calcolati a partire dall'isoterma sperimentale, rispettivamente mediante la (3.10), detta equazione di Halsey, e la (3.11), che è la legge di Kelvin della condensazione capillare, in una forma valida esclusivamente per l'azoto [37]:

$$t = 3.54 \left(\frac{5}{2.303 \log(p^0/p)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.10)$$

$$r_k = \frac{4.15}{\log(p^0/p)} \quad (3.11)$$

Entrambe le equazioni forniscono i valori incogniti in Angstrom. Una volta noti, il calcolo del raggio del poro è banalmente dato dalla somma dei due.

Per il calcolo dell'area e del volume dei micropori è stato impiegato il metodo del t-plot, attribuito a Lippens e deBoer, con lo spessore di gas adsorbito t valutato tramite l'equazione di Harkins-Jura:

$$t = \left[\frac{13.99}{0.0034 - \log(p/p^0)} \right]^{0.5} \quad (3.12)$$

valida per valori di t compresi tra 3.5 e 5.0 Å.

Riportando i valori sperimentali di volume adsorbito ad una determinata pressione relativa in funzione dello spessore statistico, se i punti si distribuiscono secondo una retta che non passa per l'origine, allora dal valore dell'intercetta si ottiene il volume dei micropori, mentre la pendenza della retta permette di ricavare l'area della cosiddetta superficie esterna, data dalla somma delle aree dei mesopori e dei macropori. Nota l'area esterna, l'area dei micropori incognita si calcola per semplice differenza rispetto all'area BET [38].

Metodologia e strumentazione

Sia i campioni freschi che esausti, in quantità comprese tra i 50 e i 100 mg, sono stati sottoposti ad un pretrattamento di pulizia superficiale in corrente di N₂ a 250°C per circa due ore, allo scopo di rimuovere vapore acqueo ed eventuali impurezze adsorbiti. Le misure di area superficiale e di porosimetria sono state eseguite mediante fisisorbimento di N₂ a 77 K in una unità di analisi Micrometrics Tristar II ASAP 3020.

3.2.2. XRD

La diffrazione di raggi-X (XRD, X-Ray Diffraction) è una tecnica analitica relativamente rapida che viene usata principalmente per identificare le fasi presenti in un materiale cristallino e per stimare la dimensione media dei cristalliti. Si deve a Max von Laue, nel 1912, la scoperta di una peculiarità dell'interazione della materia in fase cristallina con onde elettromagnetiche aventi lunghezza d'onda compresa fra 0.5 e 2 Å: un cristallo, investito da un fascio di raggi-X, si comporta come un reticolo di diffrazione. Le distanze interatomiche in un cristallo, infatti, hanno lo stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda dei raggi-X. Tuttavia, perché si possa osservare un massimo di diffrazione, è necessario avere interferenza costruttiva tra il fascio incidente e il campione cristallino. Questo accade quando è soddisfatta la legge di Bragg:

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

ovvero solo se la differenza di cammino ottico tra raggi incidente e riflesso è un multiplo intero, n , della loro lunghezza d'onda λ . Tale differenza di cammino ottico vale $2d\sin(\theta)$, dove d è la distanza tra piani reticolari paralleli e contigui e θ è l'angolo d'incidenza del raggio sul piano (Figura 3.5). Conoscendo λ e misurando θ per una data orientazione del cristallo, si possono conoscere le distanze tra i piani reticolari perpendicolari a quella data orientazione. Ripetendo le misure per altre orientazioni è possibile risalire alla struttura completa del cristallo [39].

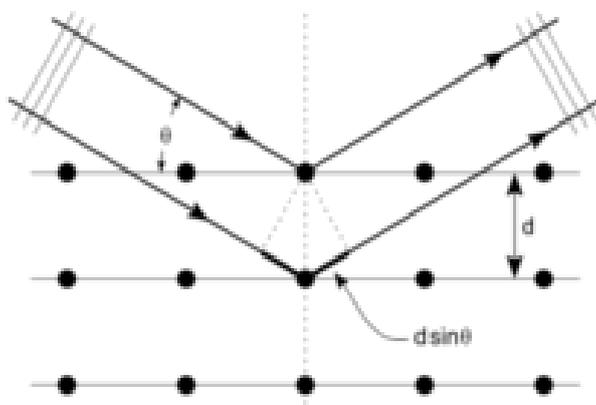


Figura 3.3. Diffrazione di raggi-X da centri di diffrazione posti su piani reticolari paralleli e adiacenti di un cristallo: dimostrazione della legge di Bragg [40].

Un diffrattometro consta di tre elementi principali: un tubo radiogeno, un porta-campioni e un rivelatore di raggi-X (Figura 3.6). All'interno del tubo radiogeno è presente un filamento catodico. Questo viene riscaldato fino ad emettere elettroni che, accelerati dalla presenza di un campo elettrico, bombardano una lastra metallica che funge da anticatodo. Se gli elettroni collidenti hanno energia sufficientemente elevata da forzare gli elettroni degli orbitali interni a passare a livelli energetici superiori, quando questi ritornano nei loro orbitali originari emettono raggi-X di lunghezza d'onda caratteristica del materiale della lastra (Cu, Fe, Mo, Cr). Questi passano prima attraverso un monocromatore, che seleziona la linea di emissione a più elevata intensità (K_{α} per un anticatodo di Cu, lunghezza d'onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), poi attraverso un collimatore che li orienta verso il campione. Il porta-campioni è montato su un goniometro che ha lo scopo di mantenere e ruotare il campione di un angolo θ rispetto alla direzione di incidenza dei raggi-X. La geometria del sistema è tale che il rivelatore, invece, ruota corrispondentemente di un angolo 2θ . In questo modo, mentre il goniometro ruota il porta-campioni e il rivelatore di un angolo, rispettivamente, θ e 2θ , l'intensità dei raggi-X riflessi viene registrata, convertita in conteggi al secondo e riportata a schermo in funzione dell'angolo 2θ . Il grafico risultante prende il nome di *diffratogramma* [42].

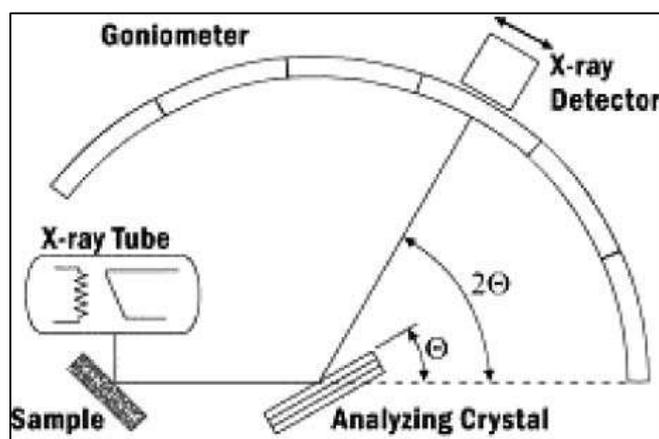


Figura 3.4. Schema concettuale di un generico diffrattometro a raggi-X [41].

I massimi rappresentano ciascuno un piano cristallino specifico, contrassegnato da una certa terna di Miller (hkl), che ha dato diffrazione, mentre l'intensità di un dato picco di diffrazione dà una misura di quanto frequentemente si incontri nella struttura reticolare del cristallo il corrispondente piano atomico. Anche la dimensione media dei grani cristallini è legata all'intensità dei picchi di diffrazione, ovvero alla loro altezza, tramite la larghezza del picco a metà altezza, ciò che in inglese è definita come *Full Width Half Maximum* (FWHM). La relazione in questione, che permette di dare una stima della dimensione media dei grani cristallini, prende il nome di relazione di Debye-Scherrer:

$$d = \frac{0.9 \lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (3.14)$$

L'identificazione del materiale, infine, avviene per comparazione dello spettro di diffrazione ottenuto con un database fornito in formato elettronico dall'*International Center for Diffraction Data* (ICDD), chiamato *Powder Diffraction File* (PDF), che raccoglie i diffratogrammi di circa 300.000 fasi cristalline.

Metodologia e strumentazione

Sia i campioni freschi che invecchiati sono stati analizzati in un diffrattometro Philips X'Pert PW 3040, dotato di anticatodo di Cu (radiazione K_{α} , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA e di filtro al Ni. L'analisi

è stata condotta a temperatura ambiente, in un intervallo di 2θ compreso tra 20° e 80° , con passo di scansione di 0.013° e tempo di conteggio di 0.3 s.

3.2.3. FESEM

Il microscopio elettronico a scansione con emissione di campo (*Field Emission Scanning Electron Microscope*, FE-SEM) permette di visualizzare immagini in alta risoluzione della superficie di un nanomateriale, scansionandola con un raggio di elettroni ad elevata energia. Il sistema può essere suddiviso in due sottosistemi: una sorgente di emissione di campo (*Field Emission Source*, FES) ed un microscopio a scansione elettronica (*Scanning Electron Microscope*, SEM). La sorgente di emissione di campo serve a generare una corrente elettrica stabile ad elevata intensità, concentrandola in un piccolo raggio. Si tratta solitamente di un filamento di tungsteno dall'estremità estremamente appuntita (raggio di 100 nm), che viene polarizzato in maniera tale da generare una differenza di potenziale elettrico enorme tra se stesso (catodo) ed una lente di estrazione (anodo) (Figura 3.5).

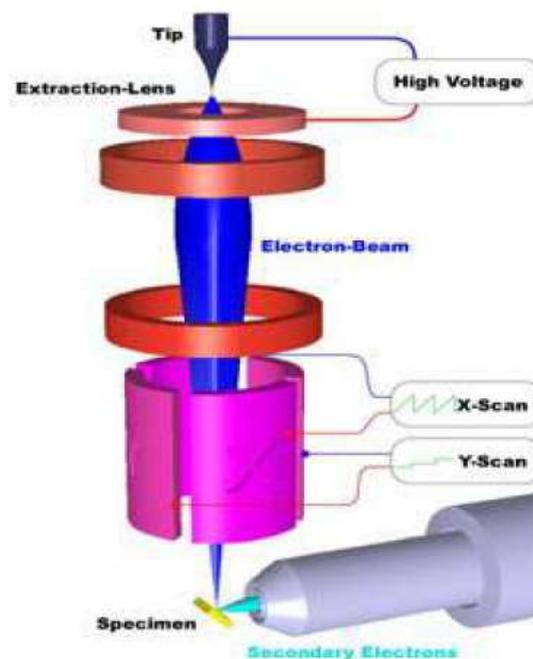


Figura 3.5. Schema di un microscopio elettronico a scansione con emissione di campo (immagine tratta da [43]).

La punta gioca un ruolo fondamentale nell'estrazione degli elettroni, in quanto permette di concentrare il campo elettrico in un volume così ristretto da far sì che essi riescano ad abbandonare il materiale catodico, raggiungendo accelerazioni elevatissime. Il cannone elettronico (*electron gun*) si combina con il microscopio elettronico a scansione (SEM). Differenze di potenziale dell'ordine di 0.5-30 kV richiedono che all'interno della colonna del microscopio vi siano livelli di vuoto molto spinto, dell'ordine di 10^{-6} Pa. Per poter visualizzare una certa caratteristica sulla superficie del campione, deve accadere che il diametro del raggio elettronico (*electron beam*) sia inferiore alla dimensione della zona indagata. Pertanto, il raggio viene rimpicciolito per mezzo di un sistema di lenti elettromagnetiche [43].

Dalla interazione del fascio primario di elettroni con la superficie del campione, vengono generati due tipologie di elettroni: (a) elettroni secondari, (b) elettroni retro-diffusi. Misurando l'intensità dei primi è possibile ricostruire una immagine della superficie in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione (Figura 3.6). L'intensità degli elettroni *backscattered*, invece, può essere messa in relazione con il numero atomico degli elementi presenti nel volume di

campione che ha interagito con gli elettroni primari (ordine di grandezza di $1 \mu\text{m}^3$) e quindi possono essere fornite alcune indicazioni qualitative di composizione elementare.

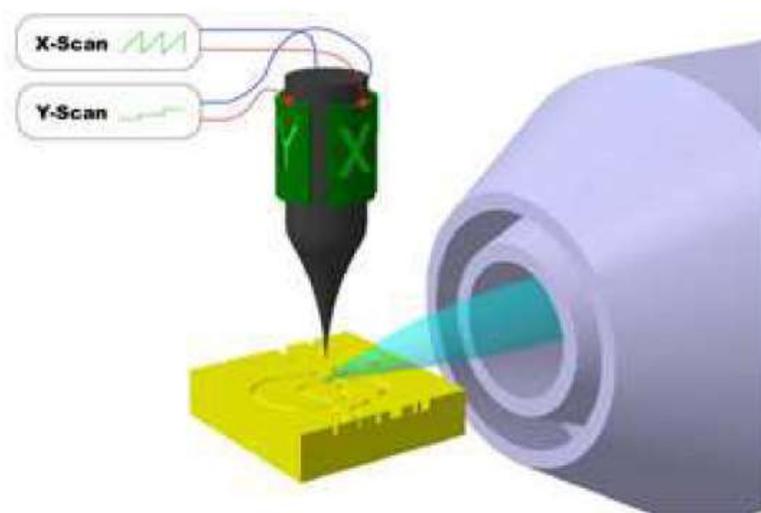


Figura 3.6. Dettaglio della scansione della superficie del campione, con generazione di elettroni secondari inviati al microscopio (immagine tratta da [43]).

Metodologia e strumentazione

I campioni sia freschi che esausti sono stati metallizzati con uno strato di Pt dello spessore di 5 nm per favorire il trasporto di elettroni ed evitare accumulo di carica elettrica sulla superficie, al fine ottenere immagini della morfologia superficiale di buona qualità. Per l'analisi è stato impiegato un FESEM Zeiss Merlin con colonna Gemini-II.

3.2.4. H₂-TPR

La riduzione in programmata di temperatura (*Temperature-Programmed Reduction*, TPR) è una tecnica ampiamente utilizzata per caratterizzare solidi riducibili e catalizzatori. In un tipico esperimento di TPR, un catalizzatore riducibile o un suo precursore è esposto ad un flusso di una miscela di gas riducente, mentre la temperatura è aumentata linearmente. Lo stato di avanzamento della riduzione è monitorato in continuo misurando la composizione della miscela di gas riducente uscente dal reattore. L'esperimento consente la determinazione della quantità totale di agente riducente consumato, da cui il grado di riduzione e di conseguenza lo stato di ossidazione medio del solido dopo la riduzione [44].

Lo schema di una apparecchiatura per analisi di catalizzatori in programmata di temperatura, idoneo sia per indagini di tipo TPR che di tipo TPD (§ 3.2.5), è presentato in Figura 3.7. Gli elementi principali dell'impianto sono: il reattore (R), ovvero un tubo in quarzo che contiene una piccola quantità di campione; un forno (F), dotato di un regolatore di temperatura programmabile (TCP) per l'implementazione della rampa di temperatura; una piccola termocoppia, inserita solitamente all'interno del letto catalitico per la misura della temperatura; un sistema di dosaggio di gas, per ottenere la miscela di gas riducente necessaria per condurre l'analisi; una trappola (T), posta a valle del reattore, per la rimozione dell'acqua prodotta dalla reazione di riduzione del catalizzatore; un opportuno rivelatore (K), posto a valle della trappola, che serve per analizzare le variazioni di concentrazione del *carrier* gas causate dal consumo di idrogeno; un registratore (XY), che permette la visualizzazione a schermo dell'intensità del segnale generato dal rivelatore in funzione della

temperatura oppure del tempo. Se si impiega un rivelatore basato sulla conducibilità termica di gas (TCD), allora la composizione del *carrier* deve essere scelta in maniera tale che ci siano differenze significative di conducibilità termica affinché esse possano essere misurate. Tipicamente, tale scelta ricade su una miscela diluita di H₂ in N₂ oppure in Ar al 5% in volume. A seconda della riducibilità dei componenti presenti sulla superficie del catalizzatore, si ottengono uno o più picchi associati al consumo di idrogeno che avviene ad una o più temperature caratteristiche, legate alla reattività delle specie che si riducono [45].

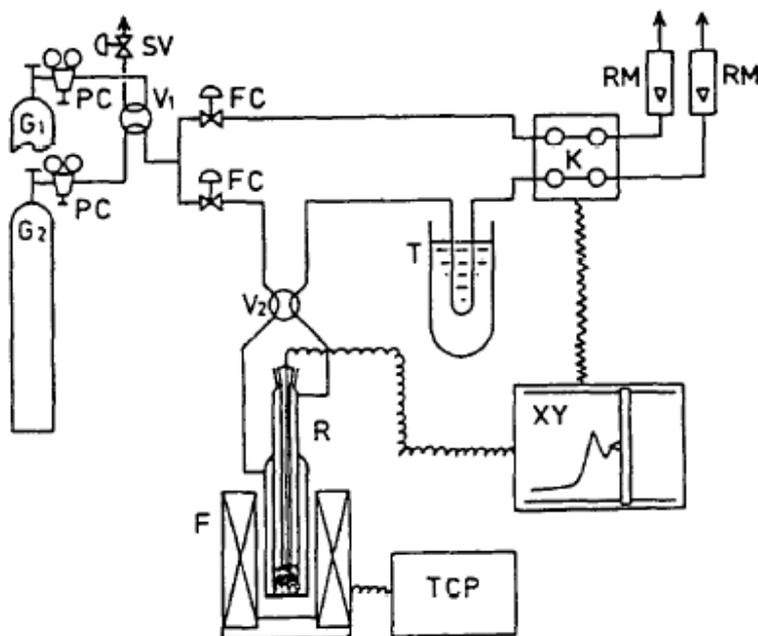


Figura 3.7. Schema di un impianto per analisi TPR e TPD (immagine tratta da [45]).

Metodologia e strumentazione

Le analisi H₂-TPR sono state eseguite in una apparecchiatura Thermoquest TPD/R/O 1100 dotata di rivelatore a conducibilità termica (TCD). Le polveri calcinate sono state caricate all'interno di un reattore tubolare in vetro, poste fra due strati di lana di quarzo, in quantità variabili da qualche decina di milligrammi (10-30 mg) fino a un centinaio di milligrammi (CeO₂). Tutti i campioni sono stati sottoposti ad un pretrattamento a due step:

- (1) ossidazione con O₂, con una portata di 20 mL/min ed un riscaldamento lineare di +10°C/min, tra una temperatura iniziale di 50°C ed una temperatura finale di 350°C, quest'ultima mantenuta per 10 min;
- (2) pulizia con He, con una portata di 40 mL/min ed una temperatura costante, pari a 350°C, per 30 min.

Al pretrattamento è seguita l'analisi di riducibilità vera e propria, condotta con un flusso di 20 mL/min di una miscela di Ar e H₂ al 5% in volume, rampa di temperatura di +10°C/min tra 40°C e 950°C, temperatura finale mantenuta per 10 min.

Per l'analisi quantitativa sono stati impiegati due fattori di calibrazione, la determinazione del secondo resa necessaria da un intervento manutentivo sull'apparecchiatura di analisi. Le calibrazioni sono state effettuate eseguendo una prova di H₂-TPR nelle medesime condizioni descritte sopra su di un campione di puro ossido di rame in fili per analisi chimiche (Figura 3.8). I due fattori di

calibrazione, valido uno per i campioni SCS e WI e l'altro per i campioni OX, hanno rispettivamente un valore di $9.92 \cdot 10^{-8}$ e $1.83 \cdot 10^{-8}$ mmol/(mV s).



Figura 3.8. CuO in fili per calibrazione strumento.

3.2.5. CO₂-TPD

Il desorbimento in programmata di temperatura (*Temperature-Programmed Desorption*, TPD) è una tecnica impiegata per indagare sugli eventi che hanno luogo sulla superficie di un materiale solido mentre la sua temperatura viene modificata in maniera controllata [46]. Il metodo è stato più comunemente utilizzato per studiare i legami delle molecole adsorbite su superfici catalitiche. La temperatura di un picco di desorbimento è indicativa della forza con cui l'adsorbato è legato alla superficie. Più forte è questo legame, più alta è la temperatura a cui si osserva il picco di desorbimento. L'eterogeneità della superficie, cioè se una superficie contiene più di un tipo di sito di adsorbimento, gioca un ruolo importante nella analisi. Se i calori di adsorbimento sui siti di adsorbimento differiscono in maniera significativa, lo spettro TPD mostrerà picchi multipli, uno per ciascun tipo di sito di adsorbimento. Tuttavia, una molteplicità di picchi non è sempre indice della presenza di diversi siti di adsorbimento sulla superficie catalitica, in quanti alcuni di essi possono nascere ad esempio da interazioni laterali di molecole adsorbite (eterogeneità indotta) [45]. La molecola sonda impiegata nel presente lavoro è la CO₂, in quanto l'adsorbimento della CO₂ sul catalizzatore è uno dei processi più importanti nella sintesi del metanolo [47].

Metodologia e strumentazione

Le analisi CO₂-TPD sono state condotte nella medesima apparecchiatura impiegata per le indagini H₂-TPR (Thermoquest TPD/R/O 1100). Quantità variabili di polveri calcinate e di pellets di catalizzatori esausti (≈ 100 mg) sono state sottoposte alla sequenza di pretrattamenti indicati in seguito:

- 1) riduzione in corrente di Ar e H₂ al 5% in volume, con una portata di 40 mL/min, rampa di temperatura di +10°C/min da 40 a 350°C, mantenimento della temperatura finale (350°C) per 30 min;

- 2) pulizia della superficie ridotta fluendo He, con una portata di 40 mL/min, rampa di temperatura di +10°C/min da 350 a 360°C, mantenimento della temperatura finale (360°C) per 15 min;
- 3) adsorbimento di pura CO₂, con una portata di 40 mL/min a 50°C per 30 min;
- 4) ulteriore pulizia con He, con una portata di 40 mL/min a 40°C per 45 min.

Fatto questo, si è proceduto con l'analisi facendo fluire He come *carrier gas* per il desorbimento della CO₂ pre-adsorbita, alimentando una portata di 20 mL/min ed aumentando la temperatura con una rampa di +10°C/min da 50 a 900°C. La temperatura finale (900°C) è stata mantenuta per mezz'ora.

Per l'analisi quantitativa è stato adottato un fattore di calibrazione unico, di valore pari a $3 \cdot 10^{-7}$ mmol/(mV s). Tutte le analisi di CO₂-TPD, infatti, sono state eseguite nel periodo successivo alla manutenzione dell'apparecchiatura. La calibrazione dello strumento è stata effettuata facendo iniezioni di CO₂ pura con siringa, a reattore vuoto. Sono stati inviati tre impulsi di anidride carbonica al 100% per ognuno dei cinque volumi scelti per la calibrazione (0.1, 0.2, 0.5, 0.8 e 1 mL), per un totale di quindici iniezioni.

3.2.6. ICP-MS

La spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy*, ICP-MS) è una tecnologia di analisi elementare capace di rilevare la maggior parte degli elementi della tavola periodica degli elementi a concentrazioni che vanno dai milligrammi ai nanogrammi per litro. Il plasma accoppiato induttivamente è una sorgente di ionizzazione che decompone completamente un campione nei suoi elementi costituenti e li trasforma in ioni. Tipicamente il plasma è composto da gas argon, ed è formato fornendo energia ad una bobina ad induzione magnetica [48]. La Figura 3.9 mostra lo schema semplificato di un generico spettrometro di massa a plasma accoppiato induttivamente, che può essere suddiviso in una parte bassa, dedicata al plasma (ICP), e in una parte alta, dedicata allo spettrometro di massa (MS). Una pompa peristaltica alimenta la soluzione campione ad un nebulizzatore che riduce il liquido in goccioline molto fini grazie all'espansione supersonica di gas. La nebbia risultante passa in una camera spray che rimuove le gocce troppo grandi da poter essere processate all'interno del plasma [49]. L'aerosol risultante viene quindi iniettato in un plasma di argon che ha una temperatura compresa tra i 6000 e gli 8000 K. All'interno della torcia al plasma la soluzione viene separata dall'analita, che viene quindi ad essere atomizzato e ionizzato. Una piccola quantità degli ioni prodotti nel plasma passa prima attraverso un cono *sampler* e poi attraverso un cono *skimmer*, così migrando da un ambiente a temperatura estremamente elevata e a pressione atmosferica ad un comparto a temperatura ambiente e con un alto vuoto (< 1 mPa). Delle lenti elettrostatiche collimano quindi gli ioni trasmessi verso l'ingresso dello spettrometro vero e proprio, dotato di un quadrupolo, composto da quattro barre metalliche che separano gli ioni in base alla loro massa, e di un elettro-moltiplicatore, un rivelatore che consente di amplificare il segnale generato dalla collisione degli ioni, producendo un impulso misurabile [50].

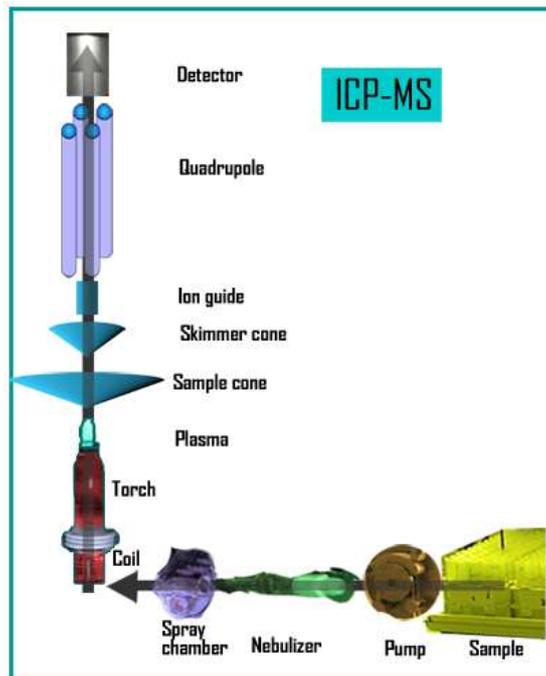


Figura 3.9. Schema di strumento per analisi ICP-MS (immagine tratta da [50]).

Metodologia e strumentazione

La determinazione della composizione elementare delle polveri catalitiche ha richiesto l'adozione di una procedura di mineralizzazione *ad hoc*, resa necessaria dalla elevata stabilità del reticolo cristallino della CeO_2 e quindi dalla lenta dissoluzione in soluzione acquosa [51]. Una quantità di polvere calcinata pari a circa 0.1 g è stata disciolta all'interno di un volume di 35 mL di una soluzione acida, composta da acido L-ascorbico 0.25 M e acido nitrico 3 M. La soluzione è stata mantenuta in agitazione, a temperatura ambiente, per un tempo molto lungo, pari a circa 12 ore, proprio per dare al cerio il tempo sufficiente per trasferirsi dalla struttura cristallina del materiale solido al liquido [52]. Successivamente la soluzione digerita è stata portata ad un volume di 100 mL all'interno un matraccio per conoscere la concentrazione nominale iniziale degli elementi da determinare. Quindi, con l'ausilio di una micropipetta, è stato prelevato un volume di soluzione concentrata tale da portare la concentrazione dell'analita a 1 mg/L (\approx 1 ppm, assumendo densità del liquido pari a 1 kg/L), diluendola con un opportuno volume di acqua (Tabella 3.4). Per ciascun catalizzatore, sono stati preparati due campioni da analizzare all'ICP-MS (modello iCAP Q ICP-MS, Thermo Fisher Scientific), uno con 1 ppm di Cu e uno con 1 ppm di Ce. Questo perché la retta di calibrazione dello strumento è stata calcolata con delle soluzioni standard degli elementi da analizzare (Cu, Ce) a concentrazione minima e massima pari rispettivamente a 0.1 ppm e 2 ppm (concentrazioni intermedie: 0.5 ppm e 1 ppm) e, poiché il cerio è un elemento 2.2 volte più pesante del rame, le soluzioni diluite per ottenere 1 ppm di rame potrebbero avere un contenuto di cerio superiore all'estremo superiore di validità della legge di calibrazione. Dai calcoli questo si è visto accadere per i catalizzatori con una frazione atomica di Ce uguale a 0.6 e per il catalizzatore $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ WI, cioè per quei catalizzatori con una elevata frazione in massa di cerio (Tabella 3.5). In particolare, in quest'ultimo sistema la concentrazione di ceria è così elevata che l'intervallo di calibrazione è stato sfiorato una volta dall'estremo inferiore (0.1 ppm) e l'altra dall'estremo superiore (2 ppm). Nonostante questo, il calcolo ha dimostrato una buona validità della retta di taratura anche al di fuori del campo di calibrazione. Come valore reale della frazione atomica ovvero massica dei vari elementi (Cu, Ce, O) si è scelta la media aritmetica dei due valori calcolati con una procedura a ritroso a partire dalle misure dello spettrometro di massa.

Tabella 3.4. Calcolo del volume di soluzione digerita tale che, diluita con acqua fino a volume noto, dà una concentrazione di circa 1 mg/L di Cu, ovvero di Ce.

Sample	Massa, g	V _{conc.} , L	C _{Cu} , mg/L	C _{Ce} , mg/L	V _{1 ppm Cu} , µL	V _{1 ppm Ce} , µL	V _{dil. Cu} , L	V _{dil. Ce} , L
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS50	0,101	0,1	191	630	52,5	39,7	0,01	0,025
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS100	0,099	0,1	186	616	53,7	40,6	0,01	0,025
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS200	0,097	0,1	183	604	54,7	41,4	0,01	0,025
Cu ₆₀ Ce ₄₀ SCS100	0,097	0,1	57	878	31,6	53,8	0,01	0,025
Cu ₈₀ Ce ₂₀ SCS100	0,097	0,1	316	465	22,7	41,1	0,01	0,01
Cu ₁₂ Ce ₈₈ WI	0,115	0,1	441	243	174,3	28,5	0,01	0,025
Cu ₄₀ Ce ₆₀ WI	0,105	0,05	394	1302	25,4	19,2	0,01	0,025
Cu ₆₀ Ce ₄₀ WI	0,106	0,1	348	512	28,7	48,9	0,01	0,025
Cu ₈₀ Ce ₂₀ WI	0,107	0,1	554	305	18,1	81,9	0,01	0,025
Cu ₄₀ Ce ₆₀ OX	0,102	0,1	192	634	52,2	39,4	0,01	0,025
Cu ₆₀ Ce ₄₀ OX	0,098	0,1	319	469	31,3	53,3	0,01	0,025
Cu ₈₀ Ce ₂₀ OX	0,104	0,1	539	297	18,6	84,2	0,01	0,025

Tabella 3.5. Composizione dei campioni inviati all'ICP-MS.

Sample		C _{Cu} , mg/L	C _{Ce} , mg/L
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS50	1 ppm Ce	0,34	1,12
	1 ppm Cu	1,08	3,37
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS100	1 ppm Ce	0,32	1,17
	1 ppm Cu	1,09	3,55
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS200	1 ppm Ce	0,29	1,08
	1 ppm Cu	1,06	3,50
Cu ₆₀ Ce ₄₀ SCS100	1 ppm Ce	0,73	1,21
	1 ppm Cu	1,00	1,65
Cu ₈₀ Ce ₂₀ SCS100	1 ppm Ce	1,89	1,21
	1 ppm Cu	1,11	0,75
Cu ₁₂ Ce ₈₈ WI	1 ppm Ce	0,06	1,03
	1 ppm Cu	1,08	15,43
Cu ₄₀ Ce ₆₀ WI	1 ppm Ce	0,34	1,15
	1 ppm Cu	1,26	3,80
Cu ₆₀ Ce ₄₀ WI	1 ppm Ce	0,79	1,10
	1 ppm Cu	1,13	1,52
Cu ₈₀ Ce ₂₀ WI	1 ppm Ce	2,12	1,04
	1 ppm Cu	1,33	0,65
Cu ₄₀ Ce ₆₀ OX	1 ppm Ce	0,30	1,04
	1 ppm Cu	1,00	3,25
Cu ₆₀ Ce ₄₀ OX	1 ppm Ce	0,69	1,00
	1 ppm Cu	1,02	1,46
Cu ₈₀ Ce ₂₀ OX	1 ppm Ce	1,98	1,03
	1 ppm Cu	1,11	0,59

3.3. Prove di durata e di attività

Nei seguenti paragrafi vengono illustrate le condizioni operative adottate per testare la stabilità e l'attività catalitica (§ 3.3.1), vengono esposte le caratteristiche principali del sistema reattoristico (§ 3.3.2), si descrive la sequenza di operazioni eseguite per realizzare le prove previste dalla campagna sperimentale (§ 3.3.3), e le modalità di elaborazione dei dati sperimentali (§ 3.3.4).

3.3.1. Condizioni operative

In tutte le prove di stabilità e di attività effettuate in impianto, si è operato con una miscela reagente la cui composizione nominale è: 60% molare di H_2 , 20% molare di CO_2 e 20% molare di N_2 . Essa corrisponde alla stechiometria della reazione di idrogenazione della CO_2 a metanolo (Equazione 2.1). Per i test è stata impiegata una massa di catalizzatore pari a 1 g e la portata dei reagenti e del diluente è stata impostata in maniera tale da operare con una portata totale di gas pari a 20 NL/h. Conseguentemente, i test sono stati condotti con un valore nominale di WHSW (*Weight Hourly Space Velocity*) pari a 20 NL/h/g. Il valore nominale scelto per la pressione è di 25 bar, arrivando i gas dalla rete ad una pressione di alimentazione pari a 30 bar. Per quanto concerne le prove di stabilità, esse sono state condotte alla temperatura di 275°C per una durata di 20 ore. Le prove di attività catalitica, invece, sono state eseguite a cinque valori diversi di temperatura: 200, 225, 250, 275 e 300°C.

3.3.2. Reattore

Il reattore rappresenta il cuore dell'impianto, così come di ogni processo chimico. Le seguenti immagini mostrano il reattore reale smontato ed uno schema di concetto per illustrarne la configurazione interna (Figura 3.10).

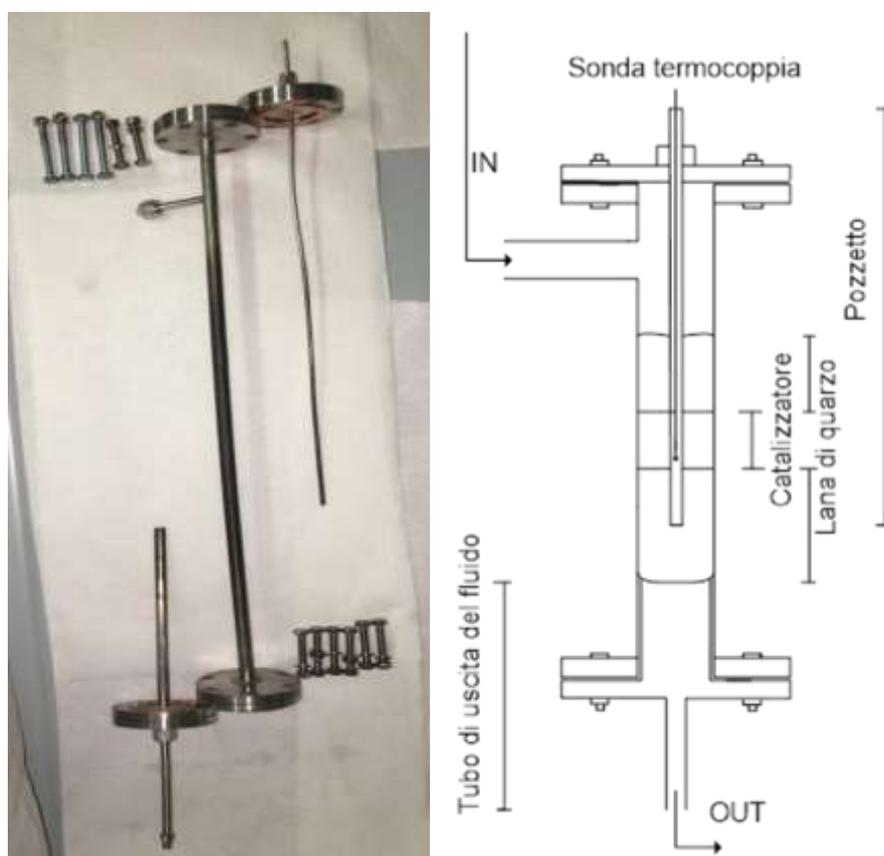


Figura 3.10. Reattore reale e schema (lo schema è tratto da [53]).

Il reattore è un tipico *fixed bed reactor*. Esso è costituito da un tubo di acciaio inossidabile flangiato alle due estremità della lunghezza di 48 cm, diametro interno di 8 mm e spessore di 1 mm. Le due flange di testa e coda schiacciano una guarnizione di rame ricotto che serve per evitare trafiletti di gas. Un pozzetto accoppiato alla flangia superiore della testa del reattore si cala al suo interno per una certa profondità, fungendo da alloggio per la termocoppia deputata alla misura della temperatura in un determinato punto del letto catalitico. La lunghezza del pozzetto è pari a 38 mm ed ha un diametro esterno di 3.175 mm e un diametro interno di 2 mm. Il letto di catalizzatore è distribuito secondo una geometria ad anello cilindrico, il cui diametro interno coincide con il diametro esterno del pozzetto (3.175 mm) e il cui diametro esterno è dato dal diametro interno del reattore tubolare (8 mm). L'altezza dipende dalla densità di mucchio del catalizzatore, che influenza chiaramente il volume del letto. Note la massa di catalizzatore, la densità in mucchio e l'area della sezione trasversale dello strato catalitico, calcolata come area della corona circolare di diametri esterno ed interno pari a 8 mm e 3.175 mm, è possibile risalire all'altezza incognita del letto secondo la formula:

$$h = \frac{m}{S\rho_{bulk}} \quad (3.15)$$

Il catalizzatore è sollevato a livello della sonda termocoppia e compattato per mezzo di due strati di lana di quarzo.

3.3.3. Descrizione dell'attività sperimentale

Il reattore è stato caricato con il catalizzatore pellettizzato (mesh 212-250 μm) e in seguito è stato montato, collegandolo al resto dell'impianto. Per garantire l'assenza di perdite di gas dal sistema di reazione, sono state eseguite delle prove di tenuta. Grazie all'azione di un controllore di pressione, il reattore è stato pressurizzato alla pressione di 10 bar, inviando una corrente di azoto a 60 NL/h, per essere poi isolato dal resto dell'impianto. Si è quindi atteso un periodo di tempo congruo affinché i valori misurati di pressione a monte e a valle del reattore si stabilizzassero e, in caso contrario, si è proceduto alla verifica delle fughe mediante dell'acqua saponata in corrispondenza dei punti di connessione del reattore alle linee di ingresso e di uscita dei reagenti e dei prodotti di reazione e delle flange di testa e di coda.

Dopo la prova di tenuta, è stata effettuata l'attivazione del catalizzatore. Si è impiegata allo scopo una corrente di gas composta per il 10% in volume da H_2 e per il resto da N_2 , con una portata di 60 NL/h. Contemporaneamente, la temperatura del letto catalitico è stata portata a 350°C e mantenuta per la durata di 1 ora, con una rampa di +10°C/min impostata sulla temperatura della parete esterna del reattore, realizzata mediante un set di resistenze elettriche innestate nel rivestimento isolante in allumina. La prova di attivazione è stata eseguita alla pressione di 2 bar, per cui è stato prima necessario depressurizzare il reattore dalla pressione di 10 bar della prova di tenuta alla pressione desiderata, attraverso la linea di sfiato dell'impianto.

Terminata l'attivazione e fatto raffreddare il reattore fino a temperatura ambiente, si è proceduto all'analisi della composizione della miscela reagente. Perciò, si è pressurizzato l'intero impianto alla pressione di esercizio di 25 bar, impiegando come gas di accumulo la stessa alimentazione, con composizione nominale corrispondente ai rapporti $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 3:1:1$. Verificata la stabilità del flusso grazie al segnale fornito da un analizzatore, l'alimentazione è stata quindi campionata da un gascromatografo, dotato di TCD (*Thermal Conductivity Detector*) di FID (*Flame Ionization Detector*), impiegati rispettivamente per la misura della concentrazione di CO_2 , H_2 , CO ed N_2 , e per la misura di CH_3OH ed eventualmente di CH_4 . Ciascuna misura di concentrazione è stata ripetuta per quattro volte, in maniera tale da essere ragionevolmente certi di operare con una alimentazione stabile in termini di composizione. Il tempo complessivamente richiesto da una analisi completa del *feed* è stato di circa 45 minuti, richiedendo una singola misura 16 minuti e 26 secondi. L'operazione è avvenuta sotto cappa aspirante, per evitare di accumulare H_2 in ambiente.

Conclusa l'analisi della miscela reagente, si è passati al test di stabilità. Si è perciò avviato il riscaldamento del letto catalitico fino al raggiungimento della temperatura di set-point di 275°C. Raggiunta la temperatura di esercizio desiderata, si è attivato il campionamento della miscela reagita. La misura della concentrazione dei reagenti non convertiti e dei prodotti di reazione è stata effettuata continuativamente per la durata di 20 ore.

Terminato lo *stability test*, si è spento il riscaldamento per permettere al reattore di raffreddarsi fino a 200°C. A quel punto, si è eseguito il primo campionamento della prima prova di attività. Per ogni prova di attività sono state eseguite quattro misure di composizione della miscela reagita. La durata totale di una prova di attività, pertanto, è stata all'incirca di 3 ore e 45 minuti. Le temperature scelte per eseguire i test, come già detto, sono state: 200, 225, 250, 275 e 300°C.

Conclusa l'ultima misura dell'ultimo *activity test*, l'impianto è stato inertizzato con azoto e lasciato raffreddare.

3.3.4. Analisi quantitativa dei dati

Prima di procedere con le misure di attività, oltre a tarare i controllori di portata dei gas di alimentazione (N₂, H₂ e CO₂), è stata effettuata la calibrazione del gascromatografo utilizzando miscele di gas *ad hoc* in bombole, la cui composizione è riportata in Tabella 3.6.

Tabella 3.6. Composizione gas di calibrazione del GC.

GC calibration gas	CH ₃ OH	DME	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	N ₂
Bombola 1	324 ppm	3294 ppm	6,61%	3292 ppm	20,22%	1,66%	Resto
Bombola 2	656 ppm	6605 ppm	14 ppm	6600 ppm	39,90%	3,38%	Resto
Bombola 3	994 ppm	0,996%	20,30%	1,00%	59,77%	4,99%	Resto

Le curve di calibrazione ottenute, modellate secondo una legge di potenza, presentano i seguenti parametri, a seconda della specie chimica considerata (Tabella 3.7).

Tabella 3.7. Parametri della curva di calibrazione del GC.

Calibrazione GC (Legge di potenza: $A = m y^a + q$)								
		H ₂	CO ₂	N ₂	CO	CH ₄	CH ₃ OH	DME
Coefficient	m	4,185	422,14	354,62	363,76	4201,5	2843,0	5308,4
Exponent	a	1,182	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Intercept	q	0,0	11,5	73,8	1,6	9,1	8,7	11,2

La curva di calibrazione stabilisce una relazione univoca tra l'area di un picco del segnale in tensione (μV s), ovvero in corrente (pA s), emesso dal TCD, ovvero dal FID, e la frazione molare del componente nella miscela da analizzare, e ciò consente di risalire alla composizione della miscela, una volta misurata l'area del picco di ciascun componente j, applicando la formula inversa:

$$y_j = \left(\frac{\bar{A}_j - q}{m} \right)^{1/a} \quad (3.16)$$

dove \bar{A}_j rappresenta il valore medio delle aree misurate per il j-esimo componente. Detto N il numero di misure effettuate e detto $\epsilon_{A,j}$ lo scarto quadratico medio sulla serie di misure effettuate per il componente j, se gli errori di misura sono unicamente di tipo accidentale, l'errore sulla grandezza derivata $\epsilon_{y,j}$ obbedisce alla legge:

$$\varepsilon_{y,j} = \varepsilon_{A,j} \left(\frac{\bar{A}_j - q}{m} \right)^{1/a} \frac{1}{a(\bar{A}_j - q)} \quad (3.17)$$

in accordo con la formula generale della teoria degli errori per il calcolo dell'errore di una grandezza ψ , funzione di varie grandezze misurate x_i , ciascuna affetta da un errore ε_{x_i} :

$$\varepsilon_{\psi} = \sqrt{\left(\frac{\partial \psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)}{\partial x_1} \cdot \varepsilon_{x_1} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial \psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)}{\partial x_n} \cdot \varepsilon_{x_n} \right)^2} \quad (3.18)$$

Il calcolo delle grandezze coinvolte nella risoluzione dei bilanci materiali è stato accompagnato dalla valutazione dell'incertezza tramite la (3.18). Le espressioni funzionali degli errori sono state tuttavia omesse in questa sede per brevità.

Le frazioni molari dei componenti CO_2 , N_2 , CH_3OH , CO ed eventualmente CH_4 sono state calcolate tramite la (3.16). Le frazioni molari di H_2O e H_2 , invece, derivano dal bilancio di materia secondo le Equazioni (3.19) e (3.20):

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{CH}_3\text{OH}} + y_{\text{CO}} + 2y_{\text{CH}_4} \quad (3.19)$$

$$y_{\text{H}_2} = 1 - (y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{CH}_3\text{OH}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{N}_2} + y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CH}_4}) \quad (3.20)$$

Nota la composizione della miscela in uscita dal reattore, si è calcolata la portata molare totale uscente semplicemente dividendo la portata molare uscente di N_2 per la frazione molare di N_2 . La portata molare di N_2 in uscita dal reattore è nota in quanto uguale a quella entrante, dato che l'azoto non partecipa ad alcun processo reattivo. Determinata la portata molare totale, si è proceduto al calcolo delle portate dei singoli componenti, banalmente moltiplicando le frazioni molari dei singoli componenti per la portata totale. A questo punto, la conversione totale della CO_2 , la selettività e la resa a metanolo sono state calcolate applicando le formule:

$$\zeta_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH},out} + n_{\text{CO},out} + n_{\text{CH}_4,out}}{n_{\text{CO}_2,in}} \quad (3.21)$$

$$\sigma_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH},out}}{n_{\text{CH}_3\text{OH},out} + n_{\text{CO},out} + n_{\text{CH}_4,out}} \quad (3.22)$$

$$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH},out}}{n_{\text{CO}_2,in}} \quad (3.23)$$

Nel calcolo della conversione della CO_2 e della selettività a metanolo, numeratore e denominatore sono stati scritti come somma di tre termini positivi, anziché come differenza di due termini di ugual segno e molto vicini tra di loro ($n_{\text{CO}_2,in} - n_{\text{CO}_2,out}$), per evitare di ottenere valori numerici privi di senso fisico, quali ad esempio conversioni o selettività superiori al 100% oppure negative. Il calcolo della resa è stato effettuato dividendo due valori misurati, anziché moltiplicando due valori calcolati, quali conversione e selettività, per evitare una forte propagazione degli errori di misura sulla grandezza finale calcolata.

4. Risultati e discussione

Il presente capitolo è dedicato alla presentazione ed alla discussione dei risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati sperimentali. Esso è suddiviso in due sezioni: la prima riguarda le caratterizzazioni chimico-fisiche (4.1), la seconda i test catalitici (4.2).

4.1. Caratterizzazioni chimico-fisiche

Nei paragrafi seguenti verranno analizzati nell'ordine i risultati relativi alla misura dell'area BET ed alla porosimetria (§ 4.1.1), alle analisi XRD (§ 4.1.2), FESEM (§ 4.1.3), H₂-TPR (§ 4.1.4), CO₂-TPD (§ 4.1.5) e ICP-MS (§ 4.1.6).

4.1.1. Area superficiale specifica e porosimetria

Catalizzatori WI

Nella Tabella 4.1 si riportano i valori sperimentali di area superficiale e porosità specifiche dei catalizzatori WI, calcinati e invecchiati, ovvero prima e dopo le prove di durata e di attività. Si riportano anche i valori del supporto, cioè della CeO₂ SCS100.

Tabella 4.1. Aree superficiali e porosità specifiche dei catalizzatori WI, allo stato calcinato ed invecchiato.

Catalizzatore	Stato	A _{BET} , m ² /g	V _P , cm ³ /g
CeO ₂	Calcinato	53.8 ± 1.3	0.034
5Cu/CeO ₂	Calcinato	37.5 ± 0.8	0.026
	Invecchiato	23.6 ± 0.5	0.018
19Cu/CeO ₂	Calcinato	26.1 ± 0.5	0.019
	Invecchiato	19.5 ± 0.4	0.014
33Cu/CeO ₂	Calcinato	19.1 ± 0.4	0.015
	Invecchiato	12.7 ± 0.3	0.011
52Cu/CeO ₂	Calcinato	11.5 ± 0.2	0.010
	Invecchiato	8.1 ± 0.2	0.008

La Figura 4.1 mette in evidenza l'andamento delle due grandezze al variare della composizione, nel caso dei catalizzatori freschi. Si osserva che al crescere del carico di rame l'area superficiale e la porosità diminuiscono. Questo andamento può essere spiegato pensando ad una parziale occlusione dei pori della ceria, causata dalla deposizione sulla sua superficie di nanoparticelle di ossido di rame sostanzialmente non porose e di grosse dimensioni [54]. Il calcolo della dimensione media dei cristalliti di CuO (Tabella 4.5), unitamente alla osservazione delle polveri su scala sub-microscopica (Figura 4.21), sembrerebbe confermare tale ipotesi. Il grafico in alto mostra inoltre come la riduzione di area superficiale che si registra nel passare da CeO₂ a 5Cu/CeO₂ sia più marcata che negli altri casi rispetto al quantitativo di rame. Bastano infatti 5 g di atomi di rame aggiunti per impregnazione a 95 g di ceria per ottenere una riduzione di area superficiale del 30%, quando la stessa variazione si consegue, per esempio, passando, a parità di massa di ceria, da 22 g di atomi di rame (19Cu/CeO₂) a 47 g (33Cu/CeO₂). La diversa pendenza del primo tratto della curva rispetto ai successivi può essere spiegato considerando che, per quantitativi bassi di CuO, gli ioni Cu²⁺ si solubilizzano in larga misura nel reticolo cristallino della ceria, cosicché la diminuzione di area superficiale è legata prevalentemente alla distorsione della cella elementare; per quantitativi elevati di CuO, invece, accanto alla quantità di rame che si solubilizza, fino magari al raggiungimento del limite di solubilità, ne esiste una quota che cristallizza sottoforma di nanoparticelle di CuO in *bulk*, che vanno solo fisicamente a ricoprire la superficie. È ragionevole pensare che quest'ultimo fenomeno vada ad incidere sul valore dell'area superficiale in maniera proporzionale al carico di rame. La riduzione di area connessa al fenomeno della solubilizzazione, invece, per quantitativi elevati di CuO, è costante e fissata dal limite di solubilità [55, 56].

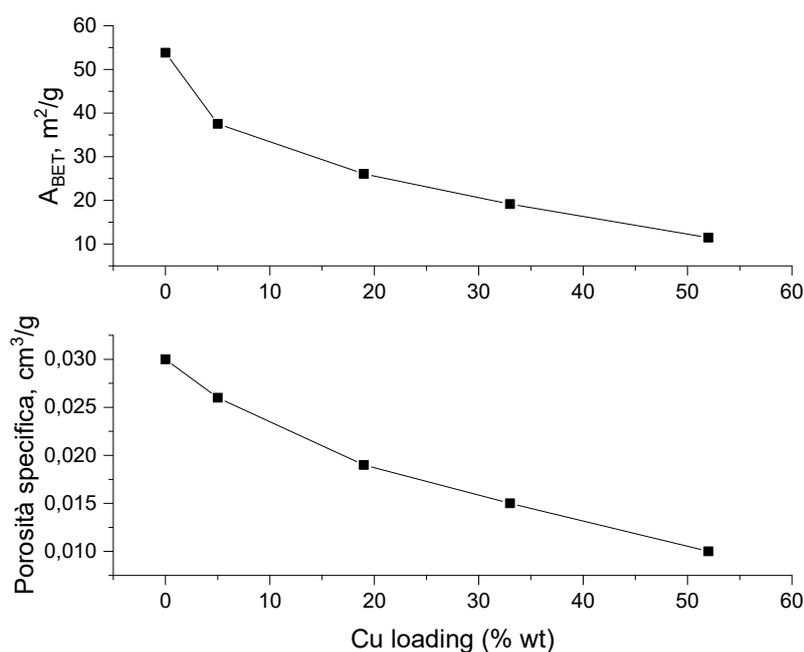


Figura 4.1. Variazione di area superficiale e porosità dei campioni WI calcinati al variare della composizione.

I catalizzatori invecchiati presentano un'area superficiale minore rispetto ai catalizzatori freschi, con variazioni percentuali comprese tra il -37% del campione 5Cu/CeO₂ (variazione massima) ed il -30% del campione 52Cu/CeO₂ (variazione minima). Coerentemente, le dimensioni medie dei cristalliti dei catalizzatori invecchiati sono maggiori (Tabella 4.5) ed il volume totale dei pori è minore, con una riduzione del numero di pori concentrata nell'intervallo di dimensioni comprese tra i 2 e i 10 nm. Pori di dimensioni comprese tra i 20 e i 100 nm risultano meno interessati al fenomeno della sinterizzazione, come attesta il fatto che la curva di distribuzione dei pori degli esausti approssima e scavalca quella dei calcinati nel suddetto intervallo (Figura 4.2). Poiché non ci sono differenze

significative tra le curve dei diversi campioni, se non nella loro altezza e di conseguenza nell'area loro sottesa, per brevità, si riportano solo le curve relative ai campioni 5Cu/CeO₂ e 33Cu/CeO₂. Le curve di distribuzione sono bimodali: i due massimi locali si trovano uno attorno ai 4 nm e l'altro attorno ai 60 nm. Essi sono essenzialmente dovuti alla struttura porosa della CeO₂, come è messo in evidenza dalla Figura 4.3.

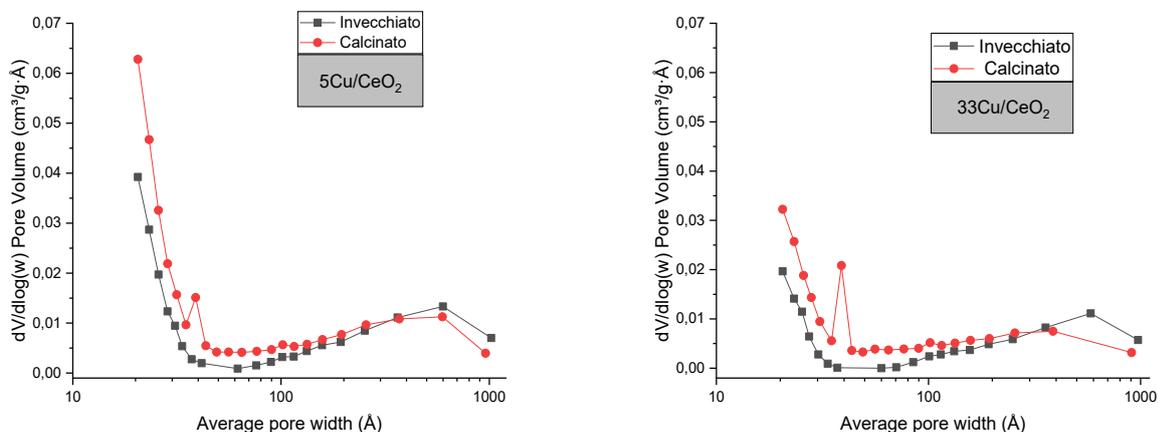


Figura 4.2. Distribuzione dei mesopori dei catalizzatori 5Cu/CeO₂ e 32Cu/CeO₂ calcinati ed invecchiati.

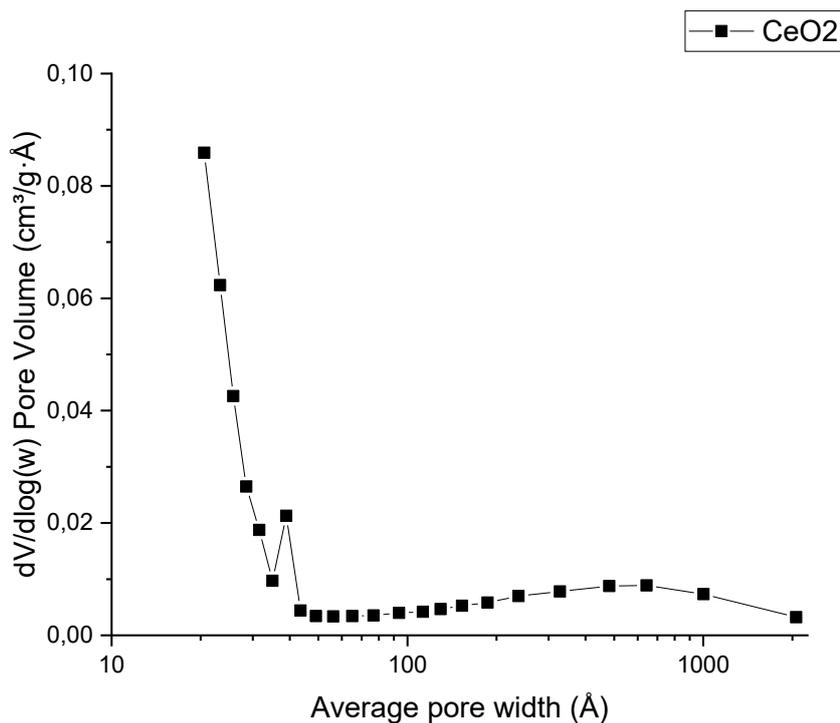


Figura 4.3. Distribuzione dei mesopori della CeO₂ SCS100 calcinata, usata come supporto per i catalizzatori WI.

Catalizzatori SCS

Nella Tabella 4.2 si riportano i valori sperimentali di area superficiale e porosità specifiche degli ossidi misti, calcinati e invecchiati, insieme a CeO₂ e CuO allo stato calcinato, sintetizzati mediante SCS.

Tabella 4.2. Aree superficiali e porosità specifiche dei catalizzatori SCS allo stato calcinato ed invecchiato.

Catalizzatore	Stato	A _{BET} , m ² /g	V _P , cm ³ /g
CeO ₂	Calcinato	53.8 ± 1.3	0.034
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS50	Calcinato	22.2 ± 1.0	0.025
	Invecchiato	5.98 ± 0.16	0.018
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS100	Calcinato	24.9 ± 0.4	0.041
	Invecchiato	9.05 ± 0.09	0.030
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS200	Calcinato	9.82 ± 0.11	0.024
	Invecchiato	8.12 ± 0.03	0.020
Cu ₆₀ Ce ₄₀	Calcinato	27.4 ± 0.6	0.036
	Invecchiato	12.4 ± 0.2	0.027
Cu ₈₀ Ce ₂₀	Calcinato	26.2 ± 0.6	0.030
	Invecchiato	9.59 ± 0.11	0.023
CuO	Calcinato	3.01 ± 0.02	0.010

La Figura 4.4 mostra l'effetto che il rapporto urea/nitrati ha sull'area BET dei campioni $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$ calcinati. Si osserva la presenza di un massimo in corrispondenza della composizione stechiometrica della miscela, che nasce da un bilanciamento di effetti contrapposti dati da entalpia di reazione e quantità di gas sviluppati durante la sintesi [57]. Quando la miscela è sotto-stoichiometrica la quantità di urea che brucia è bassa, quindi il calore generato è basso e di conseguenza la temperatura di combustione è bassa, il che risulta in un'area specifica relativamente alta ($22.2 \text{ m}^2/\text{g}$). Al crescere della quantità di urea, la quantità di calore sprigionata dalla reazione di combustione è più alta, ma contemporaneamente cresce la quantità di H_2O , CO_2 e N_2 prodotti secondo la (3.2). Questi gas dissipano del calore, abbassando la temperatura della fiamma e favorendo la formazione di un'area superficiale lievemente maggiore ($24.9 \text{ m}^2/\text{g}$). Quando la quantità di combustibile cresce troppo, però, si ha una brusca inversione di tendenza, con un prevalere del calore sprigionato dall'ossidazione dell'urea sull'effetto di volano termico dei gas. L'area superficiale infatti crolla fino a $9.8 \text{ m}^2/\text{g}$.

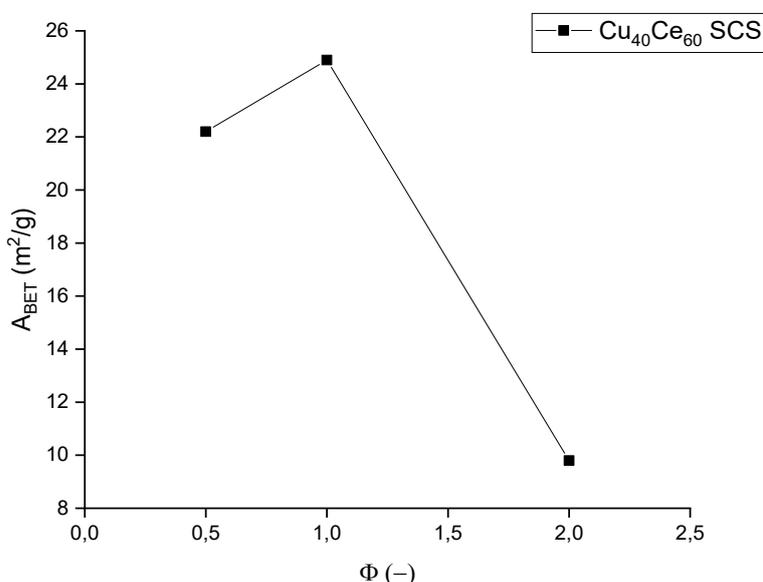


Figura 4.4. Variabilità dell'area BET del campione $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$ con il rapporto urea/nitrati (Φ).

I sistemi $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}$ ed il CuO presentano aree superficiali più basse rispetto alla CeO_2 , ma mentre i primi presentano dei valori che sono all'incirca la metà di quelli della ceria, il secondo ha una superficie specifica ben 18 volte inferiore. Tale notevole differenza è legata al fatto che il CuO ha una porosità molto più bassa. La Figura 4.5 mostra l'andamento di area superficiale e volume totale dei pori al variare della composizione, nel caso dei catalizzatori freschi, sintetizzati con miscela urea/nitrati stechiometrica. Restrignendo il campo agli ossidi misti, si osserva la presenza di un massimo di area superficiale per il campione $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ ($27.4 \text{ m}^2/\text{g}$), cui non corrisponde il massimo di porosità, che è mostrato invece dal campione $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$ ($0.041 \text{ cm}^3/\text{g}$). Parimenti controintuitivo è il fatto che il campione con il volume dei pori più elevato abbia l'area superficiale più bassa in assoluto ($24.9 \text{ m}^2/\text{g}$). La spiegazione di ciò va rintracciata nella microporosità, cioè tutti quei pori la cui dimensione è inferiore ai 2 nm. I pori piccoli, infatti, danno un contributo tanto più marcato all'area superficiale di quanto non diano al volume poroso. Questo è messo bene in evidenza in Figura 4.6, dove si osserva che mentre la distribuzione volumica (a), ristretta all'intervallo compreso tra i 2 e i 10 nm, è simmetrica rispetto al picco, in quello stesso intervallo la distribuzione areica (b), dopo aver raggiunto il massimo attorno ai 4 nm, scende fino a 3 nm, dopodiché riprende a salire in maniera molto ripida, fino a raggiungerlo, o addirittura a superarlo.

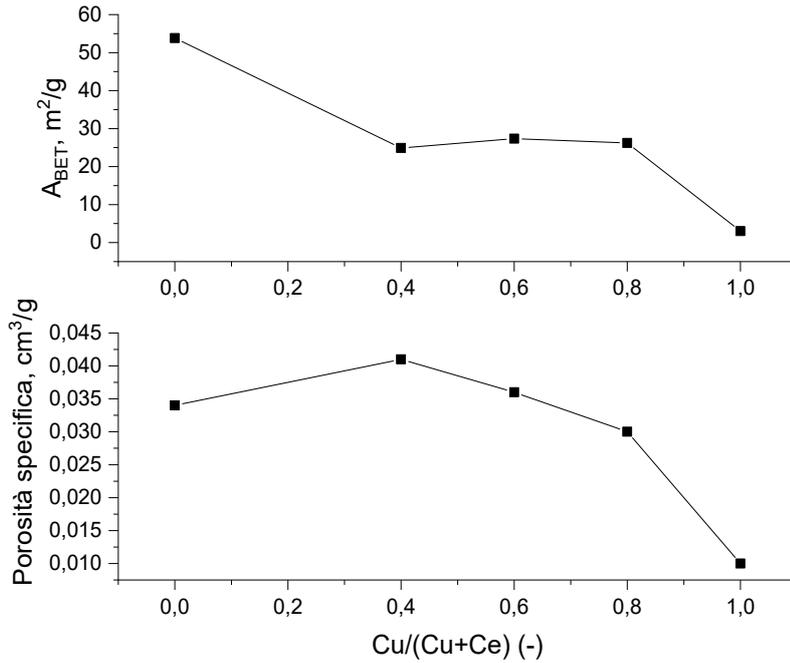


Figura 4.5. Variazione di area superficiale e porosità dei campioni SCS100 calcinati al variare della composizione (SCS100).

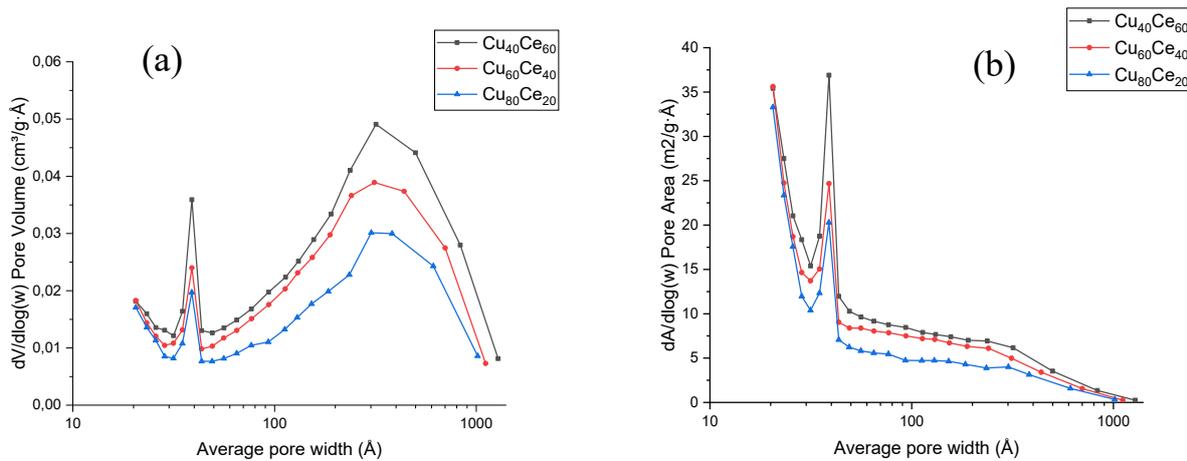


Figura 4.6. Confronto tra le distribuzioni del volume (a) e delle aree (b) dei mesopori degli ossidi misti calcinati (SCS100).

Il grafico di Figura 4.7 mostra l'andamento del volume complessivo dei mesopori e dei macropori (1.7-300 nm), calcolato secondo il metodo BJH dall'isoterma di adsorbimento, messo a confronto con il volume dei micropori, calcolato con il metodo di Harkins e Jura, al variare della composizione. Il volume dei micropori ha un trend crescente, opposto a quello aggregato dei mesopori e dei macropori, ma poiché il volume dei micropori è di un ordine di grandezza inferiore rispetto al volume della porosità meso + macro, la porosità totale assume l'andamento dei pori più grandi, come a dire che l'impatto dei micropori sulla porosità globale è molto limitato. Per inciso, i valori numerici di porosità leggibili dal grafico sono più grandi di quelli riportati in Tabella 4.2, in quanto questi ultimi corrispondono al riempimento dei pori per un valore di p/p^0 pari a circa 0.97, tale per cui sono escluse le porosità superiori ai 100 nm. Lo stesso ragionamento, ripetuto per le aree superficiali, mette in evidenza il fatto che l'impatto che i micropori hanno sull'area superficiale globale è tutt'altro che limitato. L'area microporosa, infatti, assume valori paragonabili a quelli dell'area esterna (mesopori

+ macropori), cosicché il trend risente dell'influenza di entrambe, e ciò giustifica l'esistenza del massimo a circa $27.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figura 4.8). I grafici di Figura 4.9, infine, mostrano l'effetto dell'invecchiamento sull'area superficiale totale e microporosa dei catalizzatori. Il catalizzatore più stabile risulta essere il $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$, che perde il 73% dell'area dei micropori, ovvero il 55% dell'area BET. Il catalizzatore più sensibile alla sinterizzazione è invece il campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$, che perde l'88% dell'area microporosa, ovvero il 63% dell'area superficiale totale.

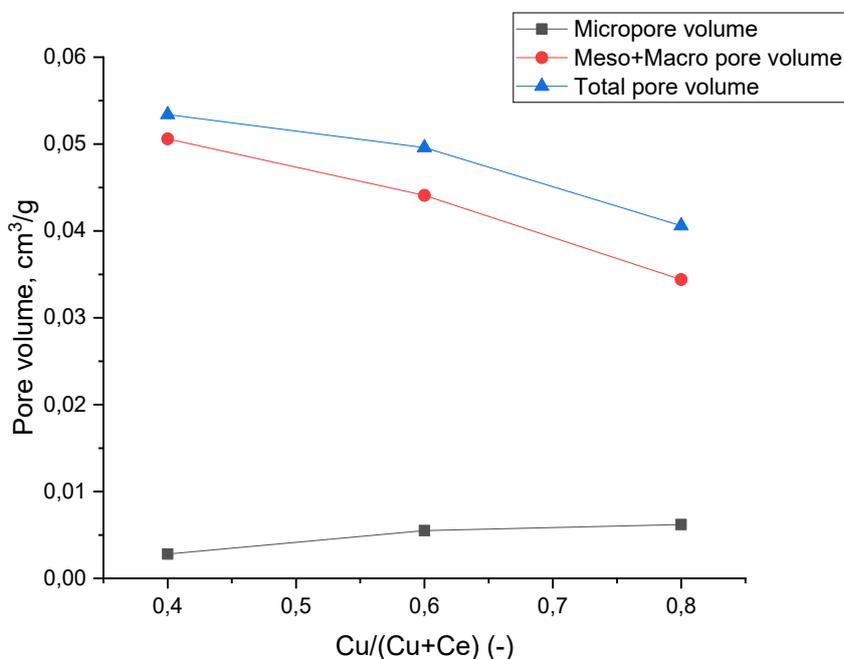


Figura 4.7. Confronto tra microporosità e porosità meso + macro degli ossidi misti calcinati al variare della composizione (SCS100).

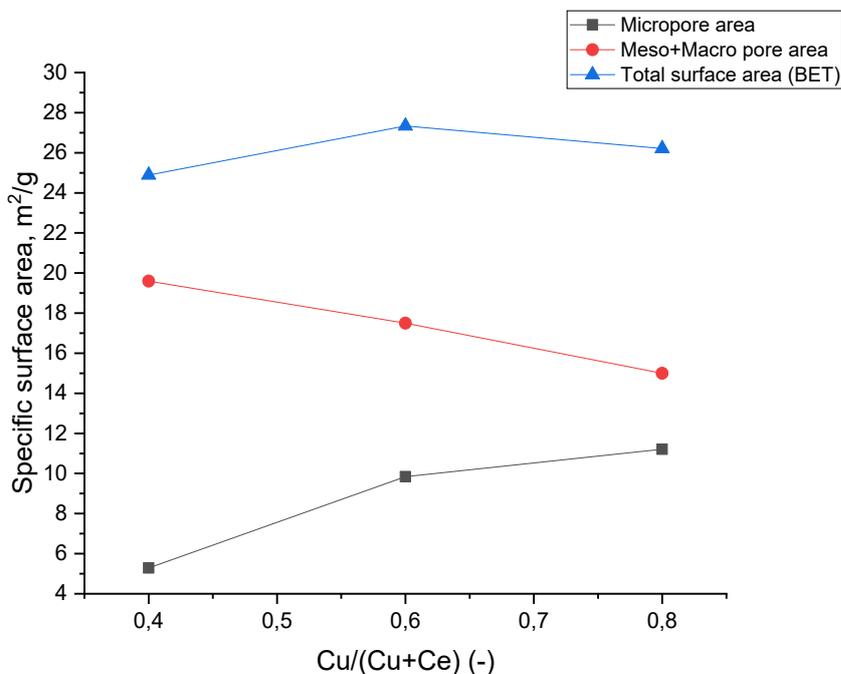


Figura 4.8. Confronto tra area superficiale dei micropori ed esterna (mesopori + macropori) degli ossidi misti calcinati al variare della composizione (SCS100).

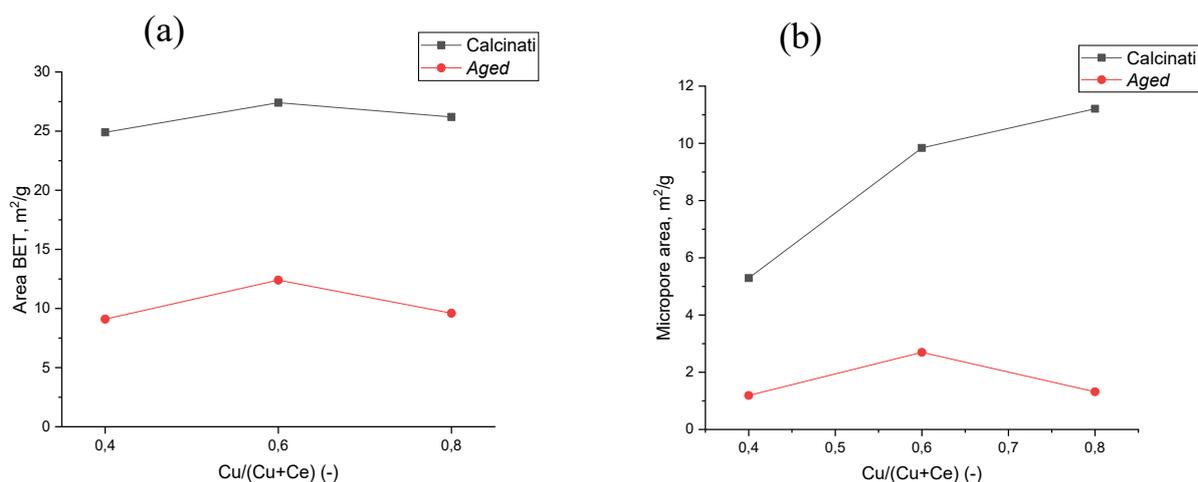


Figura 4.9. Effetto dell'*aging* sull'area BET (a) e microporosa (b) degli ossidi misti al variare della composizione (SCS100).

Catalizzatori OX

Nella Tabella 4.3 si riportano i valori sperimentali di area superficiale e porosità specifiche degli ossidi misti, calcinati e invecchiati, insieme a CeO_2 e CuO allo stato calcinato, ed al $Cu_{40}Ce_{60}$ fresco, ovvero sottoposto ad attivazione, sintetizzati mediante OX.

Tabella 4.3. Aree e porosità specifiche dei campioni OX, allo stato calcinato, fresco ($Cu_{40}Ce_{60}$) ed invecchiato.

Catalizzatore	Stato	$A_{BET}, m^2/g$	$V_P, cm^3/g$
CeO_2	Calcinato	59.6 ± 0.3	0.098
$Cu_{40}Ce_{60}$	Calcinato	76.0 ± 0.4	0.139
	Fresco	62.1 ± 0.3	0.112
	Invecchiato	23.7 ± 0.1	0.030
$Cu_{60}Ce_{40}$	Calcinato	93.7 ± 0.2	0.188
	Invecchiato	29.4 ± 0.1	0.027
$Cu_{80}Ce_{20}$	Calcinato	77.8 ± 0.2	0.219
	Invecchiato	27.6 ± 0.1	0.023
CuO	Calcinato	2.10 ± 0.06	0.008

L'andamento delle aree superficiali e delle porosità specifiche è riportato in Figura 4.10. Si osserva che il volume dei pori cresce in maniera monotona al variare della frazione atomica di Cu da 0 (CeO₂ pura) a 0.8 (Cu₈₀Ce₂₀), dopodiché declina quando assume valore unitario (CuO puro). La curva relativa all'area superficiale presenta un massimo in corrispondenza del campione Cu₆₀Ce₄₀. Inoltre, si evince che gli ossidi misti hanno aree più elevate rispetto alla ceria. Per quanto riguarda il campione Cu₄₀Ce₆₀ fresco, si nota che si ha una perdita di area superficiale rispetto al campione calcinato (-14 m²/g), ma non così marcata come quella che si registra tra il fresco e l'invecchiato (-40 m²/g). La riduzione di area superficiale connessa all'attivazione del catalizzatore è legata alla trasformazione dei cristalliti di CuO, più piccoli, in cristalliti di Cu, più grandi, ed è da un punto di vista quantitativo meno impattante rispetto alla sinterizzazione dei grani cristallini. La perdita di area superficiale per effetto della prova di durata e dei test di attività è considerevole: la variazione percentuale, al lordo dell'effetto di metallizzazione del CuO, è di circa il 70% per i campioni Cu₄₀Ce₆₀ e Cu₆₀Ce₄₀ e del 65% per il Cu₈₀Ce₂₀.

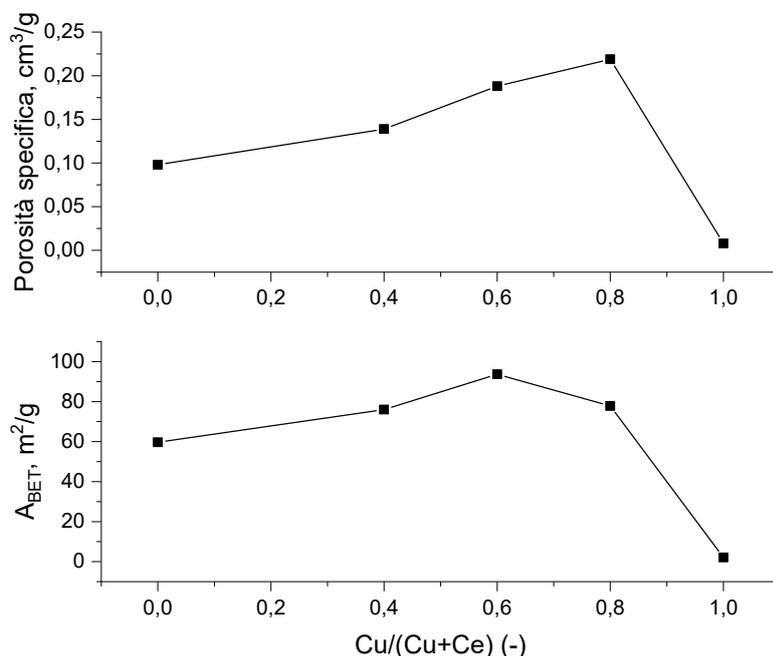


Figura 4.10. Variazione di area superficiale e porosità dei campioni OX freschi, al variare della composizione.

È interessante osservare come varia la curva di distribuzione del volume dei pori (Figura 4.11a). Innanzitutto, si osserva che da una distribuzione praticamente monomodale mostrata dalla ceria, si passa a delle curve bimodali negli ossidi misti, per poi ritornare ad una distribuzione unimodale con il CuO, con il massimo molto basso e spostato verso la regione dei mesopori grandi. Al crescere del contenuto di rame, si assiste ad un brusco abbassamento del primo picco, la cui posizione rimane invariata attorno ai 3.7 nm, accompagnato da un innalzamento del secondo, che si sposta prima da 13 nm (Cu₄₀Ce₆₀) a 9 nm (Cu₆₀Ce₄₀), per poi collocarsi a 11 nm (Cu₈₀Ce₂₀). Nel passaggio dal campione Cu₄₀Ce₆₀ (curva nera) al campione Cu₆₀Ce₄₀ (curva rossa), si assiste ad un notevole incremento del numero di mesopori aventi dimensioni comprese tra 4 e 15 nm, principali responsabili dell'aumento del volume totale (i pori tra 2 e 3 nm contribuiscono relativamente poco). Passando invece dal campione Cu₆₀Ce₄₀ al campione Cu₈₀Ce₂₀, ciò che si osserva è una diminuzione del numero di mesopori piccoli, compresi fra 3 e 8 nm circa, ed un incremento del numero di mesopori grandi, da 8 a 40 nm circa, con uno sbilanciamento in termini di volume creato pendente dalla parte dei mesopori grandi. La porosità di quest'ultimo campione è infatti più elevata. Viceversa, poiché il numero di mesopori aventi dimensioni piccole è più alto nel campione Cu₆₀Ce₄₀ che nei campioni Cu₄₀Ce₆₀ e Cu₈₀Ce₂₀, l'area superficiale ne beneficia, e assume un valore più elevato. Questo può essere visto

anche confrontando le curve di distribuzione delle aree superficiali (Figura 4.11b). La microporosità incide in maniera marginale sull'area BET, come si può osservare dai valori riportati in Tabella 4.4.

Tabella 4.4. Confronto fra area dei micropori e area BET per i campioni OX.

Cu/(Cu+Ce)	Micropore area, m ² /g	A _{BET} , m ² /g
0	4,3	59,6
0,4	1,8	76,0
0,6	2,9	93,7
0,8	5,3	77,8

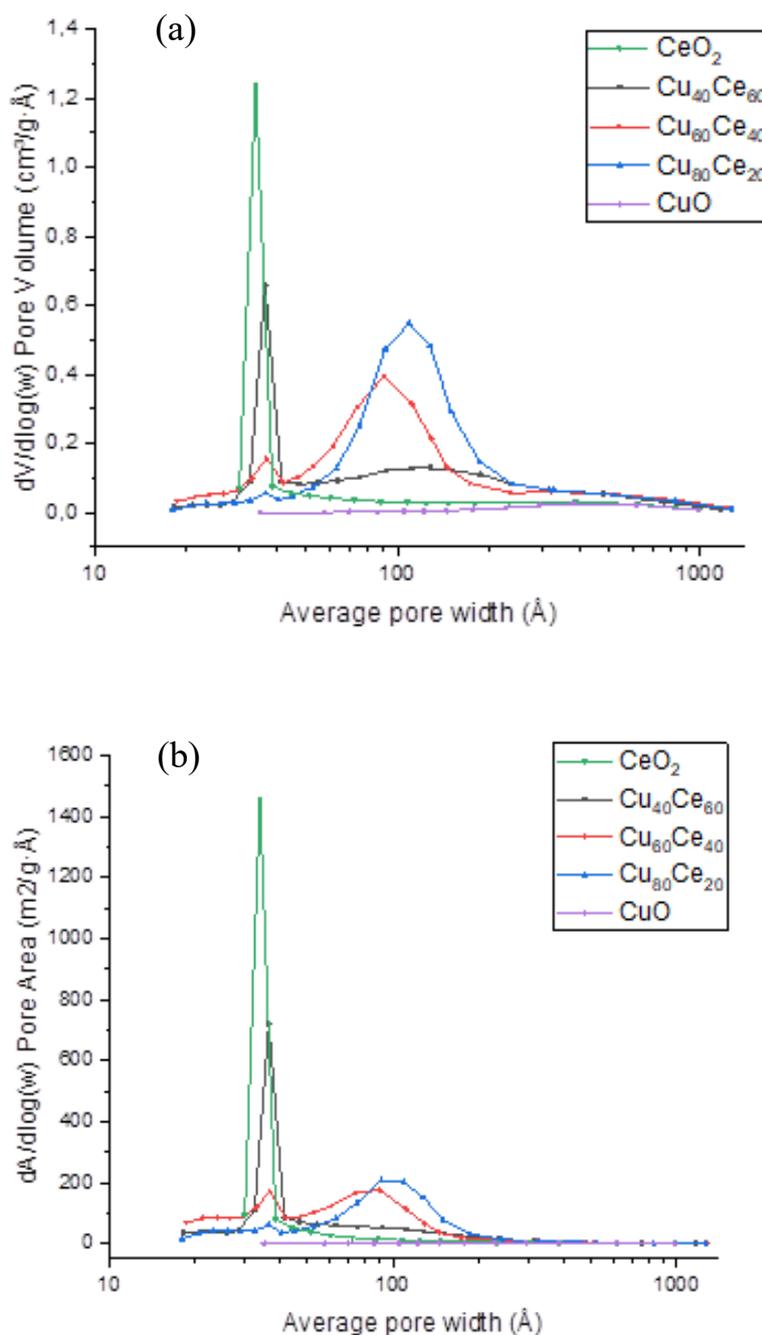


Figura 4.11. Distribuzione del volume (a) e dell'area superficiale (b) dei mesopori dei campioni OX calcinati.

4.1.2. XRD

Catalizzatori WI

Le Figure 4.12 e 4.13 mettono a confronto i diffrattogrammi dei campioni WI, calcinati ed invecchiati, al variare della composizione. Nel riquadro relativo ai campioni calcinati, compare anche il diffrattogramma relativo alla CeO_2 usata come supporto, sintetizzata in laboratorio mediante SCS100. I principali picchi di diffrazione della CeO_2 (PDF 01-075-0076, sistema cristallino cubico, cella cubica a facce centrate), si hanno, in ordine decrescente di intensità relativa, per valori di 2θ pari a 28.7° , 47.7° , 56.6° e 33.2° . Al crescere del *loading* di Cu, appaiono e crescono progressivamente di intensità nuovi picchi: nel caso dei campioni calcinati (Figura 4.12), essi si hanno per valori di $2\theta = 35.5^\circ$, 38.7° , 48.8° , mentre nel caso dei campioni invecchiati (Figura 4.13) essi cadono a valori di $2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° , 74.0° . La prima classe di picchi appartiene al CuO (PDF 01-080-0076, sistema cristallino monoclinico, fase tenorite), la seconda invece è relativa al Cu (PDF 01-085-1326, sistema cristallino cubico, cella cubica a facce centrate). La scomparsa dei picchi del CuO in favore dei picchi del Cu , nel passaggio dai campioni freschi ai campioni invecchiati, è figlia della completa riduzione dell'ossido di rame a rame metallico dovuta all'attivazione dei catalizzatori. Si osserva che il campione $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ non presenta né i picchi più intensi relativi al CuO , né quelli relativi al Cu . Questo non significa che all'interno del materiale non siano presenti nanoparticelle di CuO o di Cu , ma che probabilmente la formazione di una fase di *bulk* è molto limitata, per cui risulta inesistente all'analisi ai raggi-X [54]. L'osservazione al FESEM (Figura 4.20) suggerisce che una certa frazione di ossido di rame si deposita sulla superficie della ceria come fase segregata, ma non è sufficiente a generare un picco di diffrazione.

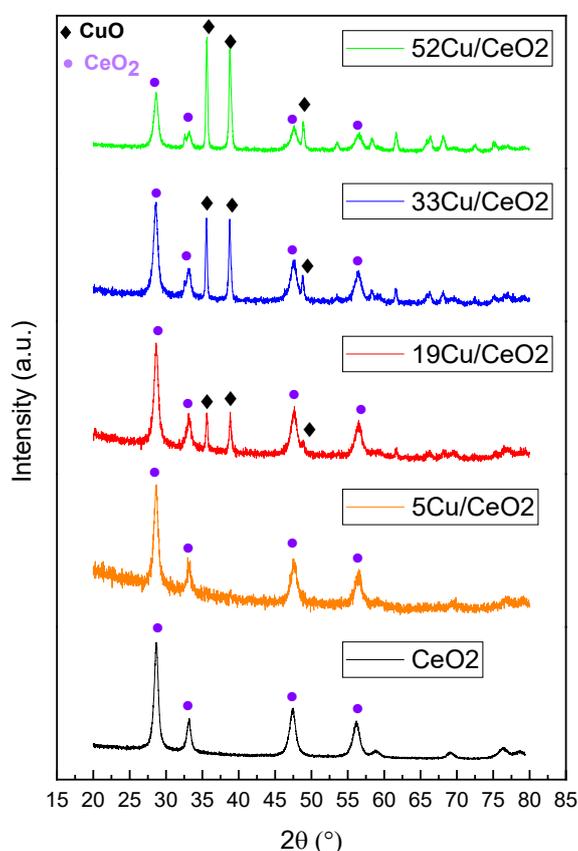


Figura 4.12. Diffrattogrammi dei campioni WI allo stato calcinato e della CeO_2 SCS100.

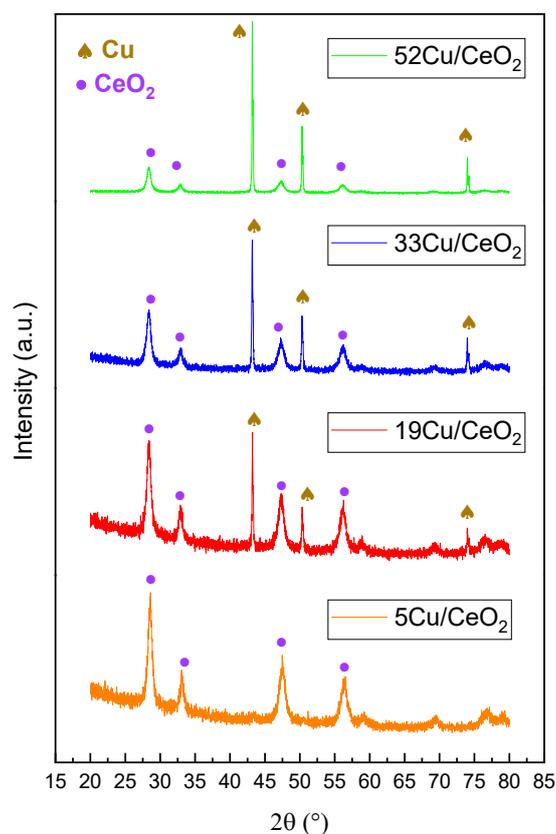


Figura 4.13. Diffratogrammi dei campioni WI allo stato invecchiato.

La dimensione media dei cristalliti di CuO, Cu e CeO₂ è stata calcolata in base alle caratteristiche del picco più intenso di ciascuna fase, usando l'equazione di Debye-Sherrer (Equazione 3.14). Per ciascuna fase, il picco più intenso corrisponde alla riflessione del piano cristallino (111). I valori medi delle dimensioni dei cristalliti sono riportati in Tabella 4.5.

Tabella 4.5. Dimensioni medie dei cristalliti dei campioni WI calcinati e invecchiati, calcolate sulla base dei picchi di diffrazione massimi.

WI		
Campioni calcinati		
nm	$d_{(111)} \text{CuO}$	$d_{(111)} \text{CeO}_2$
5CuCeO ₂	-	11,9
19CuCeO ₂	44,1	12,8
33CuCeO ₂	52,2	12,4
52CuCeO ₂	49,3	11,4
Campioni invecchiati		
nm	$d_{(111)} \text{Cu}$	$d_{(111)} \text{CeO}_2$
5CuCeO ₂	-	12,6
19CuCeO ₂	176	14,8
33CuCeO ₂	143	13,9
52CuCeO ₂	321	13,5

La sostanziale invarianza di $d_{(111)} \text{CeO}_2$ rispetto al carico di rame è coerente con l'osservazione di Caputo *et al.*, che attribuiscono la responsabilità di tale comportamento alla tecnica di sintesi

impiegata, cioè all'impregnazione, che limita fortemente la formazione di fasi intimamente miscelate [56]. Si osserva inoltre che i cristalliti di CeO_2 sono diventati più grandi, sebbene le variazioni siano abbastanza contenute, mentre i cristalliti di Cu , nel campione invecchiato, risultano avere dimensioni di un ordine di grandezza superiori a quelle dei grani di CuO . In questo incremento, c'è un duplice effetto da considerare: in primis, i grani cristallini del CuO e del Cu hanno dimensioni diverse in quanto la loro struttura atomica è diversa; in secondo luogo, una volta attivato il catalizzatore e dunque ridotto il CuO a Cu , questo va incontro ad una prova di stabilità della durata di 20 ore, a 275°C , temperatura superiore alla temperatura di Hüttig del rame (179°C), usata spesso per descrivere semi-empiricamente la temperatura alla quale avviene la migrazione degli atomi e dei cristalliti superficiali e dunque le particelle possono coalescere, incontrandosi ai bordi di grano, e perciò sinterizzare [58]. Quantitativamente, l'effetto del *sintering* sui cristalliti di CeO_2 è probabilmente minore in quanto la sua temperatura di Hüttig è più elevata (528°C).

Catalizzatori SCS

In Figura 4.14 e 4.15 si riportano i diffrattogrammi dei campioni SCS allo stato calcinato e invecchiato, rispettivamente. Poiché né la CeO_2 né il CuO puri sono stati testati in reattore, in quanto privi di interesse per l'idrogenazione della CO_2 a metanolo, la Figura 4.15 non contempla tali campioni. I diffrattogrammi dei campioni calcinati presentano i picchi tipici della CeO_2 e del CuO , così come i campioni esausti presentano quelli caratteristici della CeO_2 e del Cu . Se le posizioni angolari dei picchi rimangono invariate rispetto al caso WI, lo stesso non può dirsi per le intensità. Focalizzandosi infatti sui picchi del CuO a $2\theta = 28.7^\circ$ e 35.5° , si osserva che, se è vero che crescono progressivamente di intensità al crescere della frazione atomica di Cu , esattamente come accade per i campioni WI, le intensità relative tuttavia cambiano. A parità di composizione, infatti, i due picchi più intensi del CuO sono più bassi, in relazione al picco più intenso della ceria ($2\theta = 28.7^\circ$), di quanto non siano nei campioni WI. Questo si spiegherebbe ipotizzando che la tecnica di sintesi SCS tenda a creare un più intimo contatto tra le due fasi, producendo, a parità di carico di rame, una minore quantità di CuO in *bulk*, a favore di un maggior numero di *nanocluster* di piccole dimensioni, non rilevabili dai raggi-X [54].

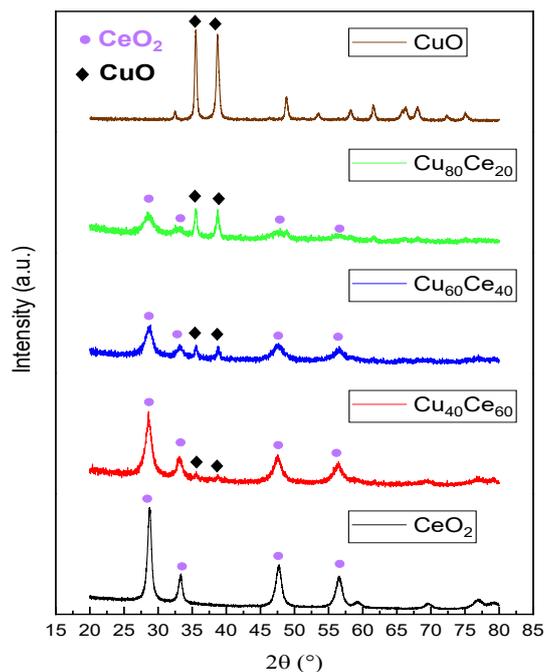


Figura 4.14. Diffrattogrammi dei campioni SCS calcinati.

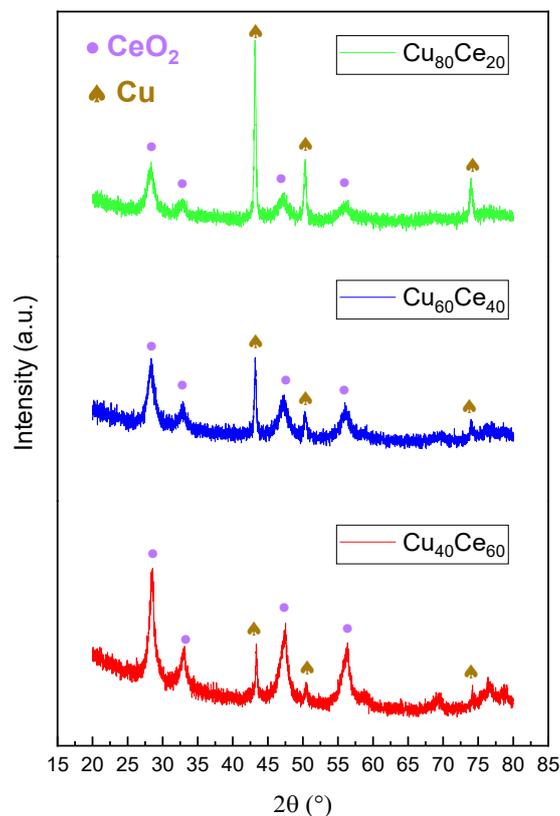


Figura 4.15. Diffratogrammi dei campioni SCS100 invecchiati.

In Tabella 4.6 si riportano le dimensioni medie dei cristalliti di CuO, Cu e CeO₂ in tutti i campioni SCS, eccettuati i campioni CuO e Cu₄₀Ce₆₀ preparati con eccesso e con difetto di urea, rispettivamente del 100% e del 50%, per i quali si dedica una analisi a parte.

Tabella 4.6. Dimensioni dei cristalliti di CuO, Cu e CeO₂ calcolate sulla base dei picchi di diffrazione massimi.

SCS100		
Campioni calcinati		
nm	$d_{(111)}$ CuO	$d_{(111)}$ CeO ₂
CeO ₂		12,8
Cu ₄₀ Ce ₆₀	17,9	8
Cu ₆₀ Ce ₄₀	25,6	7,4
Cu ₈₀ Ce ₂₀	26,8	6,6
CuO	32,8	-
Campioni invecchiati		
nm	$d_{(111)}$ Cu	$d_{(111)}$ CeO ₂
CeO ₂	-	-
Cu ₄₀ Ce ₆₀	50	9,8
Cu ₆₀ Ce ₄₀	42,5	10,2
Cu ₈₀ Ce ₂₀	45,9	10,6
CuO	-	-

Le dimensioni dei cristalliti di CuO e di CeO₂ nei catalizzatori misti sono inferiori a confronto con CuO e CeO₂ puri, come rilevano anche Liu *et al.* [59]. In particolare, si evidenzia una contrazione progressiva dei grani cristallini di CeO₂ al crescere del contenuto di rame, in contrasto con quanto

succede nei campioni WI. Ciò significa che la tecnica SCS favorisce l'incorporazione di ioni Cu^{2+} all'interno della cella cristallina della CeO_2 [60]. Tale modificazione strutturale non comporta necessariamente un incremento di area superficiale. Infatti, come visto al § 4.1.1 (Tabella 4.2), l'area superficiale dei sistemi $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}$ è più bassa rispetto a quella della ceria pura. Questo non accade invece per i catalizzatori misti sintetizzati da Liu *et al.*, mediante tecnica idrotermale, e quelli sintetizzati nel presente lavoro, mediante co-precipitazione di ossalato: ad una riduzione delle dimensioni dei cristalliti corrisponde, come è lecito aspettarsi, un incremento di area superficiale. Le due tecniche appena menzionate hanno in comune il fatto di far avvenire la sintesi a temperatura ambiente, in totale contrapposizione alla tecnica SCS, che ha invece luogo a temperature dell'ordine di diverse centinaia di °C. La sezione della Tabella 4.6 dedicata ai campioni invecchiati, infine, mette in luce il fenomeno del *sintering*, che è ben meno marcato rispetto ai campioni WI.

La Figura 4.16 illustra invece cosa accade al campione CuO quando esso viene sintetizzato con diversi valori del rapporto Φ . Si osserva che quando la sintesi avviene con un rapporto stechiometrico, ovvero in difetto di combustibile (*fuel lean*), non cambiano le fasi presenti; infatti sono stati identificati solo CuO e CeO_2 . Diverso è il caso in cui la sintesi avviene in condizioni *fuel rich*, in cui si osserva la comparsa di ulteriori due fasi: Cu_2O (PDF 01-078-2076, sistema cristallino cubico, cella elementare cubica semplice, fase cuprite, $2\theta = 36.4^\circ, 42.3^\circ$) e Cu (PDF 01-085-1326, sistema cristallino cubico, cella cubica a facce centrate, $2\theta = 43.3^\circ$). La loro frazione in massa, calcolata attraverso il RIR (*Reference Intensity Ratio*, [61]), è relativamente bassa e pari rispettivamente a 0.08 e 0.05. Il fatto che non tutto il rame presente al termine della reazione di sintesi abbia il massimo grado di ossidazione (+2), ma vi siano stati di ossidazione intermedi, quali +1 e 0, potrebbe essere dovuto allo sviluppo di una atmosfera riducente causata dall'abbondanza di CO_2 e vapore acqueo prodotti dalla combustione dell'urea, che è presente in forte eccesso.

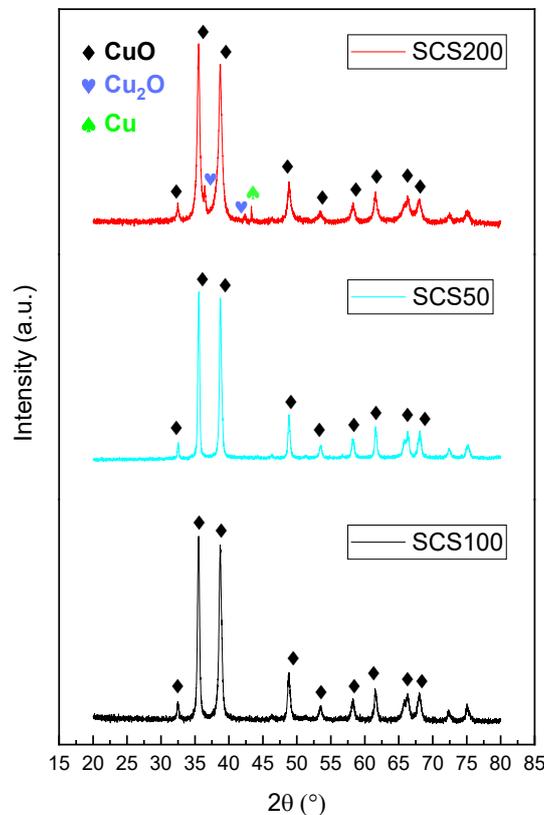


Figura 4.16. Effetto del *fuel-to-oxidizer ratio* sul diffrattogramma del campione CuO SCS.

La Figura 4.17 riporta il caso del $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$, dove nessuna fase diversa da CuO e CeO_2 è stata identificata. L'unica sostanziale differenza, apprezzabile anche a livello grafico, è nella dimensione dei cristalliti di CeO_2 . Infatti, il picco a $2\theta = 28.7^\circ$ è molto più alto e stretto nel caso SCS200 di quanto non sia nei casi SCS100 e SCS50, e poiché la relazione di Debye-Scherrer stabilisce una proporzionalità inversa tra la dimensione e la larghezza a metà altezza del picco, ci si aspetta che i cristalliti nel primo caso siano mediamente più grandi che negli altri due. Questo è verificato dal calcolo, che mostra come ci sia addirittura un ordine di grandezza di differenza (Tabella 4.7).

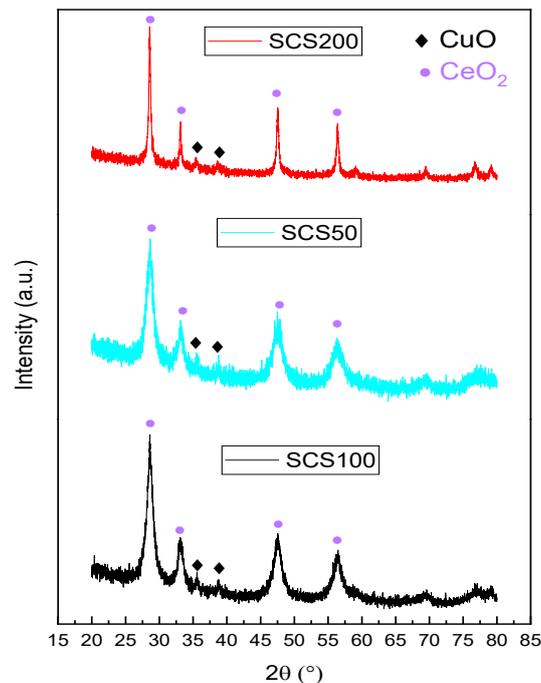


Figura 4.17. Effetto del *fuel-to-oxidizer ratio* sul diffrattogramma del campione CuO .

Di seguito, si riportano i valori delle dimensioni dei cristalliti di CuO e del $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$, al variare del parametro Φ . Si osserva che, in entrambi i casi, le dimensioni dei cristalliti di CuO decrescono al crescere della quantità relativa di combustibile rispetto ai nitrati, mentre il trend è opposto nel caso dei cristalliti di CeO_2 . Un altro fatto che emerge da tale analisi è che la cuprite ed il rame metallico cristallizzano in particelle mediamente più grandi rispetto alla tenorite, con i cristalliti di rame che raggiungono le centinaia di nm.

Tabella 4.7. Dimensioni dei cristalliti dei campioni CuO e $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$ a vari *fuel-to-oxidizer ratio* (Φ).

Campioni calcinati					
nm	CuO			Cu ₄₀ Ce ₆₀	
	d ₍₁₁₁₎ CuO	d ₍₁₁₁₎ Cu ₂ O	d ₍₁₁₁₎ Cu	d ₍₁₁₁₎ CuO	d ₍₁₁₁₎ CeO ₂
$\phi = 0.5$	57,1	-	-	27,4	6,9
$\phi = 1.0$	32,8	-	-	17,9	8
$\phi = 2.0$	19,6	25,7	200	17,6	23,3
Campioni invecchiati					
nm	CuO			Cu ₄₀ Ce ₆₀	
	d ₍₁₁₁₎ CuO	d ₍₁₁₁₎ Cu ₂ O	d ₍₁₁₁₎ Cu	d ₍₁₁₁₎ Cu	d ₍₁₁₁₎ CeO ₂
$\phi = 0.5$				27,4	6,9
$\phi = 1.0$	Not tested			50	10,2
$\phi = 2.0$				31,1	29,9

Catalizzatori OX

Le Figure 4.18 e 4.19 seguenti mostrano i risultati dell'analisi XRD dei campioni OX allo stato calcinato ed invecchiato. Nuovamente si constata che al crescere della quantità di Cu, l'intensità dei picchi caratteristici del CuO nei freschi, ovvero del Cu negli esausti, cresce progressivamente, mentre si riduce progressivamente l'intensità dei picchi caratteristici della CeO₂. Il CuO puro mostra qualcosa di diverso rispetto al CuO preparato mediante SCS: una certa frazione del campione è costituita da Cu₂O e Cu, rispettivamente presenti all'8% e all'1% in massa, secondo l'analisi quantitativa basata sui RIR. Un'altra particolarità si osserva nei campioni Cu₆₀Ce₄₀ e Cu₈₀Ce₂₀ invecchiati: si vede infatti che una certa quantità di Cu si è ossidato a Cu₂O durante la reazione chimica. Orientativamente, il 7% ed il 15% della massa totale dei due catalizzatori esausti è costituita da Cu₂O, rispettivamente. Sembrerebbe dunque che il Cu₆₀Ce₄₀ sia meno incline a tale processo ossidativo.

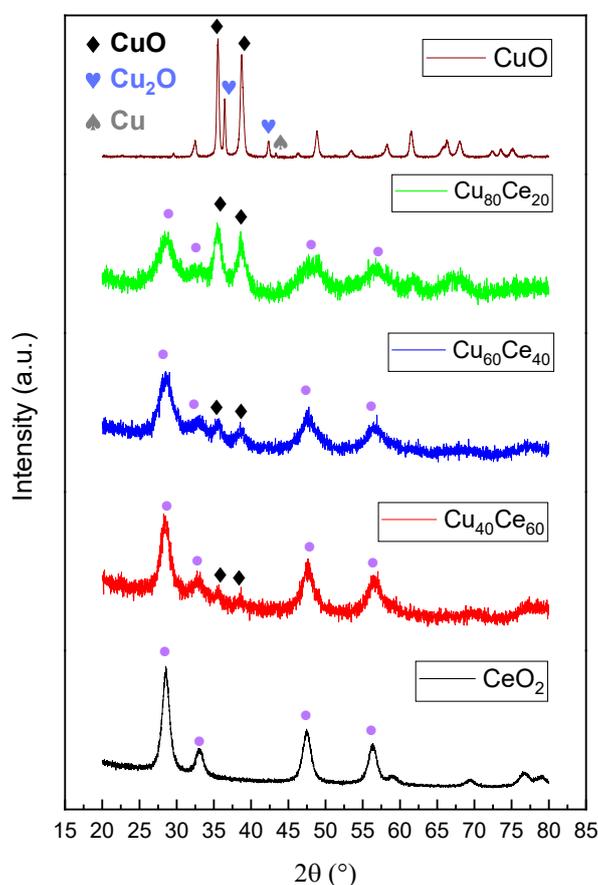


Figura 4.18. Diffratogrammi dei campioni OX calcinati.

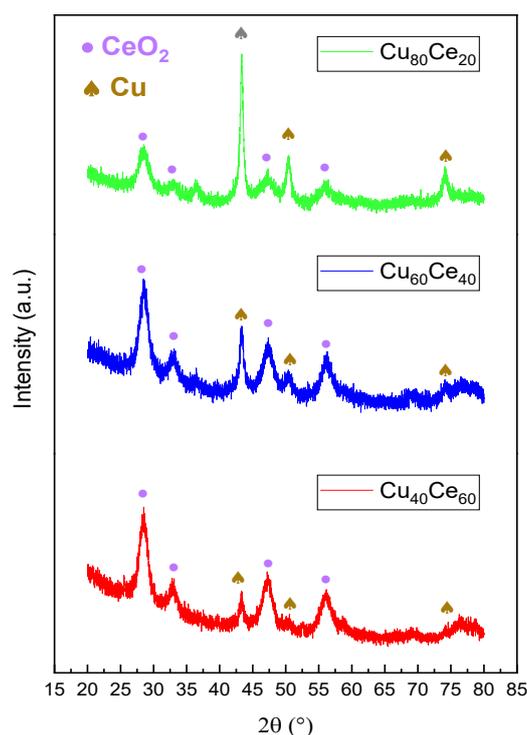


Figura 4.19. Diffratogrammi dei catalizzatori OX invecchiati.

Nella Tabella 4.8 si riportano le dimensioni medie dei cristalliti dei vari materiali. Le principali differenze fra i cristalliti ottenuti per co-precipitazione e quelli ottenuti per combustione sono: (a) dimensioni ridotte per entrambe ambedue le fasi, CuO e CeO₂, con variazioni dell'ordine del 100% per i cristalliti di CuO; (b) maggiore stabilità termica. Come già detto, la prima differenza può essere ragionevolmente spiegata sulla base del fatto che la sintesi OX avviene ad una temperatura sensibilmente più bassa di quella a cui avviene la sintesi SCS. La seconda, invece, potrebbe essere legata ad una distribuzione dei cristalliti di Cu e CeO₂ tale da rendere più bassa la probabilità di incontro di un cristallita con un altro della stessa specie chimica.

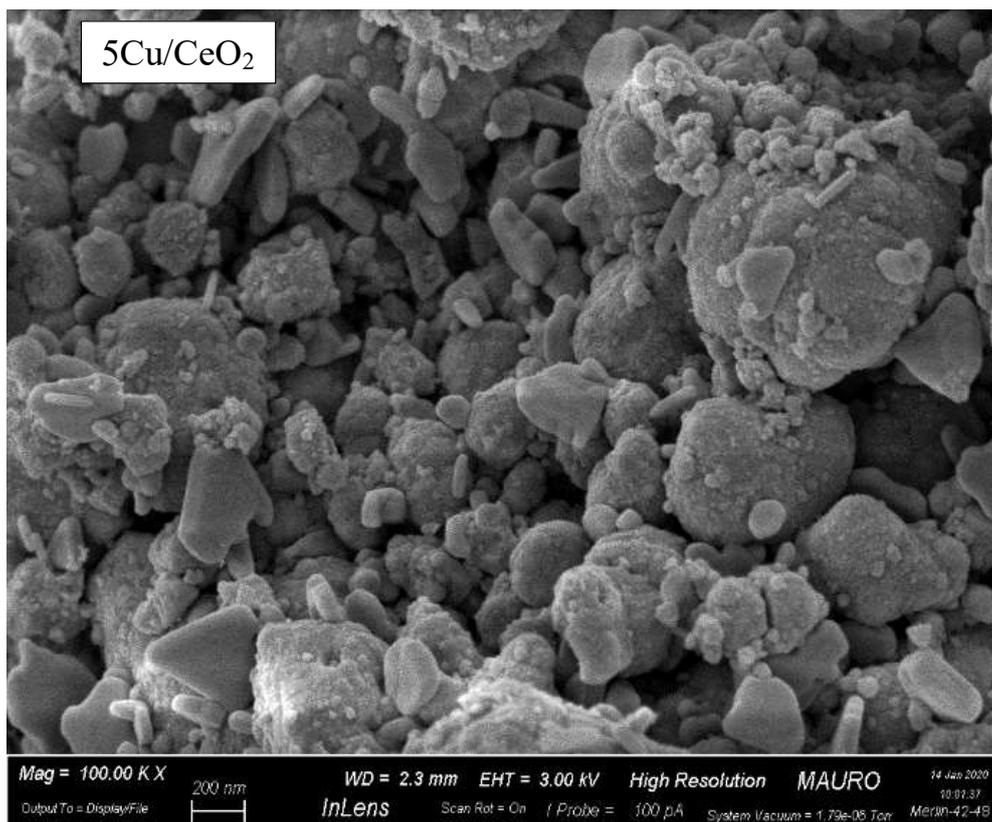
Tabella 4.8. Dimensioni medie dei cristalliti dei campioni OX allo stato calcinato ed invecchiato, calcolate sulla base dei picchi di diffrazione massimi.

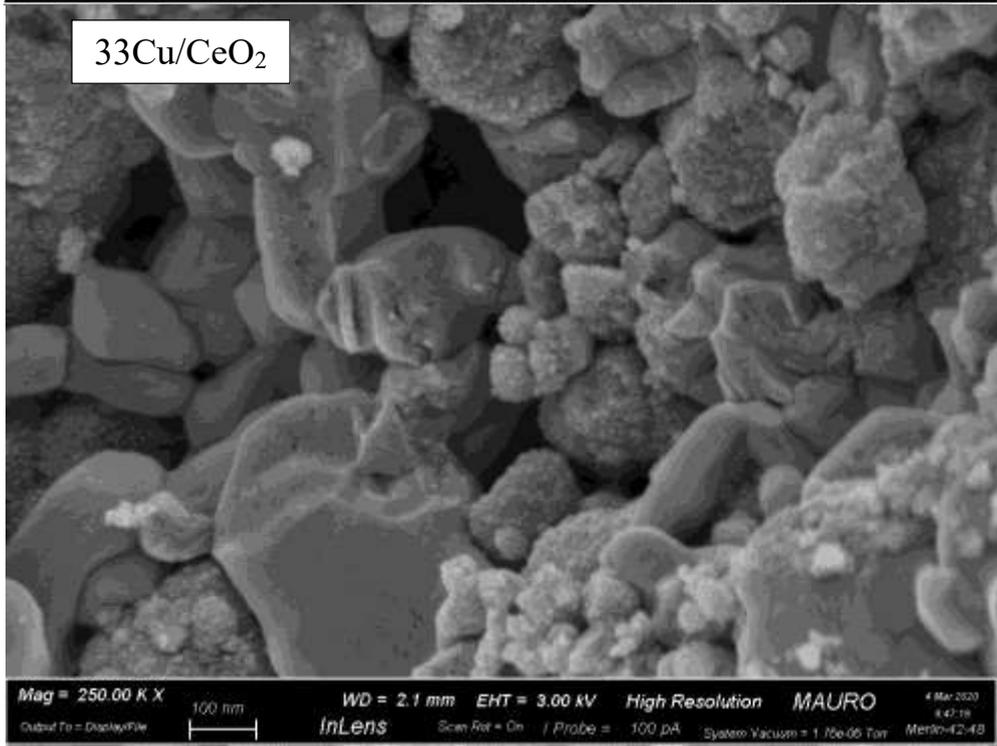
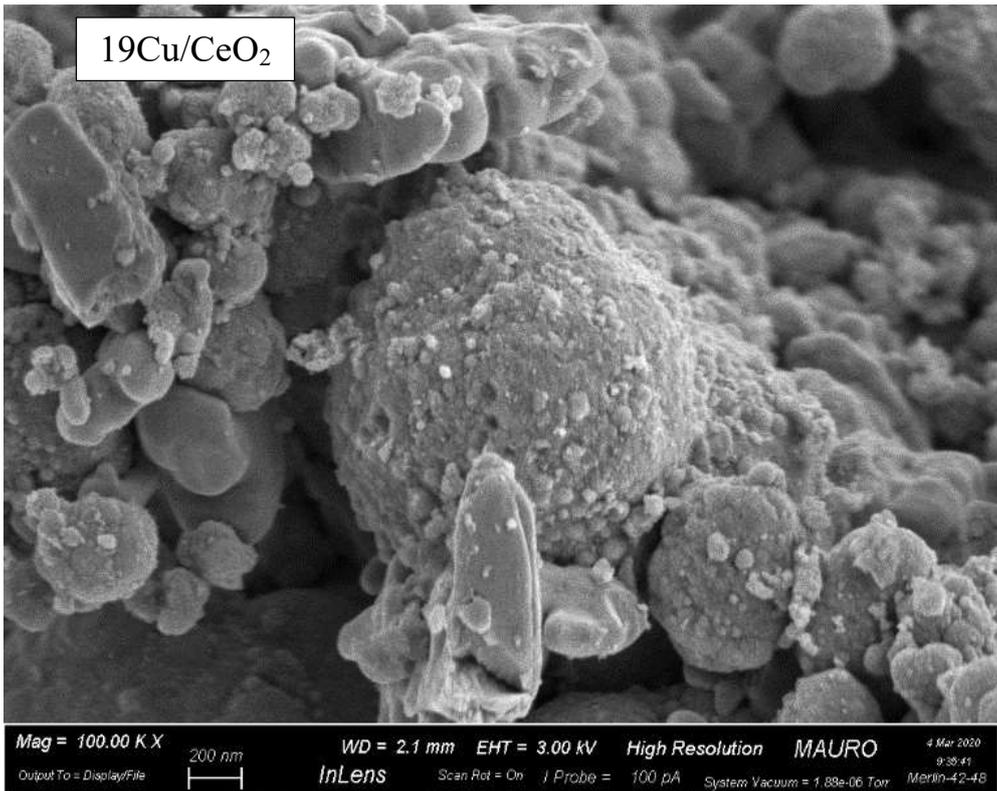
OX		
Campioni calcinati		
nm	$d_{(111)}\text{CuO}$	$d_{(111)}\text{CeO}_2$
CeO ₂	-	8,1
Cu ₄₀ Ce ₆₀	9,0	5,8
Cu ₆₀ Ce ₄₀	9,9	4,8
Cu ₈₀ Ce ₂₀	10,9	4,0
CuO	33,3	55,9 (Cu ₂ O)
Campioni invecchiati		
nm	$d_{(111)}\text{Cu}$	$d_{(111)}\text{CeO}_2$
CeO ₂	-	-
Cu ₄₀ Ce ₆₀	17,5	5,5
Cu ₆₀ Ce ₄₀	13,6	30,4 (Cu ₂ O)
Cu ₈₀ Ce ₂₀	16	3,6 (Cu ₂ O)
CuO	-	-

4.1.3. FESEM

Catalizzatori WI

In Figura 4.20 vengono mostrate le micrografie delle polveri calcinate sintetizzate mediante WI. È possibile distinguere agglomerati di cristalliti piccoli e di forma approssimativamente sferica, fino a dimensioni dell'ordine di 800 nm, riconducibili alla ceria, e particelle segregate a forma di piastrelle prevalentemente allungate e dalla superficie levigata, che possono essere attribuite, vista la peculiarità della sintesi adottata, all'ossido di rame in *bulk*. Le loro dimensioni variano da qualche centinaio fino a poche centinaia di nanometri (100-300 nm).





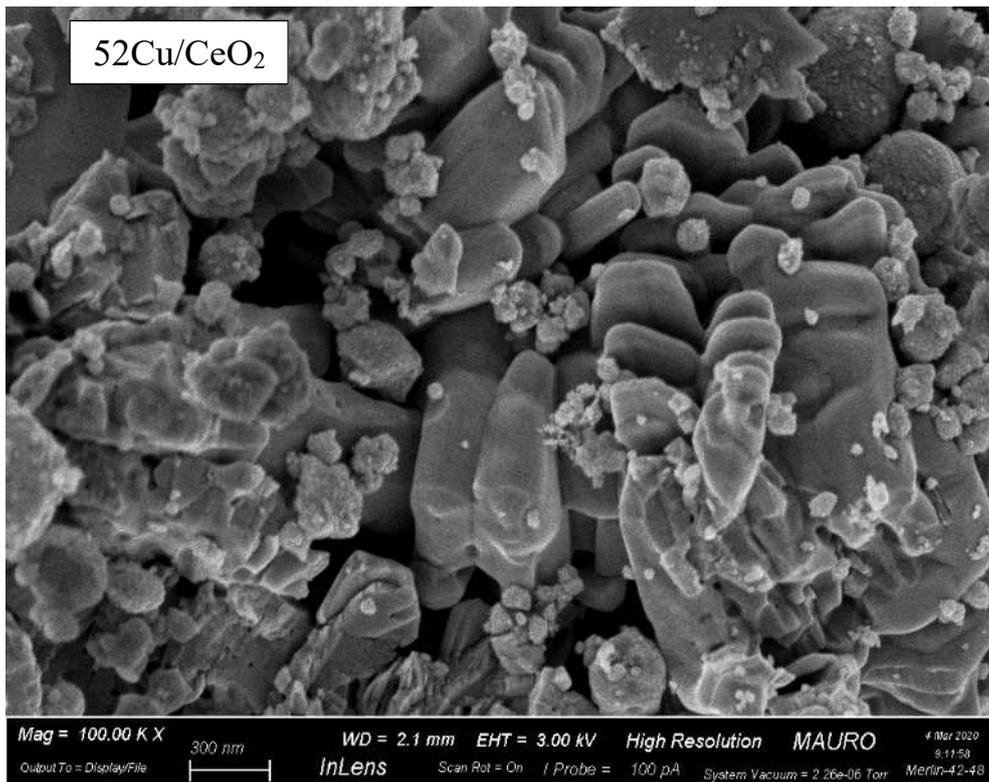
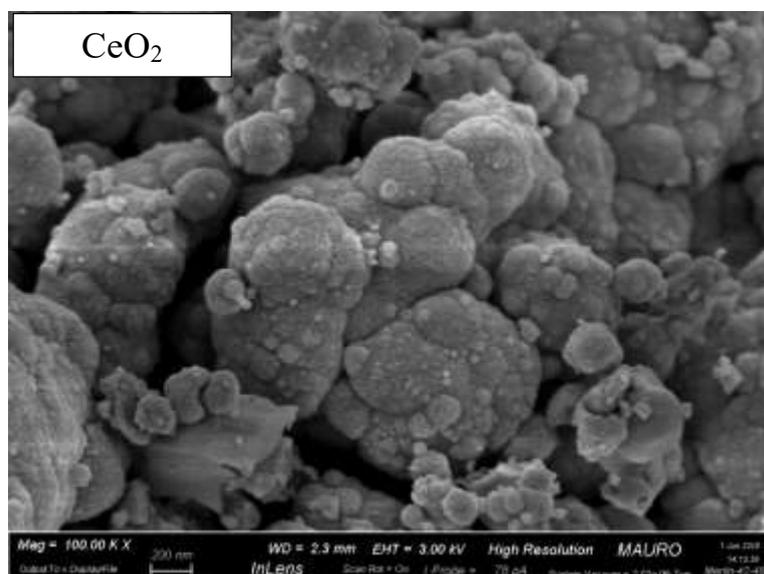


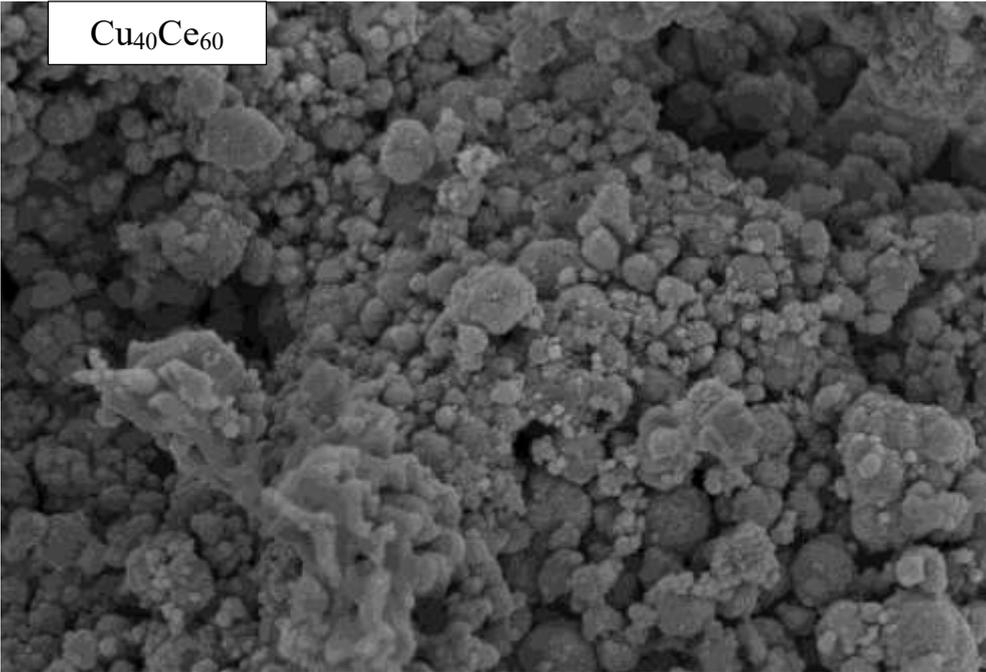
Figura 4.20. Micrografie dei campioni WI calcinati.

Catalizzatori SCS

In Figura 4.21 vengono mostrate alcune immagini su scala sub-microscopica degli ossidi preparati mediante SCS100. La differenza morfologica tra gli agglomerati di ceria e quelli di ossido di rame è evidente. I cristalliti di CuO , incastonati gli uni negli altri a formare dei *cluster* di dimensioni dell'ordine di 200-300 nm, hanno dei contorni netti e ben definiti. Allo stesso livello di ingrandimento, non è possibile distinguere così chiaramente i cristalliti di CeO_2 , dal momento che essi sono mediamente più piccoli (vedi Tabella 4.6). Ad ogni modo, la distribuzione dei globuli di ossido di cerio è molto ampia, e varia dai 20 ai 400 nm. Gli ossidi binari, invece, formano *cluster* tendenzialmente più piccoli rispetto agli ossidi semplici e di dimensioni più uniformi. Questo è coerente con quanto riportato in [62] da Piumetti *et al.*

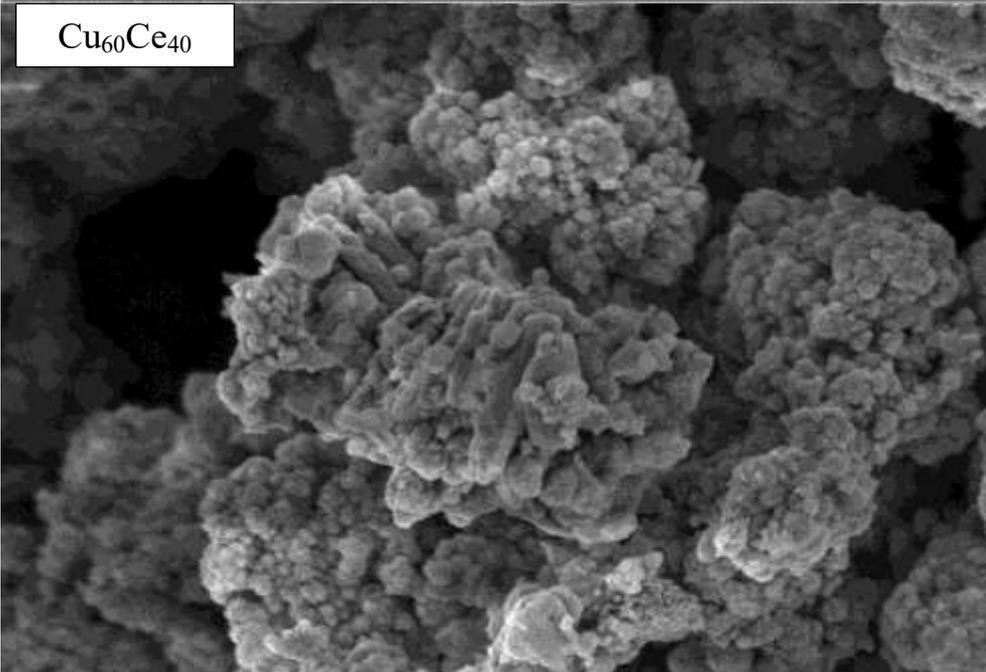


$\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$



Mag = 100.00 K X 100 nm WD = 2.0 mm EHT = 3.00 kV High Resolution MAURO 14 Jun 2020
Output To = DisplayFile InLens Scan Ret = On I Probe = 100 pA System Vacuum = 2.22e-06 Torr MerKn-42-48 8:11:23

$\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$



Mag = 100.00 K X 100 nm WD = 2.3 mm EHT = 3.00 kV High Resolution MAURO 4 Mar 2020
Output To = DisplayFile InLens Scan Ret = On I Probe = 100 pA System Vacuum = 2.02e-06 Torr MerKn-42-48 8:24:07

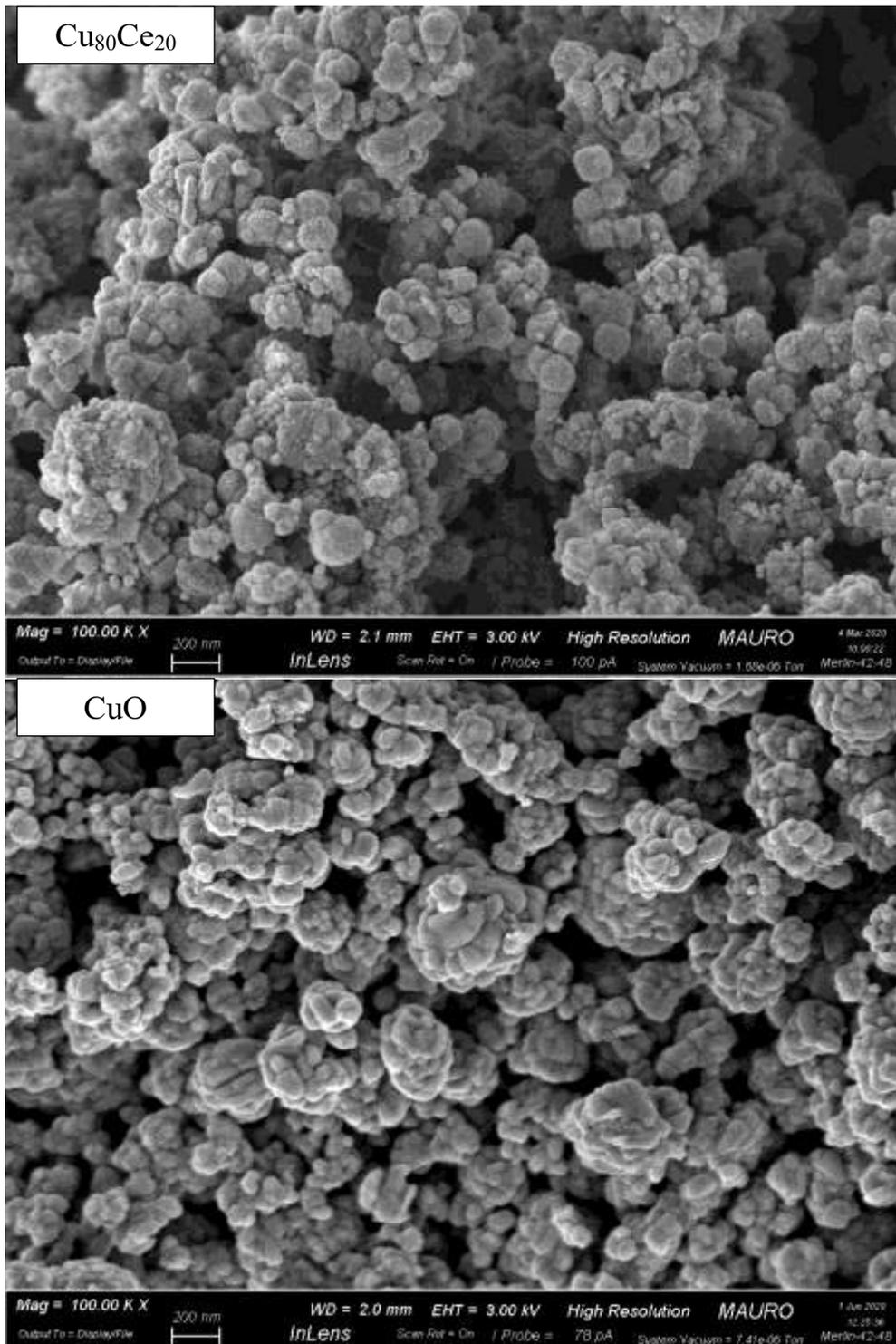
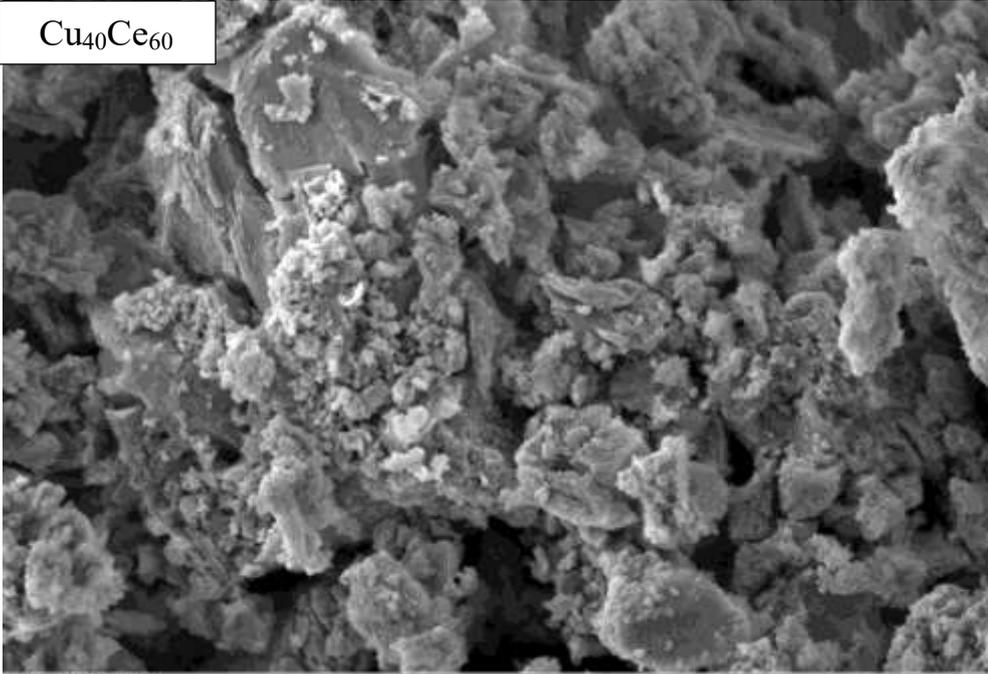


Figura 4.21. Micrografie dei campioni SCS100 calcinati.

Catalizzatori OX

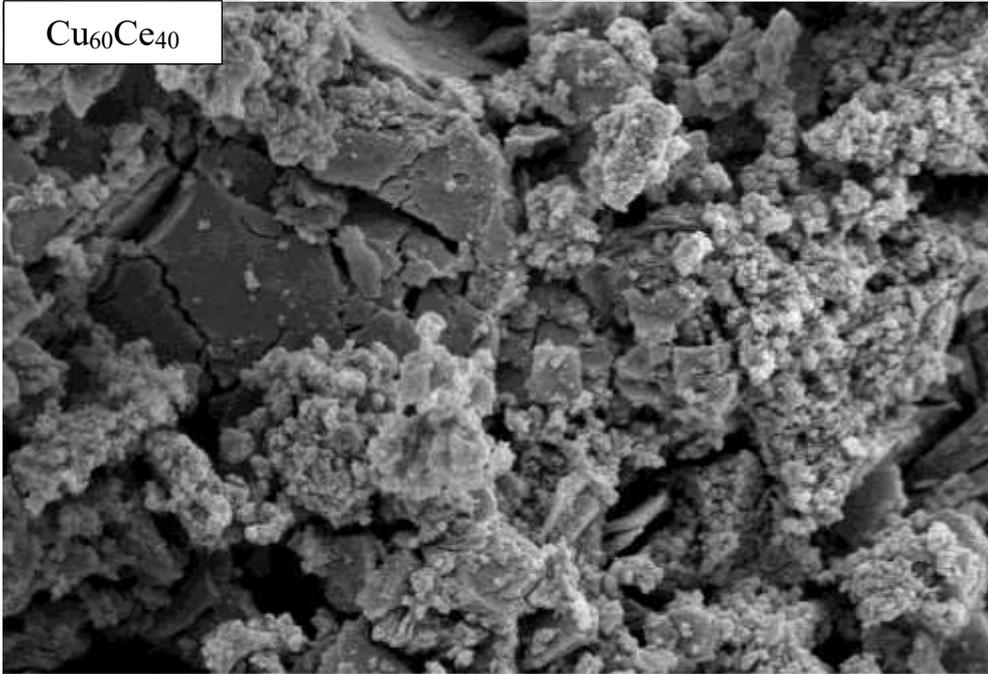
La Figura 4.22 delle micrografie relative ai catalizzatori misti invecchiati, sintetizzati con la tecnica OX. In generale, i campioni presentano una struttura dall'aspetto spugnoso, con un mix di particelle di forma approssimativamente sferica, fraposte a particelle appiattite e larghe, che risultano probabilmente dalle ripetute operazioni di frantumazione delle pastiglie da cui si sono ricavati i *pellets* caricati successivamente nel reattore.

$\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$



Mag = 100.00 K X 200 nm WD = 2.3 mm EHT = 3.00 kV High Resolution MAURO 31 Aug 2020
Output To = DisplayFile InLens Scan Ret = On I Probe = 78 pA System Vacuum = 5.77e-06 Torr Merko-42-48
14:55:04

$\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$



Mag = 100.00 K X 200 nm WD = 2.4 mm EHT = 3.00 kV High Resolution MAURO 29 Aug 2020
Output To = DisplayFile InLens Scan Ret = On I Probe = 100 pA System Vacuum = 1.51e-06 Torr Merko-42-48
15:51:28

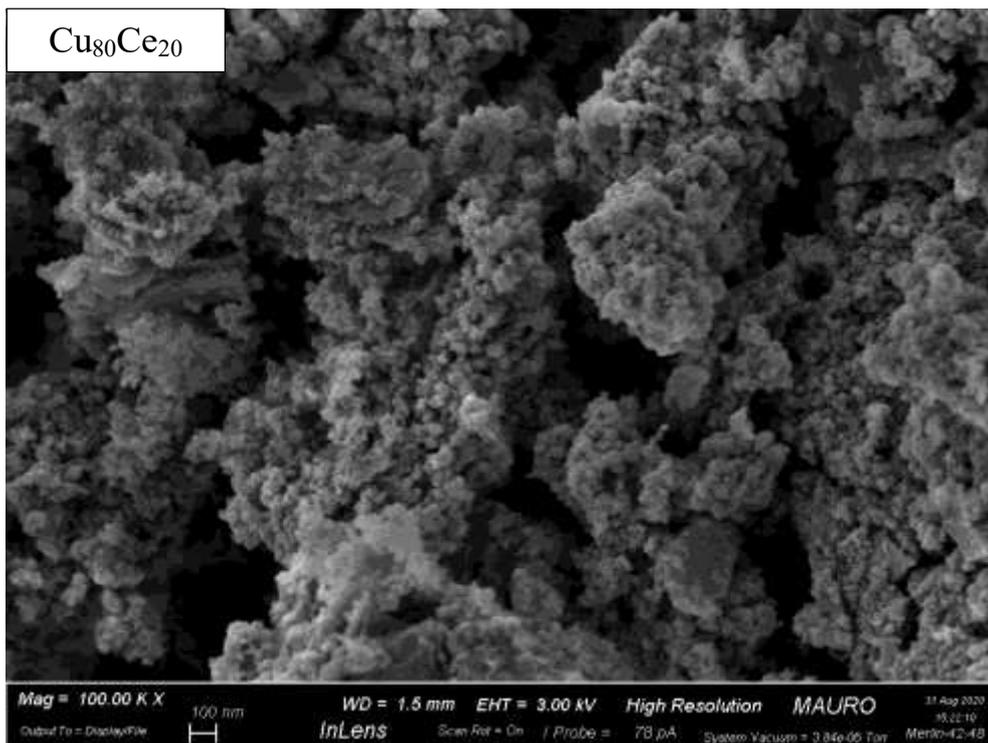


Figura 4.22. Micrografie dei catalizzatori misti OX invecchiati.

4.1.4. H₂-TPR

Catalizzatori WI

I risultati delle analisi H₂-TPR condotte sui catalizzatori preparati per *Wet Impregnation* vengono presentati nella Figura 4.23 in termini di consumo di idrogeno in funzione della temperatura. In alto si osserva il profilo relativo alla CeO₂ pura, sintetizzata mediante SCS100, ovvero il supporto su cui è stato disperso l'ossido di rame a vari *loading*. Rispetto agli altri profili, la scala qui è ridotta per rendere visibili picchi che altrimenti risulterebbero schiacciati sull'asse delle temperature. La letteratura è ampiamente concorde nell'attribuire i picchi di bassa temperatura (300-600°C) alla riduzione della ceria superficiale e i picchi di alta temperatura (600-950°C) alla riduzione della ceria di *bulk* [62]. Quando sul supporto di CeO₂ viene depositato del CuO, il profilo cambia notevolmente. Nel caso del 5Cu/CeO₂, si osserva che i picchi relativi alla riduzione della ceria superficiale pura (445°C e 525°C) scompaiono, mentre compaiono due picchi blandamente sovrapposti a più bassa temperatura, uno attorno ai 180°C e l'altro attorno ai 215°C. La loro integrazione permette di fare una considerazione interessante: il consumo di idrogeno in quella regione è maggiore della quantità di idrogeno richiesta dalla riduzione completa del CuO presente nel sistema, secondo la stechiometria di reazione:



Ciò indica un eccesso di consumo di idrogeno, da associare necessariamente alla riduzione dell'altra fase, ovvero della ceria, che si riduce secondo la reazione:



In altri termini, il rapporto molare H₂/Cu è maggiore di 1, e questo vale non solo per il campione sotto esame, ma per tutte le composizioni investigate (Tabella 4.9). Ciò suggerisce che, indipendentemente

dal quantitativo depositato, l'aggiunta di rame al sistema rende la ceria superficiale più riducibile. *Caputo et al.* hanno studiato la riducibilità di sistemi CuO/CeO₂ a *loading* di rame più bassi di quelli analizzati nel presente lavoro, con un minimo pari allo 0.5% in peso di CuO, ed hanno rilevato che anche in questi sistemi la riducibilità della ceria migliora [56]. Questo effetto viene spiegato da numerosi autori in letteratura come conseguente alla solubilizzazione di ioni Cu²⁺ all'interno della matrice di CeO₂ e a un effetto sinergico fra la coppia redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ e gli ioni Cu²⁺ [54]. Il fatto che il rame si riduca ad una temperatura tanto più inferiore rispetto al CuO puro (vedi Figura 4.24) quanto più basso è il *loading* di rame, vuol dire che meno rame è depositato sul sistema, più è probabile che esso esista sottoforma di nanoparticelle di piccole dimensioni [56], la cui riducibilità è migliorata dall'interazione con la ceria [63]. L'analisi XRD del campione 5Cu/CeO₂, non rilevando i picchi di diffrazione caratteristici del CuO in *bulk*, sembrerebbe confermare tale ipotesi. È inoltre possibile che in tali sistemi siano presenti ioni Cu²⁺ superficiali, isolati o a coppie, che a causa della limitata solubilità nel reticolo della ceria [55, 56] non entrano nel *bulk* del materiale [63, 56, 60]. L'integrazione dei picchi che emergono dalla deconvoluzione del campione 5Cu/CeO₂ permette di associare in maniera non ambigua il primo ed il secondo picco, rispettivamente, alla riduzione del CuO e della CeO₂, così come l'analisi quantitativa effettuata sul campione 33Cu/CeO₂ rivela che i primi due picchi risultano dalla riduzione del CuO, mentre il terzo deriva dalla riduzione della CeO₂. In Tabella 4.9 si riportano infine i risultati dell'analisi quantitativa degli esperimenti di H₂-TPR. Essi mettono in luce come il consumo totale specifico di H₂ cresca all'aumentare del *loading* di rame. Questo non dipende esclusivamente dal fatto che aumenta la quantità riducibile ed effettivamente ridotta di CuO, ma anche dall'aumento di riducibilità della CeO₂. Il declino di consumo di idrogeno associato alla riduzione del cerio superficiale che si registra nei campioni 33Cu/CeO₂ e 52Cu/CeO₂ è verosimilmente legato al fatto che l'esposizione della superficie della ceria è assai limitata da una quantità notevole di CuO in *bulk*, come suggerito dalle micrografie riportate al § 4.1.3 (Figura 4.20).

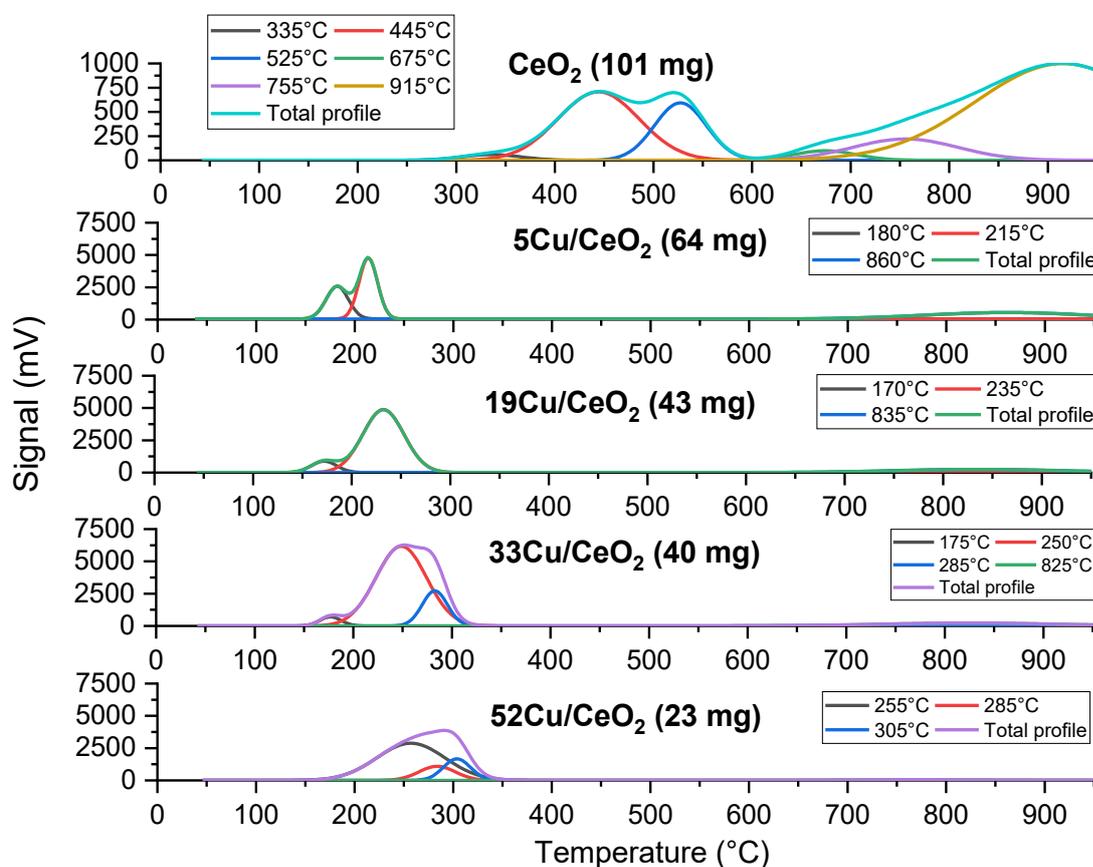


Figura 4.23. Profili H₂-TPR dei catalizzatori WI.

Tabella 4.9. Analisi quantitativa degli esperimenti di H₂-TPR sui catalizzatori WI.

Sample	Total H ₂ -uptake, mmol/g	H ₂ /Cu	Excess H ₂ -uptake, mmol/g
5Cu/CeO ₂	1.98	2.55	1.21
19Cu/CeO ₂	4.42	1.49	1.46
33Cu/CeO ₂	6.19	1.20	1.05
52Cu/CeO ₂	8.83	1.08	0.67

Catalizzatori SCS

I risultati delle analisi H₂-TPR condotte sui catalizzatori preparati per *Solution Combustion Synthesis* vengono presentati nella Figura 4.24, in termini di consumo di idrogeno in funzione della temperatura. Come per i campioni WI, anche per i campioni SCS si osserva uno spostamento dei picchi di riduzione della ceria superficiale a temperature più basse, il che conferma l'avvenuta introduzione di ioni di rame all'interno della struttura cristallina della ceria superficiale. I profili, data l'esistenza di diverse specie riducibili in un intervallo di temperature relativamente stretto, sono ancora una volta complessi. Al crescere del quantitativo di rame si osserva un trend decrescente per quanto riguarda la temperatura del primo picco di riduzione. Nel caso del campione Cu₄₀Ce₆₀ tale picco assorbe praticamente tutta la riduzione del CuO, presente dunque essenzialmente sottoforma di nanoparticelle di piccole dimensioni. La marcata distinzione tra riduzione di ossido di rame e ceria superficiale si perde negli altri due campioni misti, nei quali il picco attorno ai 240°C nasconde la riduzione contemporanea di particelle più grossolane di CuO e di ceria. Mentre nel caso dei catalizzatori WI il processo di riduzione chimica si consuma all'interno di un intervallo di temperature che si allarga progressivamente al crescere della quantità di rame, nel caso dei catalizzatori SCS c'è una sostanziale invarianza dell'ampiezza dell'intervallo di riduzione degli ossidi rispetto alla loro composizione. Nel passare dal campione Cu₄₀Ce₆₀ al campione Cu₆₀Ce₄₀ si ha persino una contrazione del suddetto intervallo, concludendosi la riduzione di quest'ultimo attorno ai 275°C anziché attorno ai 300°C. Questo può essere spiegato considerando che, mentre la WI produce un materiale che a livello sub-microscopico è costituito da due fasi poco miscelate e di conseguenza la riducibilità della sua superficie tende ad essere sempre più simile a quella del CuO puro quanto più la quantità di CuO depositata sulla superficie della ceria cresce, la SCS dà luogo ad un contatto più intimo tra le due fasi, formando un materiale e che si riduce secondo un profilo che non tende a ricalcare quello del CuO puro al crescere della frazione dell'ossido di rame.

Nelle Figure 4.25 e 4.26 si riportano rispettivamente i profili H₂-TPR dei campioni Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100, SCS200 e l'andamento del consumo specifico di H₂ a bassa temperatura in funzione di Φ . In particolare, si osserva che al crescere di Φ il materiale sintetizzato risulta meno riducibile, con una differenza molto marcata tra il campione SCS200 e gli altri due campioni, SCS50 e SCS100. Il trend è molto simile a quello che si osserva tra il consumo specifico di H₂ e la dimensione media dei cristalliti di CeO₂ (Figura 4.27).

La Tabella 4.10 mostra infine i risultati dell'analisi quantitativa condotta sui catalizzatori SCS100.

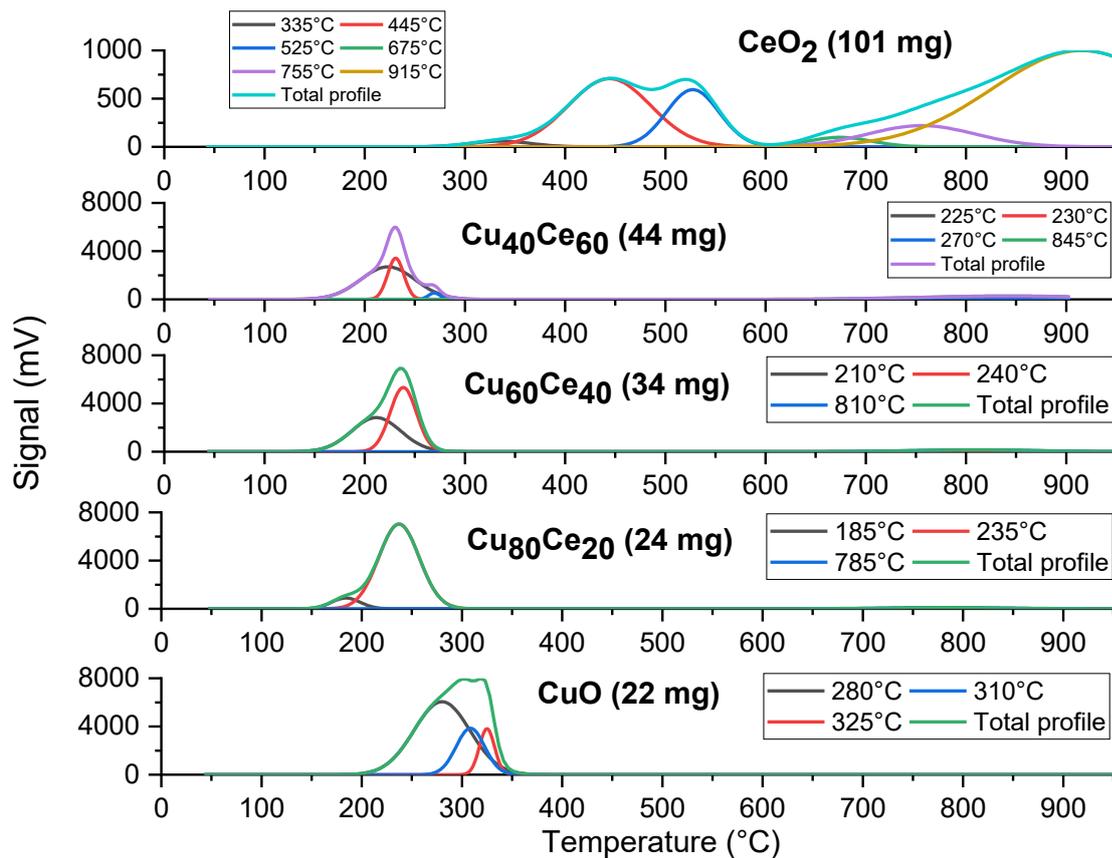


Figura 4.24. Profili H₂-TPR dei catalizzatori SCS100.

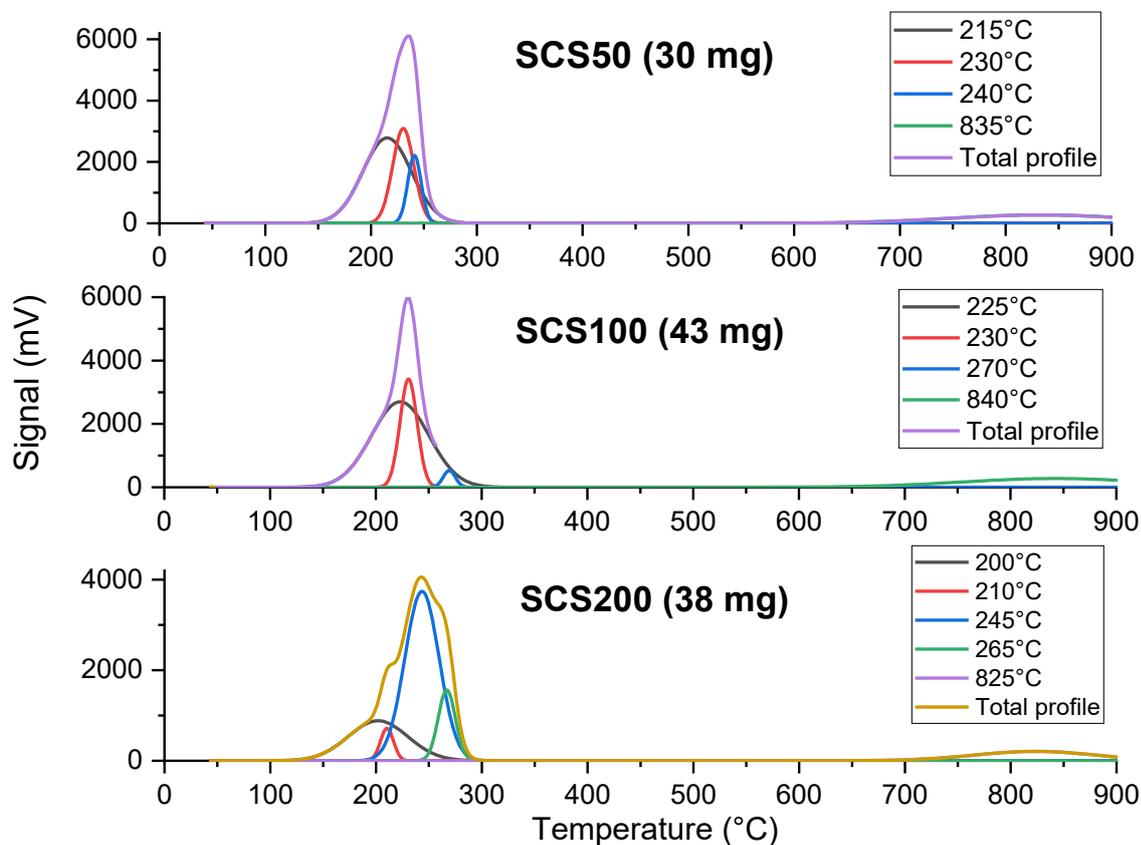


Figura 4.25. Profili H₂-TPR dei campioni Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100, SCS200.

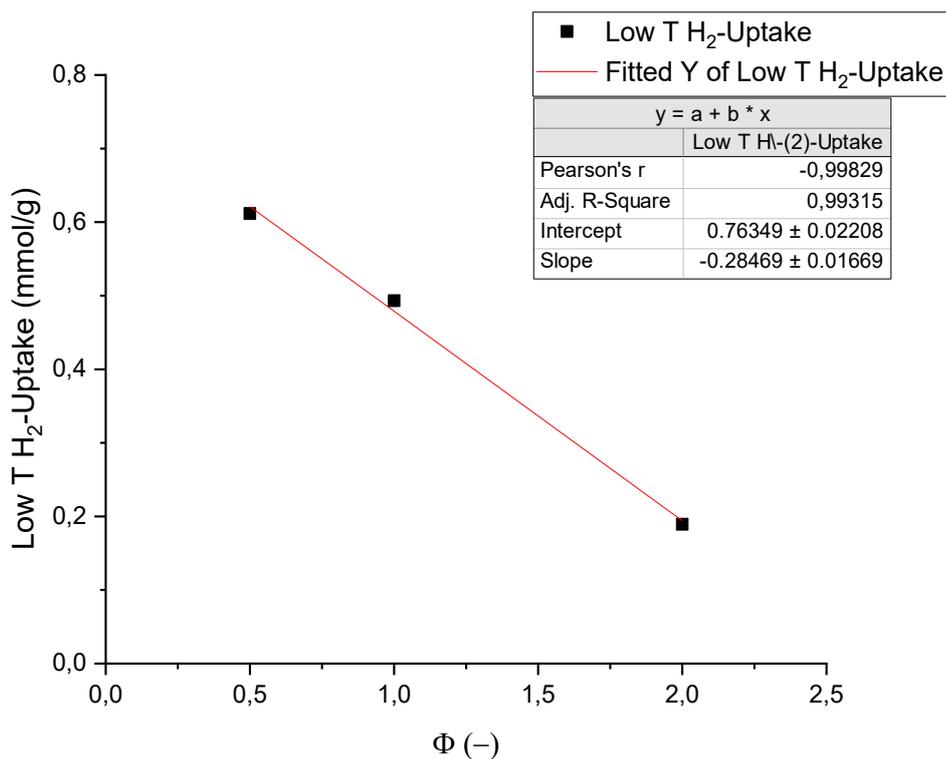


Figura 4.26. Correlazione fra il consumo specifico di H₂ a bassa temperatura (100-300°C) e il rapporto urea/nitrati Φ nei campioni Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200.

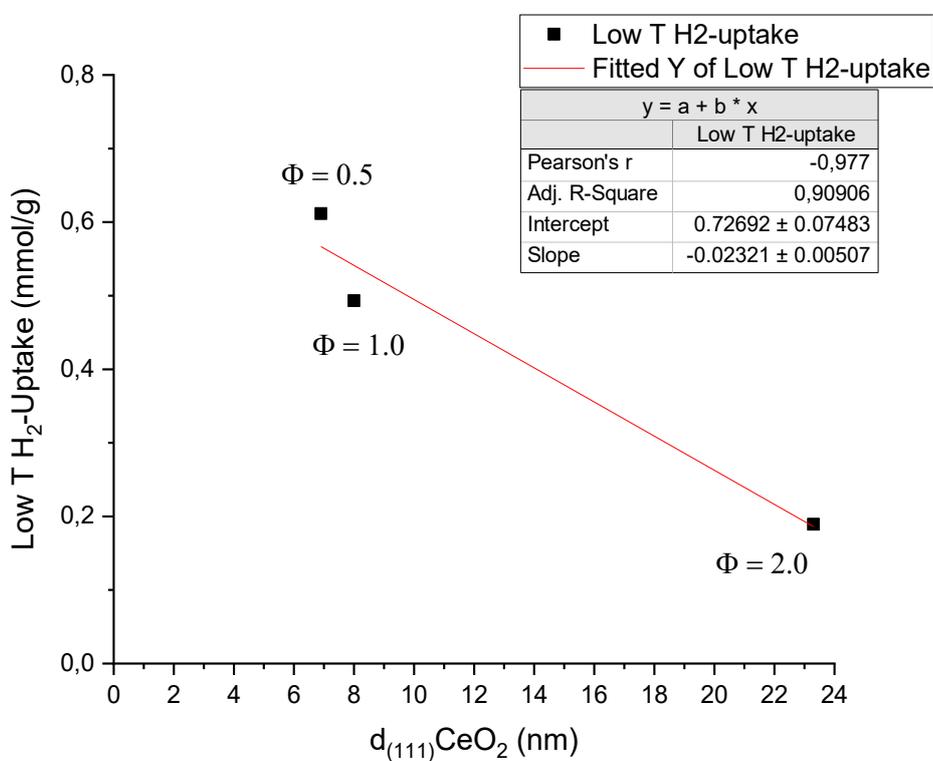


Figura 4.27. Correlazione fra il consumo specifico di H₂ a bassa temperatura (100-300°C) e la dimensione media dei cristalliti di CeO₂ nei campioni Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200.

Tabella 4.10. Analisi quantitativa degli esperimenti di H₂-TPR sui catalizzatori SCS.

Sample	Total H ₂ -uptake. Mmol/g	H ₂ /Cu	Excess H ₂ -uptake. Mmol/g
CeO ₂	0.85	-	-
Cu ₄₀ Ce ₆₀	4.20	1.42	1.24
Cu ₆₀ Ce ₄₀	6.20	1.20	1.05
Cu ₈₀ Ce ₂₀	8.48	1.04	0.32
CuO	12.6	1.00	0.00

Catalizzatori OX

I risultati delle analisi H₂-TPR condotte sui catalizzatori preparati per *Gel-Oxalate Co-Precipitation* vengono presentati nella Figura 4.28, in termini di consumo di idrogeno in funzione della temperatura. Anche con quest'ultima tecnica di sintesi il picco della ceria superficiale si sposta verso temperature più basse, pertanto è ragionevole affermare che si è avuta formazione di soluzione solida. Al crescere del quantitativo di rame presente negli ossidi misti, tutti i picchi individuati mediante operazione di deconvoluzione si spostano verso temperature più alte, in contrasto con l'andamento osservato per i campioni SCS e perciò in linea con quello mostrato dai campioni WI. Il confronto fra le aree sottese alle curve approssimanti i profili di riduzione e le aree corrispondenti al consumo di idrogeno per la riduzione del CuO e del CeO₂ permette di stabilire una corrispondenza tra i primi due picchi e l'ossido di rame e tra il terzo picco e il biossido di cerio.

Il CuO sintetizzato mediante calcinazione dell'ossalato ha un profilo nettamente diverso rispetto a quello preparato per combustione di soluzione di nitrato, in particolare nel ramo discendente della curva. L'ossido di rame OX, infatti, ha un intervallo di riduzione molto ampio: dopo aver raggiunto il massimo attorno ai 345°C, la riduzione del rame continua ancora fino a 600°C circa, mentre l'ossido di rame SCS si riduce completamente prima di raggiungere i 400°C. La spiegazione di questo comportamento apparentemente anomalo risiede nel fatto che il CuO non è l'unica fase presente nel campione. L'analisi della polvere calcinata ai raggi X, infatti, rileva, come già accennato in precedenza, la presenza di Cu₂O. Il fatto che i due picchi siano a temperatura più alta rispetto a quello del CuO è coerente con il fatto che l'energia di attivazione apparente della riduzione del Cu₂O ha un valore all'incirca doppio rispetto a quello del CuO [64].

I grafici che seguono mettono in luce un aspetto particolare dei materiali sintetizzati per co-precipitazione (Figura 4.29). Andando ad ingrandire i profili di riduzione nell'intorno di 500°C, ci si accorge dell'esistenza di un picco, relativamente poco intenso, che non ha alcun riscontro nel caso dei campioni SCS. La ceria pura presenta invece dei picchi proprio in quel *range*, indipendentemente dal metodo di sintesi. Pertanto, è possibile ritenere che una certa frazione di ceria non si misceli con l'ossido di rame durante la sintesi OX, rimanendo esclusa da quell'effetto di miglioramento della riducibilità dovuta alla solubilizzazione del rame nel reticolo. In ogni caso, data la bassissima intensità del segnale, è ragionevole pensare che tale frazione sia praticamente trascurabile.

Infine, in Tabella 4.11 si riportano i risultati dell'analisi quantitativa degli esperimenti di H₂-TPR sui materiali OX.

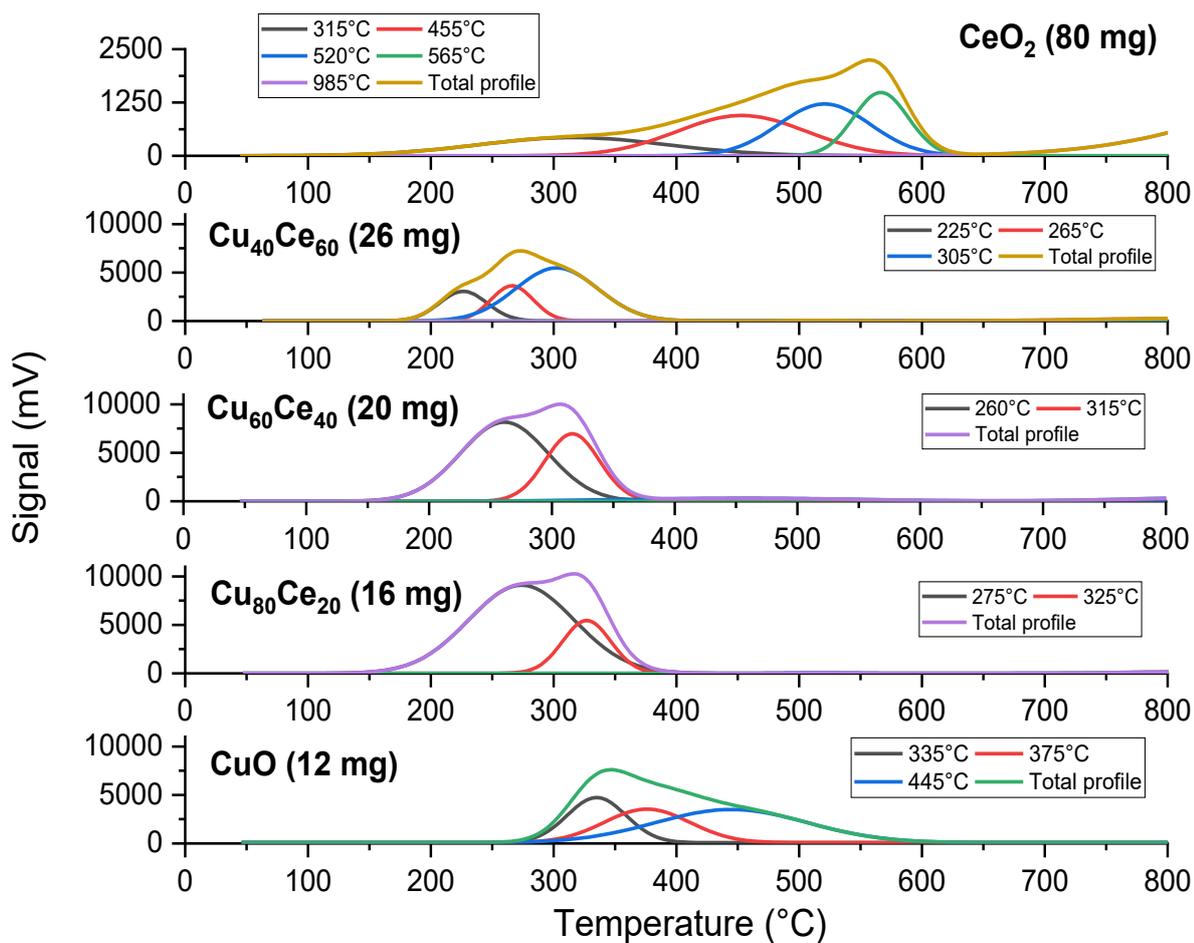
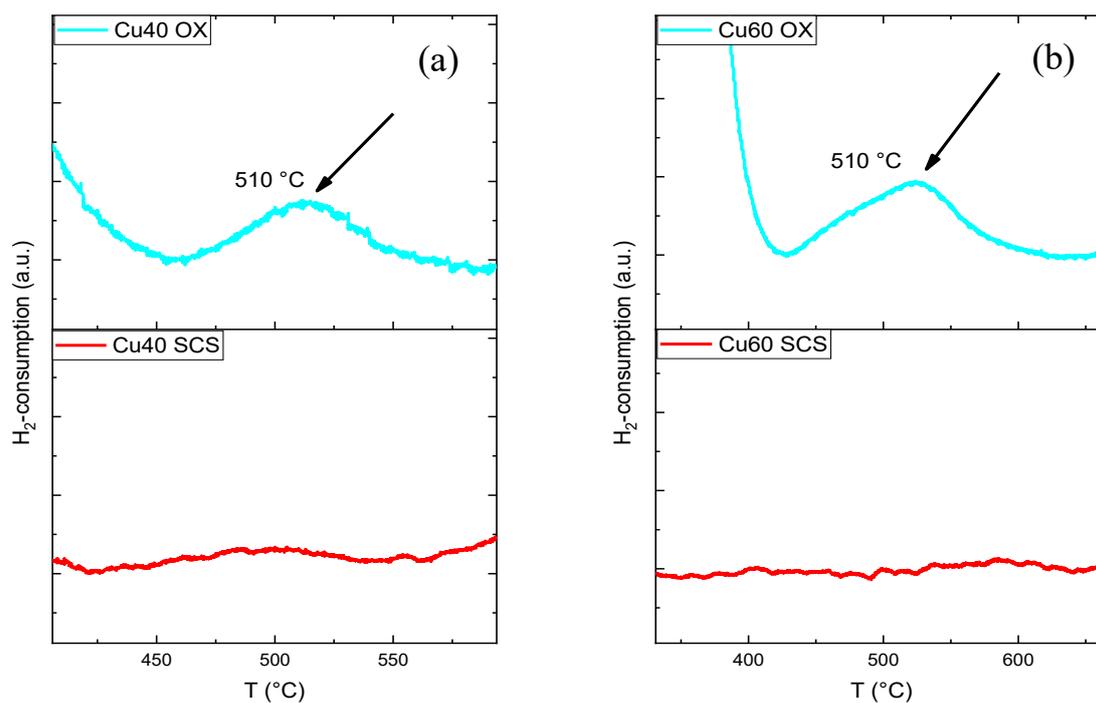


Figura 4.28. Profili H₂-TPR dei catalizzatori OX.



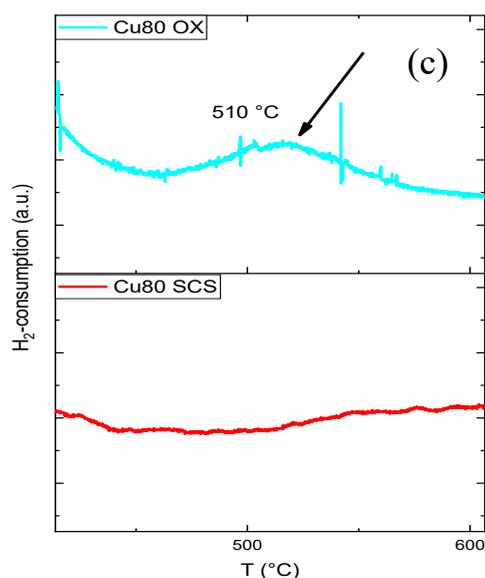


Figura 4.29. Profili H₂-TPR campioni SCS/OX attorno a 500°C: (a) Cu₄₀Ce₆₀, (b) Cu₆₀Ce₄₀, (c) Cu₈₀Ce₂₀

Tabella 4.11. Analisi quantitativa degli esperimenti di H₂-TPR sui catalizzatori OX.

Sample	Total H ₂ -uptake, mmol/g	H ₂ /Cu	Excess H ₂ -uptake, mmol/g
CeO ₂	1.25	-	-
Cu ₄₀ Ce ₆₀	4.81	1.62	1.85
Cu ₆₀ Ce ₄₀	6.22	1.21	1.08
Cu ₈₀ Ce ₂₀	8.81	1.08	0.65
CuO	12.6	1.00	0.00

Confronto WI, SCS, OX

Il seguente istogramma (Figura 4.30) sintetizza in forma grafica i risultati delle analisi quantitative riportati nelle Tabelle 4.9, 4.10 e 4.11., permettendo un confronto globale tra le tecniche di sintesi utilizzate. Per i campioni Cu₄₀Ce₆₀ e Cu₈₀Ce₂₀, il materiale meno riducibile è quello sintetizzato attraverso SCS100. Inoltre, la tecnica OX dà il Cu₄₀Ce₆₀ più altamente riducibile. Per il campione Cu₆₀Ce₄₀, invece, non c'è sostanziale differenza tra le tre tecniche di sintesi.

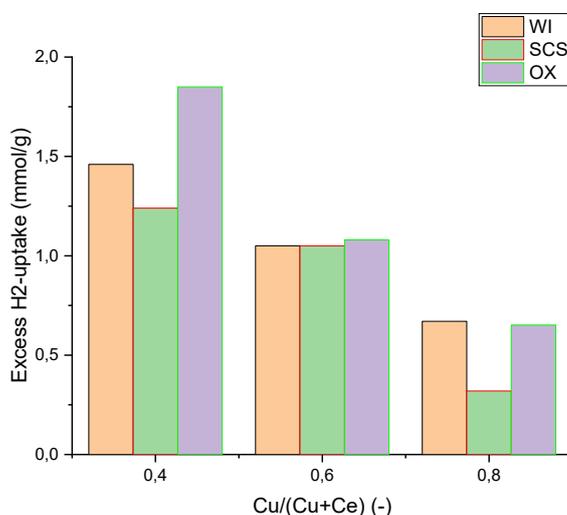


Figura 4.30. Confronto globale di riducibilità tra tecniche di sintesi WI, SCS e OX.

4.1.5. CO₂-TPD

Catalizzatori WI

La Figura 4.31 mostra i profili di desorbimento della CO₂ dai catalizzatori WI invecchiati e della CeO₂ SCS100 calcinata, con indicazione delle masse sottoposte ad analisi. In tutti i campioni si osserva una regione di bassa temperatura (50-250°C), contrassegnata dalla presenza di due picchi, ed una regione di intermedia-alta temperatura (250-850°C), molto più ampia della prima, che presenta tre o quattro picchi a seconda che non sia presente o meno la specie chimica del rame. In particolare, la comparsa di un ulteriore picco nel passare dalla CeO₂ pura ai sistemi bimetallici, variabile tra i 360°C del Cu₁₃Ce₈₇ ai 405°C del Cu₈₀Ce₂₀, è il risultato della formazione di un certo numero di vacanze di ossigeno in più, dovuta alla sostituzione di ioni Ce⁴⁺ da parte di ioni Cu²⁺ [65]. Al crescere del contenuto di rame, poiché esiste un limite alla dissoluzione del Cu²⁺ all'interno del reticolo cristallino del CeO₂ e tutto il rame non disciolto va sostanzialmente a ricoprire la superficie con particelle grossolane, l'area sottesa al detto picco diminuisce progressivamente, in quanto le vacanze di ossigeno risultano meno accessibili. Contemporaneamente, si assiste invece al progressivo innalzamento di un picco che oscilla tra 465°C (Cu₆₀Ce₄₀) e 505°C (Cu₁₃Ce₈₇). I picchi di desorbimento di CO₂ tra i 50°C e i 250°C potrebbero essere ascritti a siti basici superficiali deboli e moderati, quali gruppi ossidrilici e coppie metallo-ossigeno, cui corrisponde la formazione di strutture chimiche tipo bicarbonato e carbonato bidentato. Da 250°C in su si ha il desorbimento di molecole di CO₂ più fortemente interagenti con la superficie, plausibilmente con siti fortemente basici quali atomi di ossigeno a bassa coordinazione (O²⁻) della CeO₂, in presenza di vacanze di ossigeno, a formare strutture tipo carbonato unidentato [21, 65, 66].

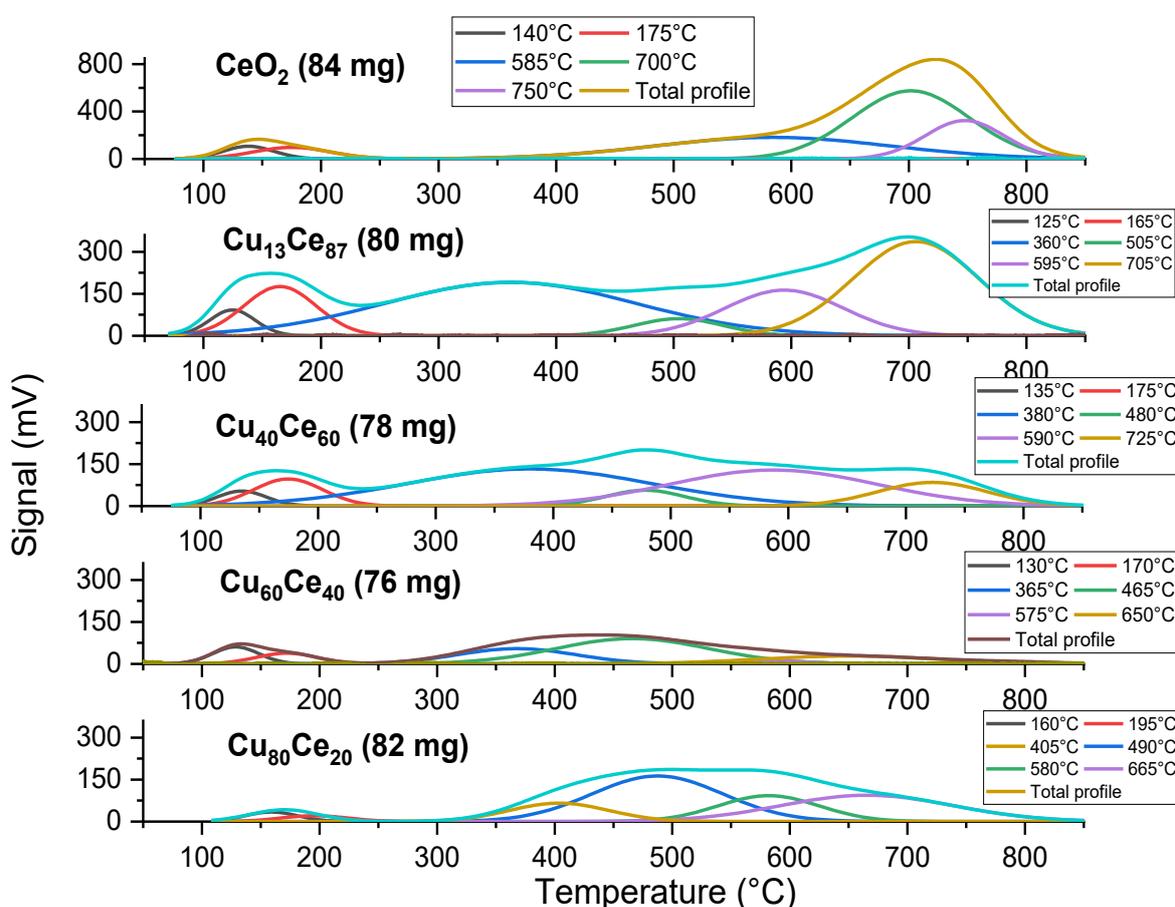


Figura 4.31. Profili CO₂-TPD per i catalizzatori WI invecchiati e per la CeO₂ calcinata (pre-ridotti).

La Tabella 4.12 presenta i risultati dell'analisi quantitativa in termini di CO₂ complessivamente desorbita per unità di massa di catalizzatore. La CeO₂ presenta la superficie con il più elevato numero di siti basici. Questi diminuiscono al crescere della quantità di Cu presente nel sistema, fino al raggiungimento di un minimo in corrispondenza del campione con un rapporto atomico Cu/Ce pari a 1.5. L'incremento del suddetto rapporto a 4 fa sì che la quantità di CO₂ desorbita cresca. La variazione relativa è però più contenuta rispetto agli altri casi.

Tabella 4.12. Analisi quantitativa CO₂-TPD: catalizzatori WI invecchiati e CeO₂ calcinata (pre-ridotti).

WI	
Sample	CO ₂ desorbed, mmol/g
CeO ₂ fresh	3,39
Cu ₁₃ Ce ₈₇	3,18
Cu ₄₀ Ce ₆₀	2,04
Cu ₆₀ Ce ₄₀	1,04
Cu ₈₀ Ce ₂₀	1,30

Catalizzatori SCS

La Figura 4.32 mostra i profili di CO₂-TPD degli ossidi misti *aged* e della CeO₂ calcinata, preparati mediante SCS100, ridotti secondo la procedura indicata nel § 3.2.4. Nuovamente, è possibile distinguere tre intervalli di temperatura principali: uno di bassa (50-250°C), uno di alta (450-850°C) ed uno di temperatura intermedia (250-450°C). I picchi di desorbimento tra i 250°C e i 450°C compaiono solo nei catalizzatori bimetallici ed in particolare nei campioni Cu₄₀Ce₆₀ e Cu₆₀Ce₄₀ i tre picchi di medio-alta temperatura hanno coordinate molto simili tra di loro (curve blu, verde e lilla). Il catalizzatore Cu₈₀Ce₂₀ si differenzia dagli altri due per un picco a 545°C molto alto e che abbraccia un campo di temperature molto ampio, compreso fra 300°C e 800°C.

La Tabella 4.13 riporta i risultati dell'analisi quantitativa eseguita sui campioni SCS100. Il trend è uguale a quello riscontrato per i campioni WI, ovvero caratterizzato da un minimo locale in corrispondenza del campione Cu₆₀Ce₄₀, ma la quantità di CO₂ desorbita dal Cu₈₀Ce₂₀ nel caso sotto esame è praticamente uguale a quella desorbita dalla CeO₂ pura, come a dire che i due materiali esibiscono la medesima basicità superficiale.

Tabella 4.13. Analisi quantitativa CO₂-TPD: catalizzatori SCS100 invecchiati e CeO₂ calcinata (pre-ridotti).

SCS100	
Sample	CO ₂ desorbed, mmol/g
CeO ₂ fresh	3,39
Cu ₄₀ Ce ₆₀	1,89
Cu ₆₀ Ce ₄₀	1,75
Cu ₈₀ Ce ₂₀	3,36

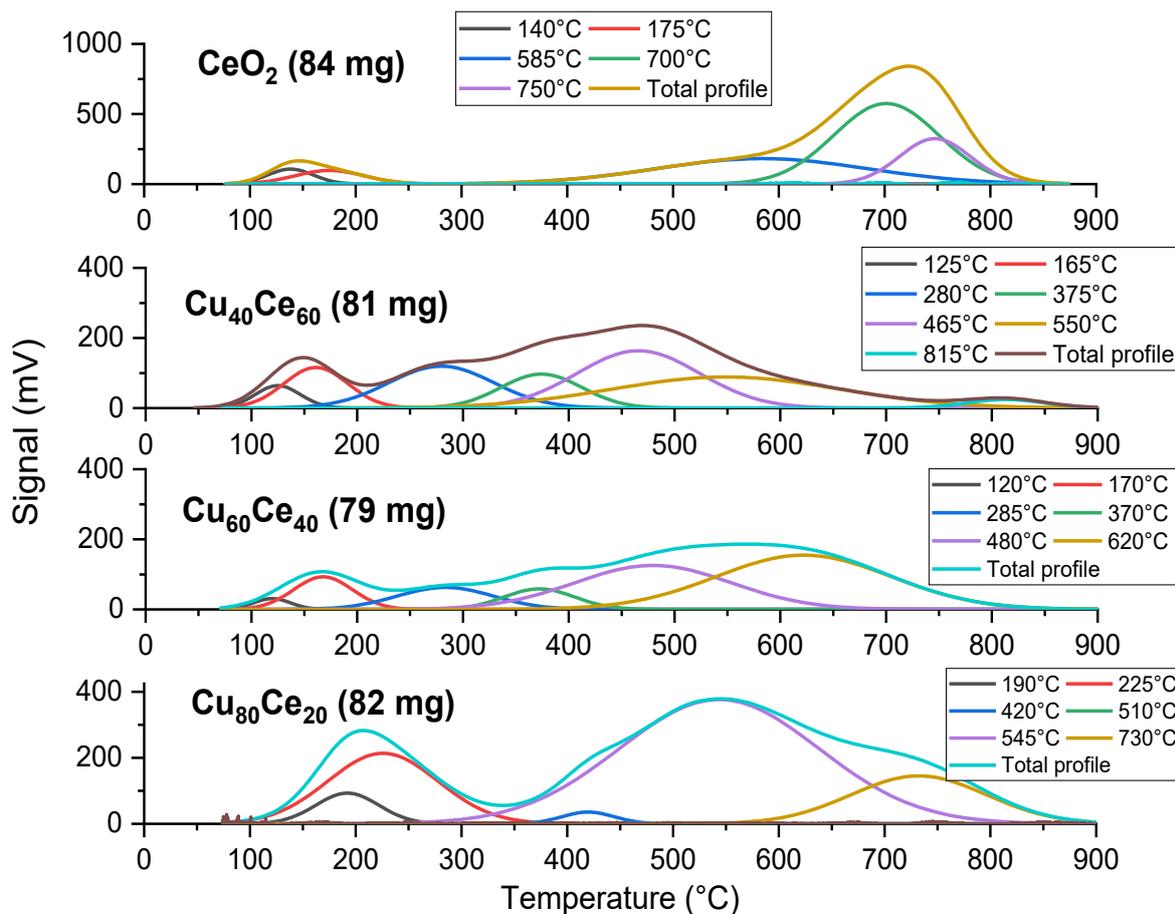


Figura 4.32. Profili CO₂-TPD per i catalizzatori SCS100 invecchiati e per la CeO₂ calcinata (pre-ridotti).

È interessante prendere in esame l'effetto che il rapporto urea/nitrati ha sulle proprietà di desorbimento di CO₂ dell'ossido misto Cu₄₀Ce₆₀ (Figura 4.33). Al crescere della quantità di combustibile impiegata per la sintesi del materiale, la quantità di CO₂ che desorbe dalla superficie passando da 50°C a 900°C diminuisce in maniera pressoché lineare (Figura 4.34). Questo comportamento può essere spiegato ipotizzando che un basso *fuel-to-oxidizer ratio* favorisca la formazione di vacanze di ossigeno, consentendo il chemisorbimento di una elevata quantità di CO₂ con una forza di legame di media intensità. Un picco molto alto e largo, infatti, appare nel campione SCS50 a 440°C (curva verde). Tale ipotesi andrebbe in ogni caso verificata mediante sperimentazione XPS. Una combustione meno intensa favorisce inoltre anche il desorbimento di CO₂ a temperature basse (50-300°C). In Tabella 4.14 sono riportate le quantità specifiche totali desorbite di CO₂.

Tabella 4.14. Analisi quantitativa CO₂-TPD: catalizzatori invecchiati Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, 100 e 200 (pre-ridotti).

Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS	
φ	CO ₂ desorbed, mmol/g
0,5	2,73
1	1,89
2	1,24

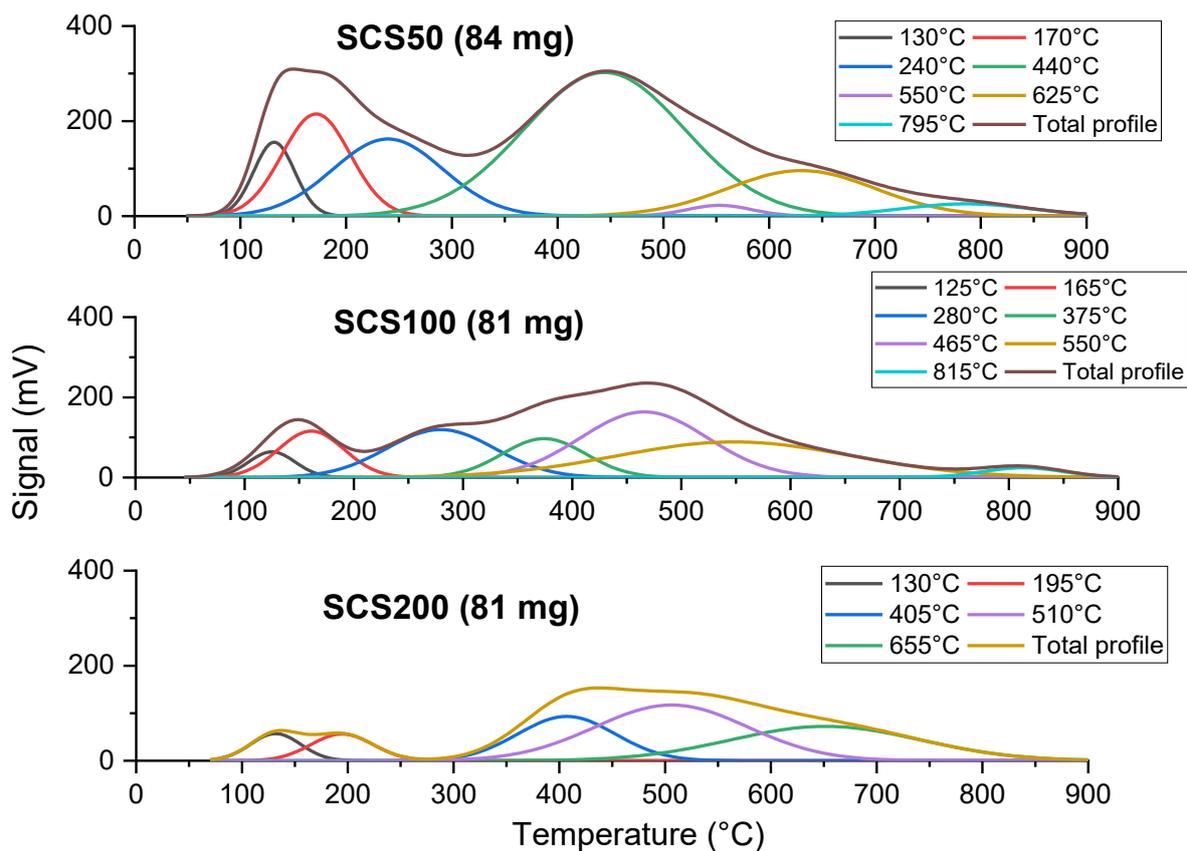


Figura 4.33. Profili CO₂-TPD per i catalizzatori Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100, SCS200, allo stato invecchiato (pre-ridotti).

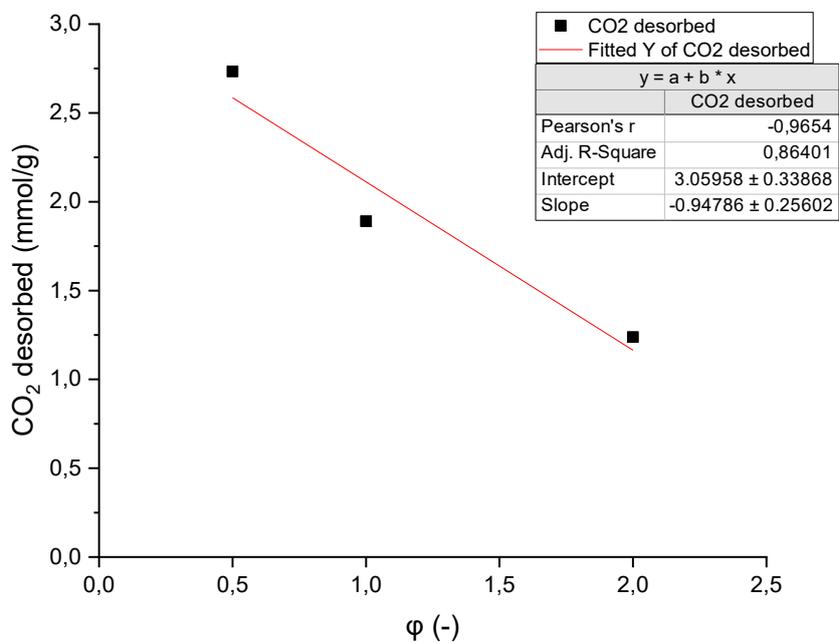


Figura 4.34. Correlazione tra CO₂ desorbita e rapporto urea/nitrati utilizzato nella sintesi SCS del Cu₄₀Ce₆₀.

Catalizzatori OX

La Figura 4.35 mostra i profili di CO₂-TPD degli ossidi misti *aged* e della CeO₂ *fresh*, preparati per co-precipitazione. La ceria OX, rispetto alla ceria SCS100, presenta dei picchi di desorbimento di CO₂ molto più pronunciati nella regione delle temperature medio-basse (50-450°C), a significare una concentrazione superficiale di siti basici deboli e moderati molto più elevata. L'aggiunta del rame al sistema tende a concentrare il desorbimento della CO₂ nella regione compresa tra i 300°C e i 600°C. Ciò è probabilmente dovuto alla formazione di vacanze di ossigeno sulla superficie di CeO₂ che chemisorbono la molecola sonda con legami abbastanza forti [65]. Quando la frazione atomica di rame raggiunge quota 0.8 (Cu₈₀Ce₂₀), si ha una inversione di tendenza per cui a predominare sono i siti basici deboli, come ad esempio le stesse coppie Cu-O (vedi Figura 10 in [21]), come dimostra l'abbassamento del profilo globale tra i 300°C e i 600°C e l'innalzamento tra i 50°C e i 300°C. La Tabella 4.15 mostra infine i risultati dell'analisi quantitativa degli esperimenti di CO₂-TPD sui campioni OX. Anche in questo caso, si osserva un trend decrescente pressoché lineare, come mostrato in Figura 4.36.

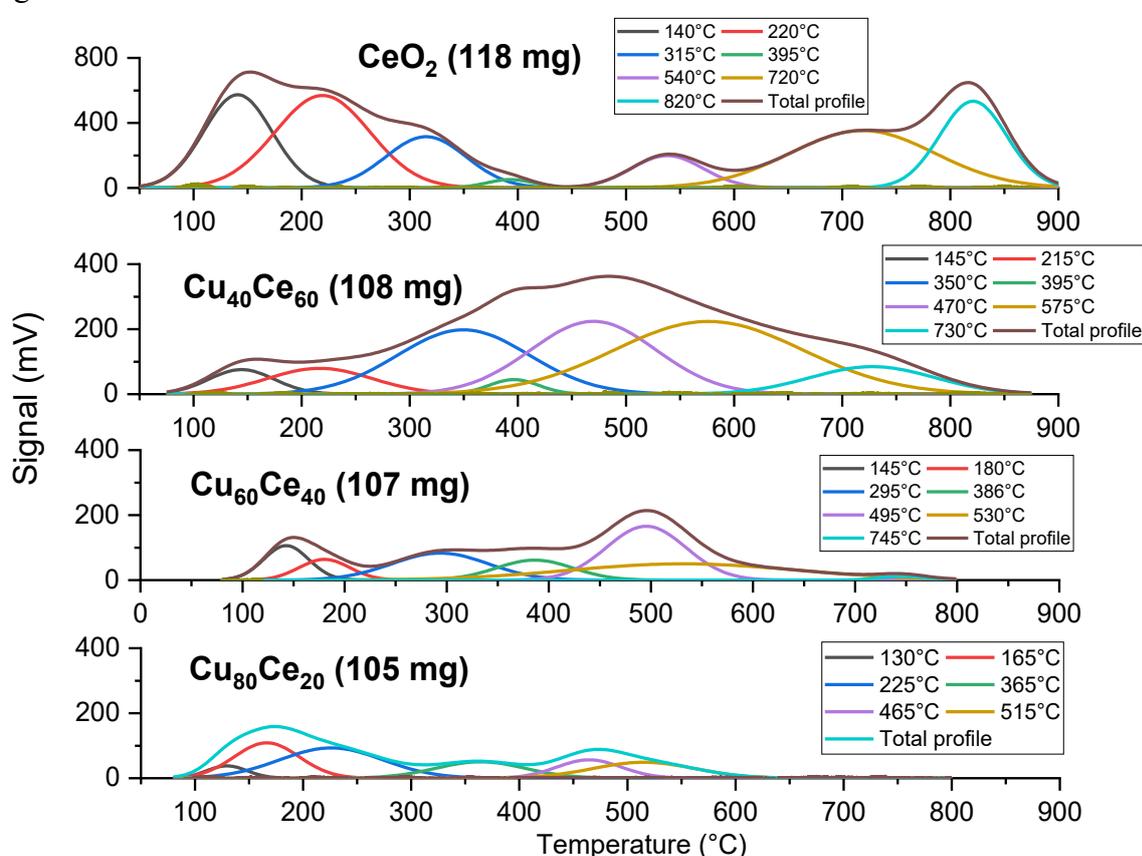


Figura 4.35. Profili CO₂-TPD per i catalizzatori OX allo stato invecchiato e per la CeO₂ OX calcinata (pre-ridotti).

Tabella 4.15. Analisi quantitativa CO₂-TPD: campioni OX.

OX	
Sample	CO ₂ desorbed, mmol/g
CeO ₂ fresh	3,87
Cu ₄₀ Ce ₆₀	2,41
Cu ₆₀ Ce ₄₀	0,90
Cu ₈₀ Ce ₂₀	0,79

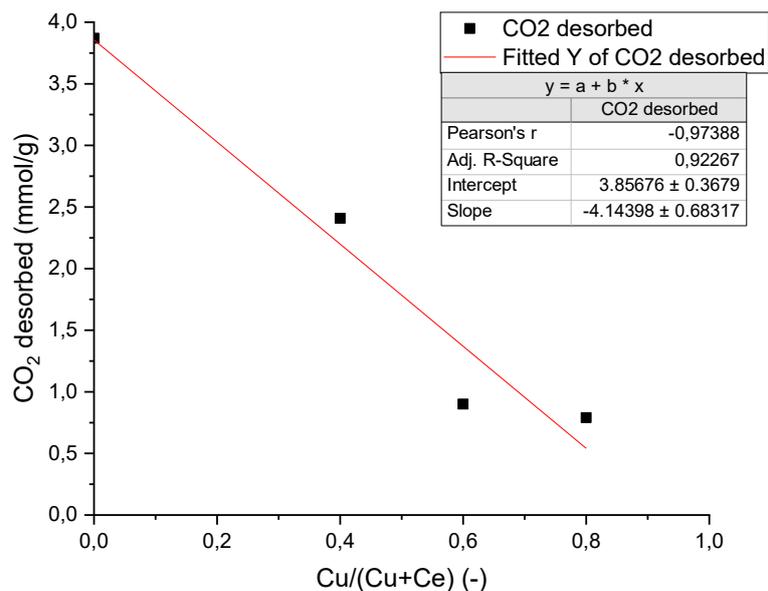


Figura 4.36. Correlazione tra quantità di CO₂ desorbita e frazione atomica di Cu nei campioni OX.

Confronto WI, SCS, OX

L'istogramma di Figura 4.37 mette a confronto le diverse tecniche di sintesi dal punto di vista della capacità di catalizzatori di pari composizione di adsorbire la molecola della CO₂. Si osserva che per i campioni Cu₆₀Ce₄₀ e Cu₈₀Ce₂₀ la tecnica di sintesi che fa sì che si adsorba la maggiore quantità di CO₂ è la SCS, mentre quella per cui si ha il minor adsorbimento è la OX. Tale ordine è opposto per il campione Cu₄₀Ce₆₀.

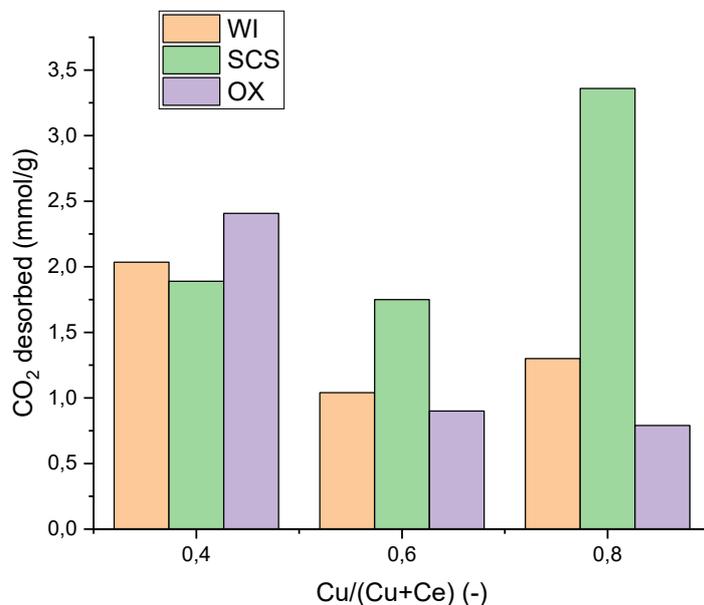


Figura 4.37. Confronto globale di desorbimento di CO₂ tra tecniche di sintesi WI, SCS e OX.

4.1.6. ICP-MS

In Tabella 4.16 si riportano i risultati dell'analisi ICP-MS. La composizione delle polveri calcinate è espressa sia come percentuale molare (CuO e CeO₂) che come percentuale atomica (Cu, Ce, O). Come si vede, le composizioni reali si discostano poco da quelle nominali.

Tabella 4.16. Composizione reale dei catalizzatori calcinati ottenuta mediante analisi ICP-MS.

Sample	CuO	CeO ₂	Cu	Ce	O
	mol%		at%		
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS50	40,6	59,4	15,7	22,9	61,4
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS100	39,1	60,9	15,0	23,3	61,7
Cu ₄₀ Ce ₆₀ SCS200	38,7	61,3	14,8	23,5	61,7
Cu ₆₀ Ce ₄₀ SCS100	57,1	42,9	23,5	17,7	58,8
Cu ₈₀ Ce ₂₀ SCS100	77,0	23,0	34,5	10,3	55,2
Cu ₁₂ Ce ₈₈ WI	12,2	87,8	4,2	30,5	65,3
Cu ₄₀ Ce ₆₀ WI	41,0	59,0	15,8	22,8	61,4
Cu ₆₀ Ce ₄₀ WI	61,8	38,2	25,9	16,0	58,0
Cu ₈₀ Ce ₂₀ WI	81,9	18,1	37,5	8,3	54,2
Cu ₄₀ Ce ₆₀ OX	39,6	60,4	15,2	23,2	61,6
Cu ₆₀ Ce ₄₀ OX	60,4	39,6	25,2	16,5	58,3
Cu ₈₀ Ce ₂₀ OX	80,7	19,3	36,8	8,8	54,4

4.2. Test catalitici

La presente sezione è dedicata alla presentazione dei risultati delle prove di durata (§ 4.2.1) e delle prove di attività (§ 4.2.2).

4.2.1. Prove di durata

Catalizzatori WI

La Figura 4.38 mostra le curve di disattivazione dei catalizzatori impregnati, valutate alla temperatura 275°C, su una scala temporale di 20 ore. Dopo 15 ore di attività, si può dire che tutti catalizzatori abbiano raggiunto un valore di conversione di CO₂ stazionario, con una netta differenza di tempistiche tra i campioni 5Cu/CeO₂ e 52Cu/CeO₂ ed i campioni 19Cu/CeO₂ e 33Cu/CeO₂. Tra questi ultimi, il primo a stabilizzarsi è il campione 19Cu/CeO₂, dopo 2.5 ore circa, seguito dal 33Cu/CeO₂ che si assesta su un valore di conversione costante dopo 5 ore. In termini relativi, la maggiore perdita di conversione si ha per il 5Cu/CeO₂ (48%), mentre il 33Cu/CeO₂ è quello con il grado di disattivazione più basso (17%).

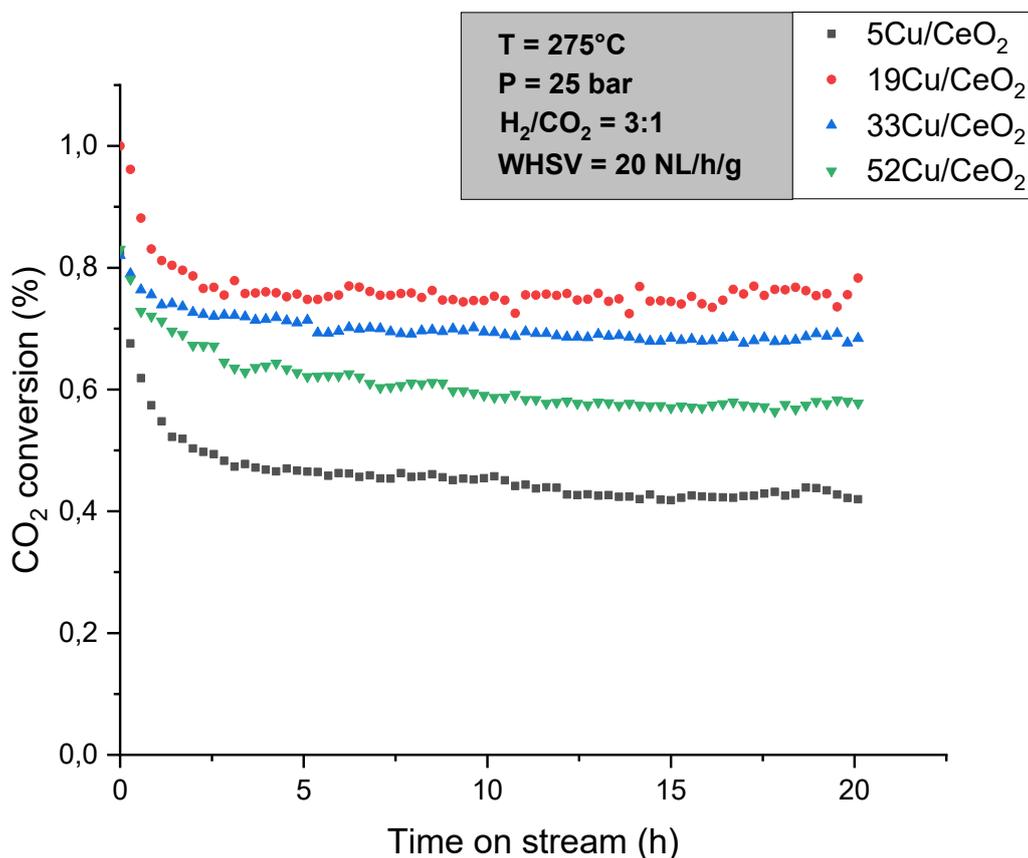


Figura 4.38. Risultati della prova di stabilità (20 ore, 275°C) dei catalizzatori WI.

Catalizzatori SCS

La Figura 4.39 illustra la disattivazione dei catalizzatori SCS100 nelle prime 20 ore di attività, a 275°C. Si può affermare che dopo 15 ore dall'inizio della prova tutti i catalizzatori hanno raggiunto la condizione di stazionarietà. Il campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ mostra il più alto tasso iniziale di riduzione della conversione, nonché la maggiore riduzione percentuale al termine della prova (23%). I catalizzatori $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$ e $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ presentano un grado di disattivazione pari rispettivamente al 15% e al 19%. In Figura 4.40 invece si fa un confronto tra i tre campioni $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$, ottenuti con Φ pari a 0.5, 1 e 2. Dopo 12.5 ore la conversione dei catalizzatori sintetizzati con SCS sub/sovra-stechiometrica si è stabilizzata. Alla stessa distanza di tempo dall'inizio della prova, il catalizzatore preparato con SCS stechiometrica non ha ancora raggiunto lo stazionario, continuando la sua attività a declinare, pur blandamente. Il catalizzatore che perde percentualmente di più in termini di conversione di CO_2 rispetto al valore iniziale è il $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$ SCS50 (calo del 19%). Il più stabile è l'SCS200, con una riduzione percentuale di attività del 13%.

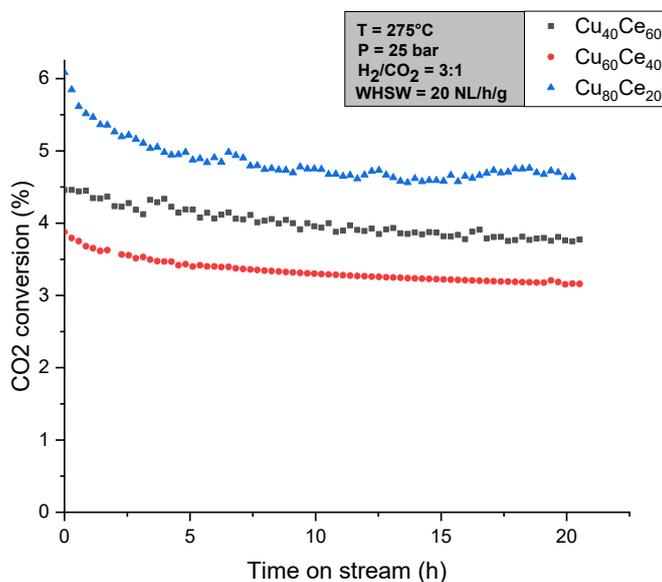


Figura 4.39. Risultati della prova di stabilità (20 ore, 275°C) dei catalizzatori SCS100.

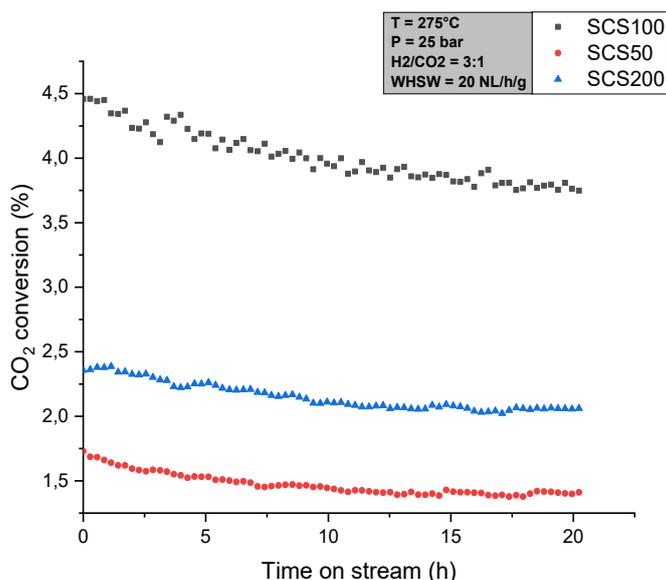


Figura 4.40. Risultati della prova di stabilità dei catalizzatori $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$ SCS50, SCS100 e SCS200.

Catalizzatori OX

La Figura 4.41 mostra i risultati della prova di stabilità eseguita sui catalizzatori OX. Rispetto ai due casi precedenti, il calo di conversione di CO₂ è molto più marcato nell'arco di tempo considerato, con riduzioni percentuali dell'ordine del 40% per i campioni Cu₆₀Ce₄₀ e Cu₈₀Ce₂₀, e del 30% per il Cu₄₀Ce₆₀. Si osserva inoltre che il catalizzatore Cu₆₀Ce₄₀, inizialmente più attivo del Cu₈₀Ce₂₀, dopo un'ora raggiunge lo stesso livello di conversione del Cu₈₀Ce₂₀, per poi mantenersi costantemente al di sotto di esso.

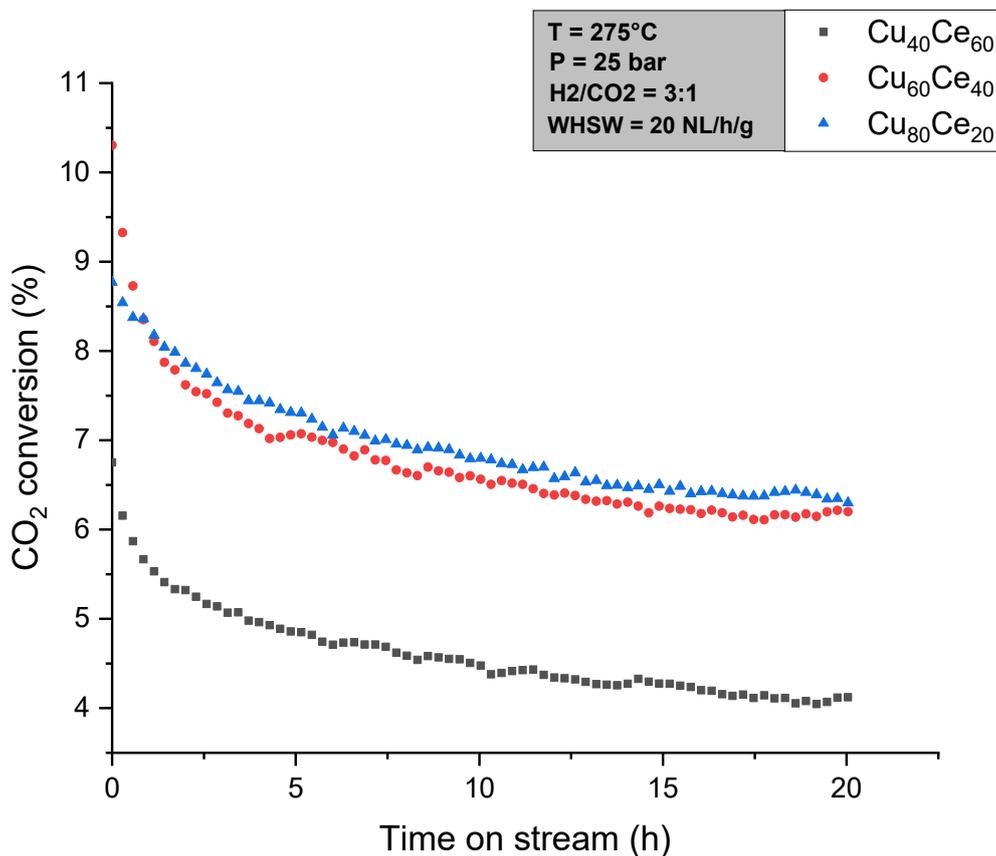


Figura 4.41. Risultati della prova di stabilità (20 ore, 275°C) dei catalizzatori OX.

4.2.2. Prove di attività

Catalizzatori WI

Di seguito vengono presentati i risultati delle prove di attività eseguite per i catalizzatori WI, mostrando i dati relativi alla conversione relativa di CO₂, alla selettività e alla resa a metanolo, al variare della temperatura di reazione. Al crescere della temperatura, entrambe le reazioni del processo, la MS e la r-WGS, vengono accelerate, cosicché la conversione di CO₂ aumenta all'aumentare della temperatura (Figure 4.42 e 4.43). I grafici mettono in luce il fatto che tutti i sistemi non convertono più del 2.5% della CO₂ che viene alimentata al reattore. Il valor medio della conversione di equilibrio nella finestra di temperature di indagine è del 20% circa, ovvero almeno un ordine di grandezza superiore ai valori reali dei catalizzatori testati. I campioni 19Cu/CeO₂ e 33Cu/CeO₂ sono i più attivi della serie. Seguono, nell'ordine, i due sistemi a più alto e a più basso *loading* di rame, che hanno attività molto simili. Il fatto che un catalizzatore con il 52% in massa di atomi di rame converta pressoché la stessa quantità di CO₂ di un catalizzatore che invece ne ha solo il 5% è probabilmente legato alla diversa dimensione dei cristalliti di rame presenti in superficie (vedi Tabella 4.5), che potrebbe risultare in aree metalliche esposte simili (valutazione non effettuata in questa sede).

I valori della selettività a metanolo (Figura 4.44) sono fortemente influenzati dal fatto che le conversioni sono estremamente basse. Tutte le spezzate partono dal valore di 100% di selettività a metanolo a 200°C, valore da considerare non attendibile in quanto, dato che la conversione è molto bassa, la concentrazione di CO è sotto la soglia di rilevabilità per effettuare una quantificazione. Qualitativamente il CO è presente e quindi la selettività non è 100% ma un po' più bassa, orientativamente poco sopra il valore di equilibrio alla data temperatura.

In merito alla resa a metanolo (Figure 4.45 e 4.46), il valore più elevato si registra per il catalizzatore 19Cu/CeO₂, che è anche il più attivo. Segue il 33Cu/CeO₂, un po' più selettivo rispetto al primo, ma non abbastanza da compensare la minore attività. Solo a 300°C essi hanno le stesse prestazioni.

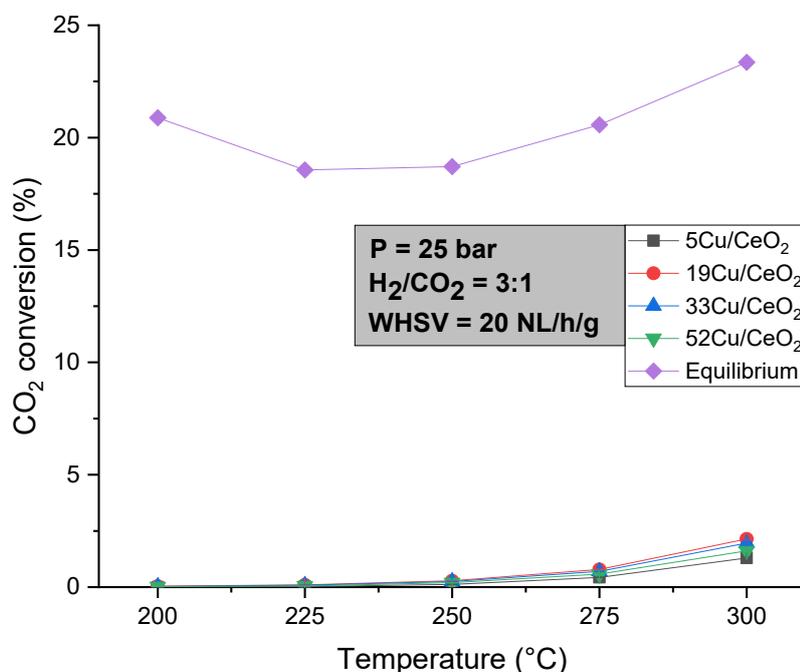


Figura 4.42. Risultati dei test di attività dei catalizzatori WI: conversione relativa di CO₂, confronto con equilibrio.

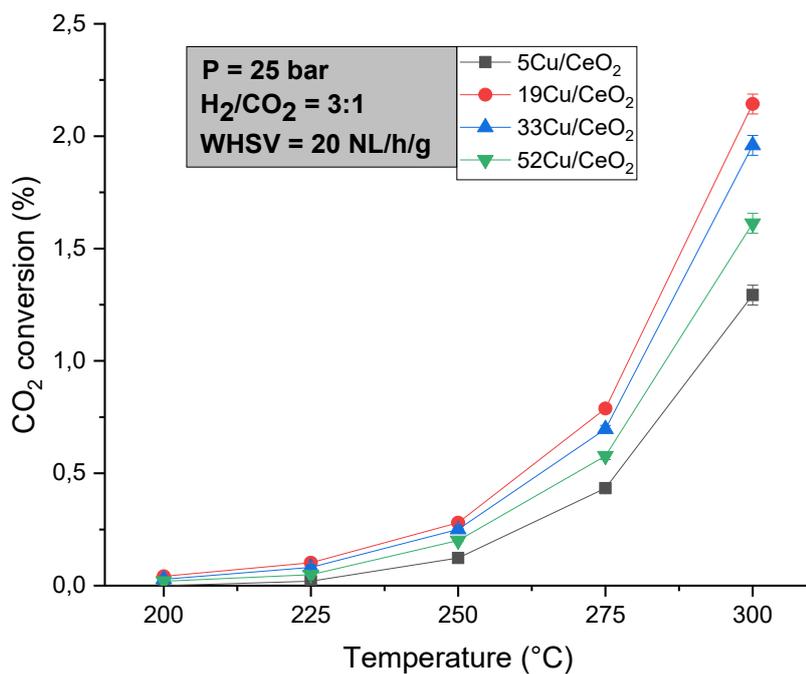


Figura 4.43. Risultati dei test di attività dei catalizzatori WI: conversione relativa di CO₂, confronto tra i campioni.

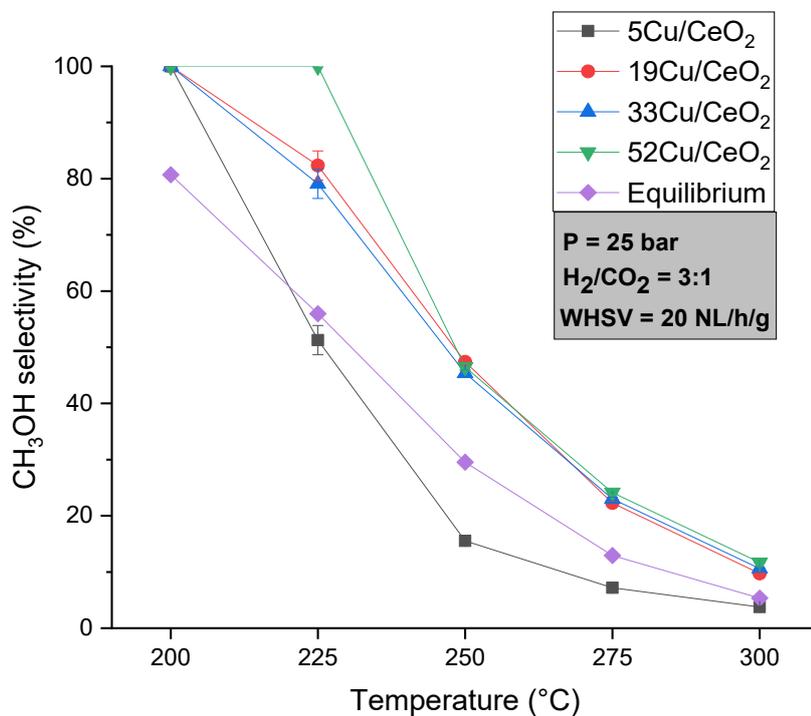


Figura 4.44. Risultati dei test di attività dei catalizzatori WI: selettività a metanolo.

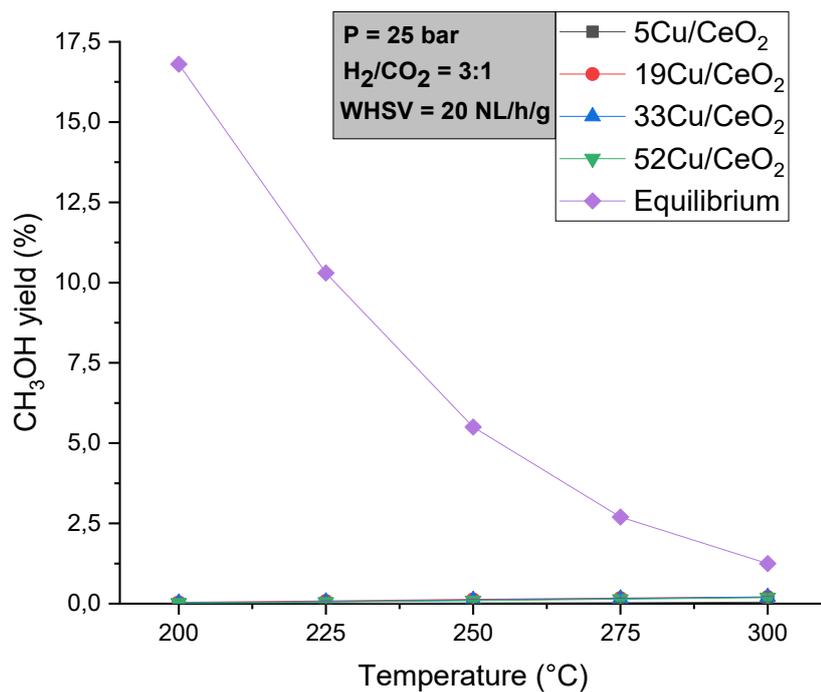


Figura 4.45. Risultati dei test di attività dei catalizzatori WI: resa a metanolo, confronto con equilibrio.

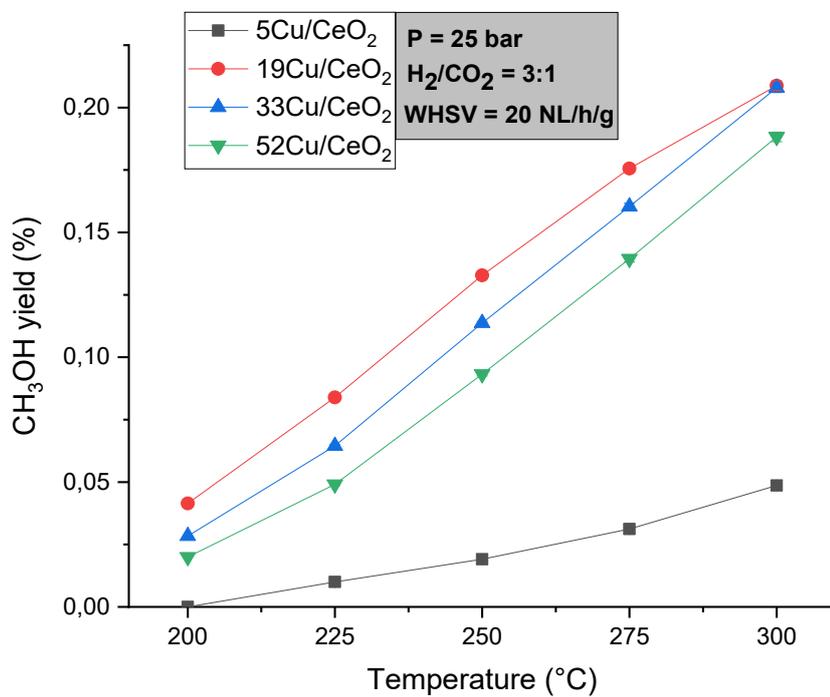


Figura 4.46. Risultati dei test di attività dei catalizzatori WI: resa a metanolo, confronto tra i campioni.

Catalizzatori SCS

I grafici seguenti mettono a paragone le prestazioni dei tre catalizzatori SCS100: $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$, $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ e $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$, in termini di conversione relativa di CO_2 , di selettività e di resa a metanolo. La Figura 4.47 mostra l'andamento della conversione con la temperatura e, in particolare, l'elevata distanza dei valori di conversione reale con quelli previsti dall'equilibrio termodinamico. A basse temperature (220°C e 225°C) le tre curve sono praticamente sovrapposte, per cui non c'è alcuna differenza prestazionale tra i tre catalizzatori. A 250°C la conversione del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ è lievemente più alta rispetto a quella degli altri due catalizzatori, che presentano sostanzialmente la medesima attività. A 275°C e a 300°C , la differenza di prestazioni diventa tangibile, per quanto ancora contenuta, confermando il catalizzatore $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ come il più attivo della serie SCS. I catalizzatori $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$ e $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ restano ancora praticamente indifferenziati.

Il grafico di Figura 4.48 presenta il confronto per quanto concerne la selettività a metanolo. È evidente che il catalizzatore meno selettivo verso il prodotto di interesse è il $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$. Seppur in maniera lieve, ad ogni temperatura il $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ mostra una selettività più alta rispetto al $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$. La differenza massima si ha a 200°C e vale 1.9%. A questa temperatura, la selettività a metanolo del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ vale 77.2%.

Da ultimo, le Figure 4.49 e 4.50 presentano il confronto inerente alla resa a metanolo. La Figura 4.49 mostra chiaramente che nessuno dei catalizzatori testati è in grado di sintetizzare metanolo con rese soddisfacenti. Dalla Figura 4.50 si evince che il peggior catalizzatore tra quelli sintetizzati è il $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$, che ha le attività e selettività più basse ad ogni temperatura. Il $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ vince il confronto con il $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ grazie alla maggiore attività fino a 275°C , ma a 300°C , pur essendo più attivo, ha una resa più bassa.

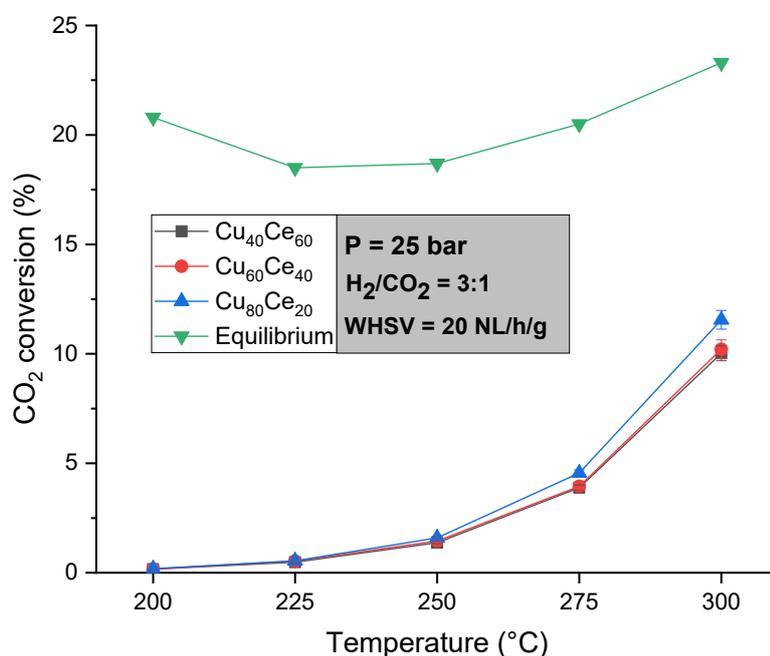


Figura 4.47. Risultati dei test di attività dei catalizzatori SCS100: conversione relativa di CO_2 .

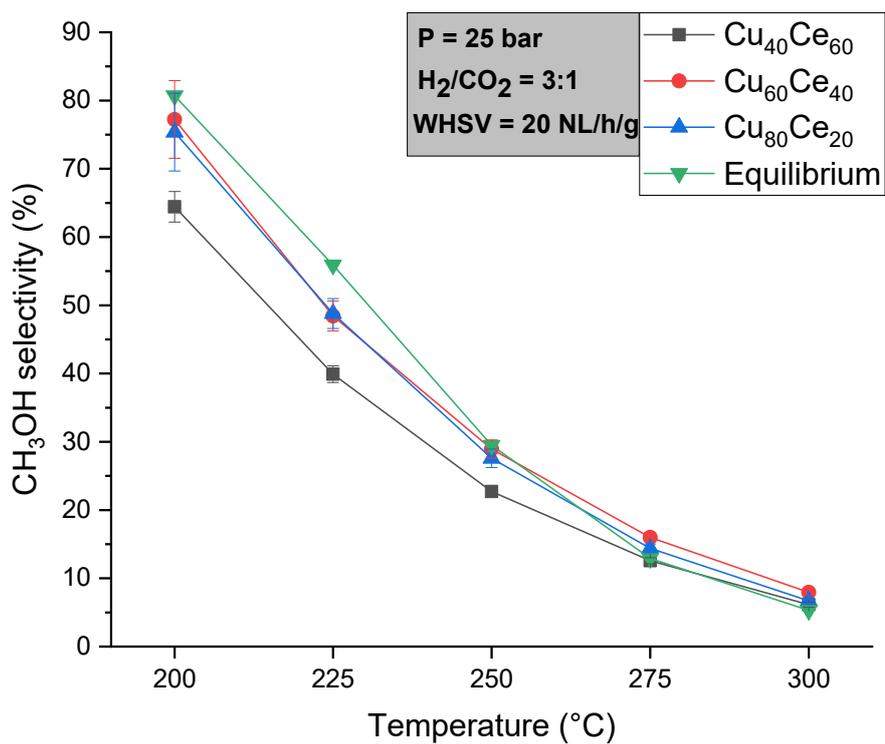


Figura 4.48. Risultati dei test di attività dei catalizzatori SCS100: selettività a metanolo.

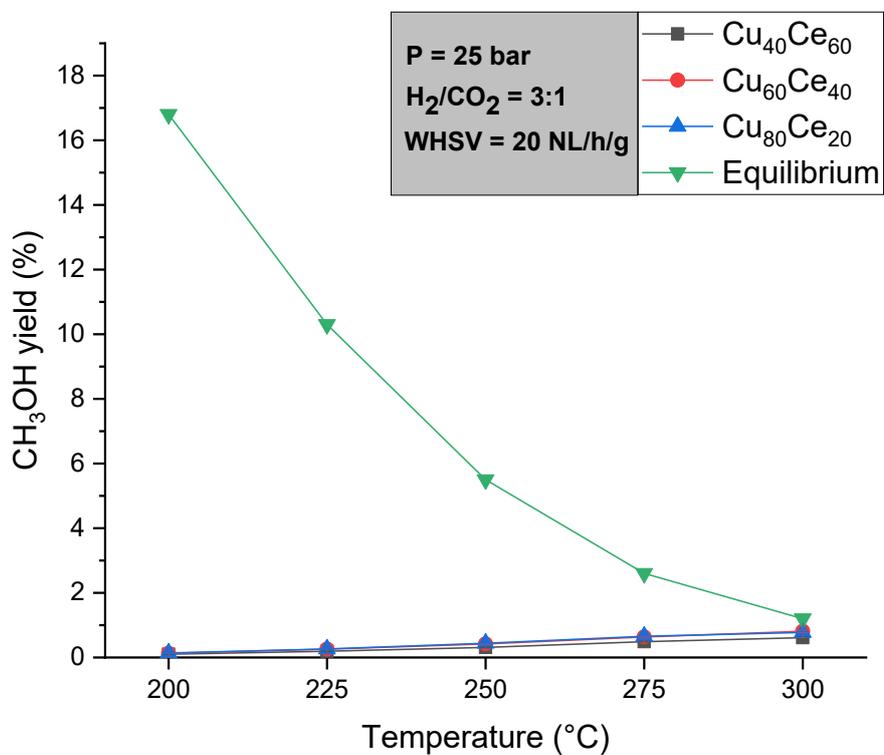


Figura 4.49. Risultati dei test di attività dei catalizzatori SCS100: resa a metanolo, confronto con equilibrio.

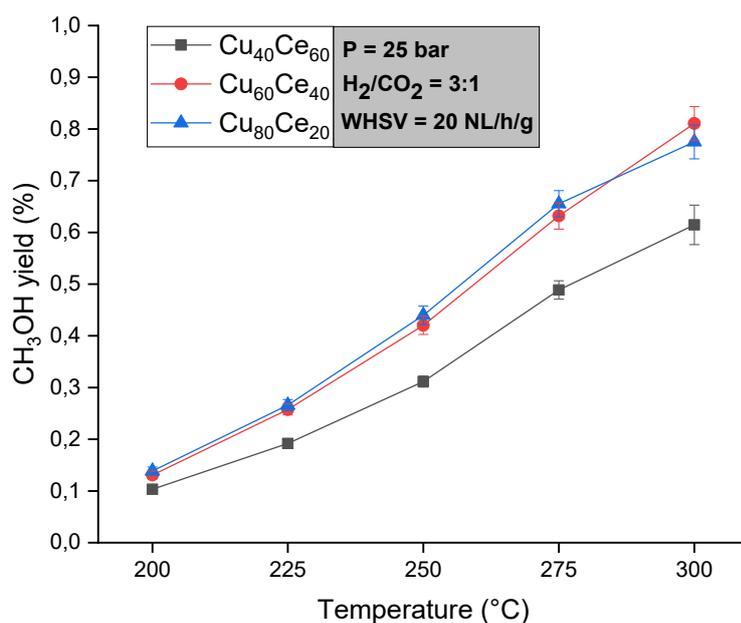


Figura 4.50. Risultati dei test di attività dei catalizzatori SCS100: resa a metanolo, confronto tra i campioni.

Le Figure 4.51, 4.52 e 4.53 riportano un confronto tra le prestazioni dei tre catalizzatori SCS Cu₄₀Ce₆₀, preparati con valori del rapporto Φ pari a 0,5, 1 e 2, in termini rispettivamente di conversione relativa di CO₂, selettività e resa a metanolo, al variare della temperatura. Dal punto di vista dell'attività catalitica, il miglior catalizzatore è il Cu₄₀Ce₆₀ SCS100, mentre il meno performante è il Cu₄₀Ce₆₀ SCS200. Per quanto riguarda la selettività, i campioni SCS50 e SCS200 hanno selettività molto simili, superiori a quella del Cu₄₀Ce₆₀ SCS100. La combinazione di conversione e selettività fa sì che la produttività di metanolo più alta si raggiunga con il Cu₄₀Ce₆₀ SCS100, per quanto i valori di resa siano comunque estremamente bassi (< 1%).

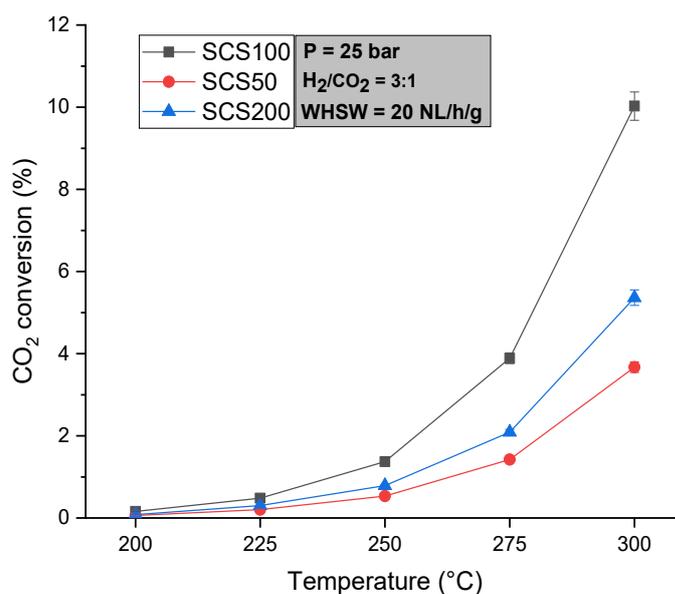


Figura 4.51. Risultati dei test di attività dei catalizzatori Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200: conversione relativa di CO₂.

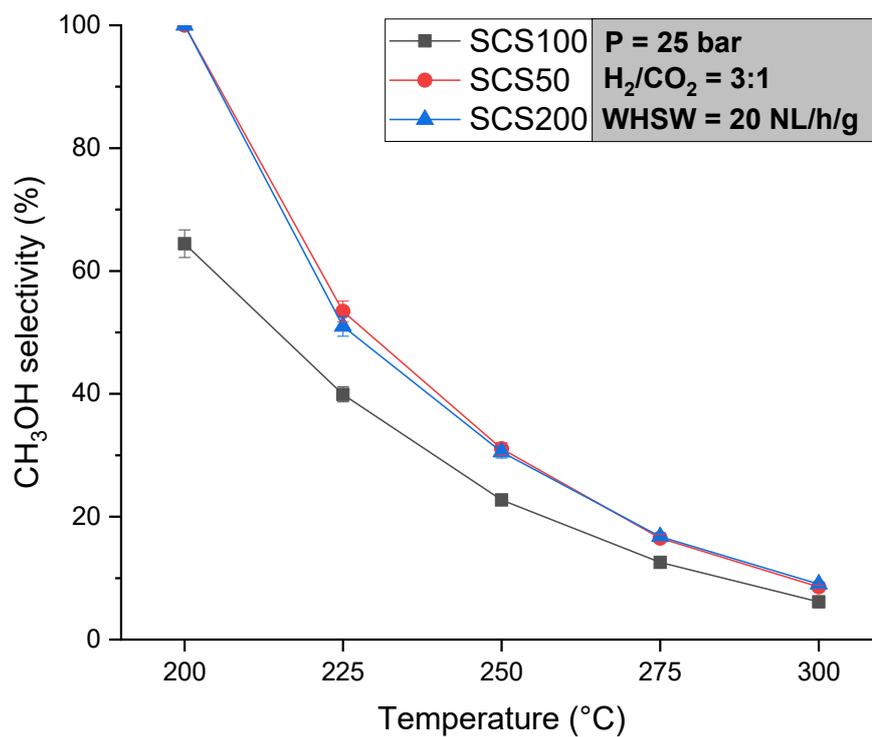


Figura 4.52. Risultati dei test di attività dei catalizzatori Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200: selettività a metanolo.

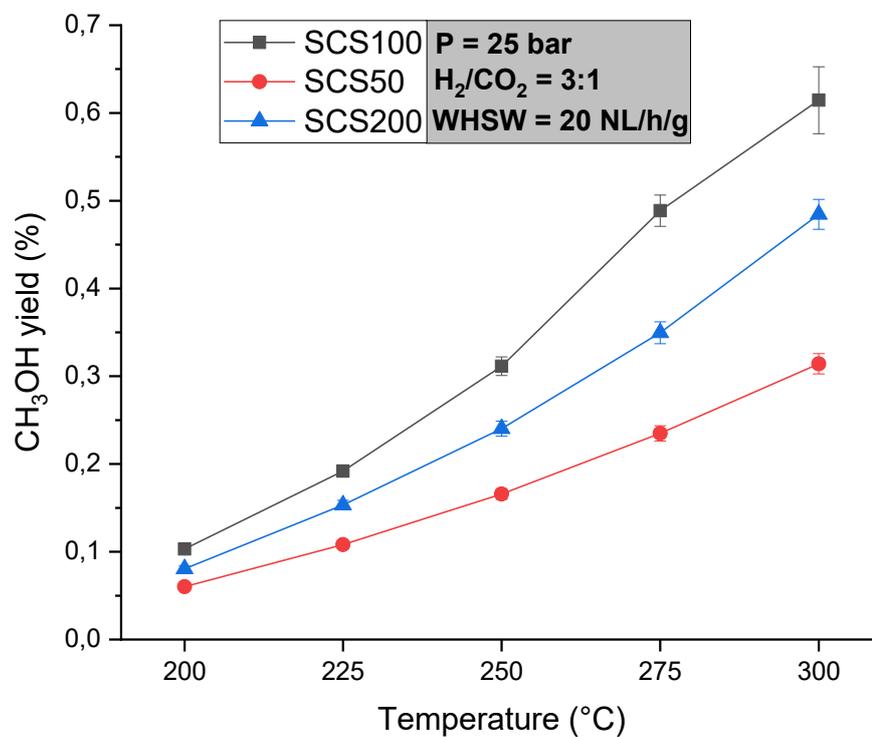


Figura 4.53. Risultati dei test di attività dei catalizzatori Cu₄₀Ce₆₀ SCS50, SCS100 e SCS200: resa a metanolo.

Di seguito, viene mostrato l'effetto di una variazione del rapporto molare H_2/CO_2 nel gas di alimentazione da 3:1 a 5:1 sulla conversione di CO_2 e sulla selettività a metanolo (Figure 4.54 e 4.55) e della portata totale da 20 NL/h a 40 NL/h sulle medesime variabili (Figure 4.56 e 4.57), a parità di massa di $Cu_{40}Ce_{60}$ SCS100. L'incremento della concentrazione di H_2 in ingresso ha un duplice effetto sulla conversione: non solo aumenta la conversione reale, ma anche la conversione di equilibrio subisce un rialzo, di un fattore pari a circa 1.5. Anche la selettività di equilibrio aumenta, come pure quella reale, anche se in maniera molto modesta. Dimezzando invece il tempo di contatto fra il gas e il catalizzatore, si assiste ad una variazione circa doppia della conversione, mentre la selettività ne è solo minimamente affetta. Anche in questo caso, l'impennata della curva della selettività a 200°C non è frutto della chimica, ma dell'impossibilità pratica di misurare la concentrazione di CO. In questo caso, le curve di equilibrio non vengono mostrate in quanto la velocità spaziale non influenza l'equilibrio termodinamico.

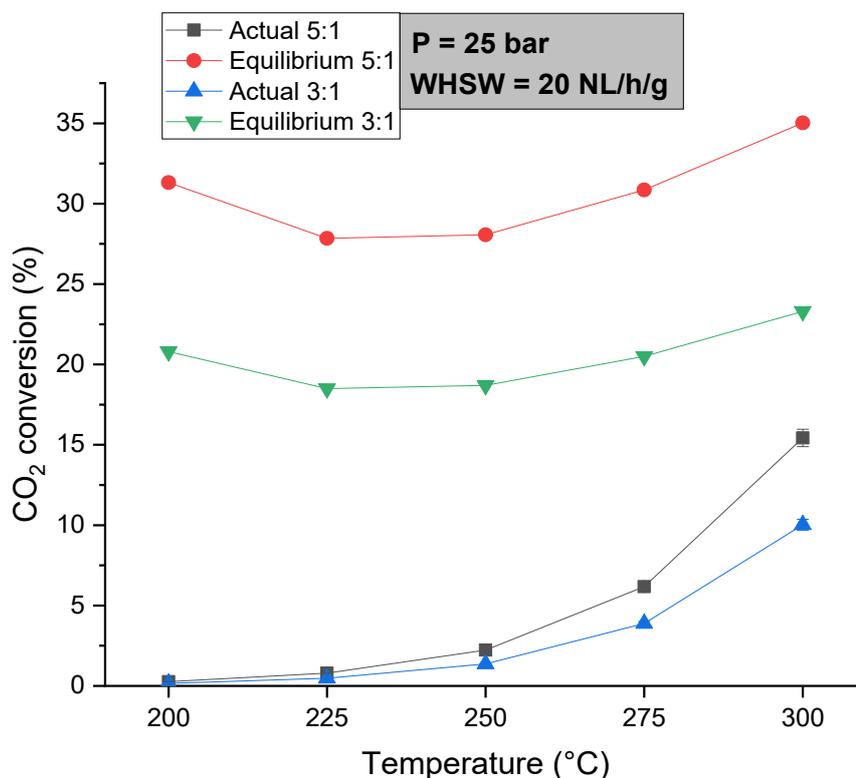


Figura 4.54. Effetto della variazione del rapporto H_2/CO_2 in ingresso sulla conversione relativa di CO_2 ($Cu_{40}Ce_{60}$ SCS100).

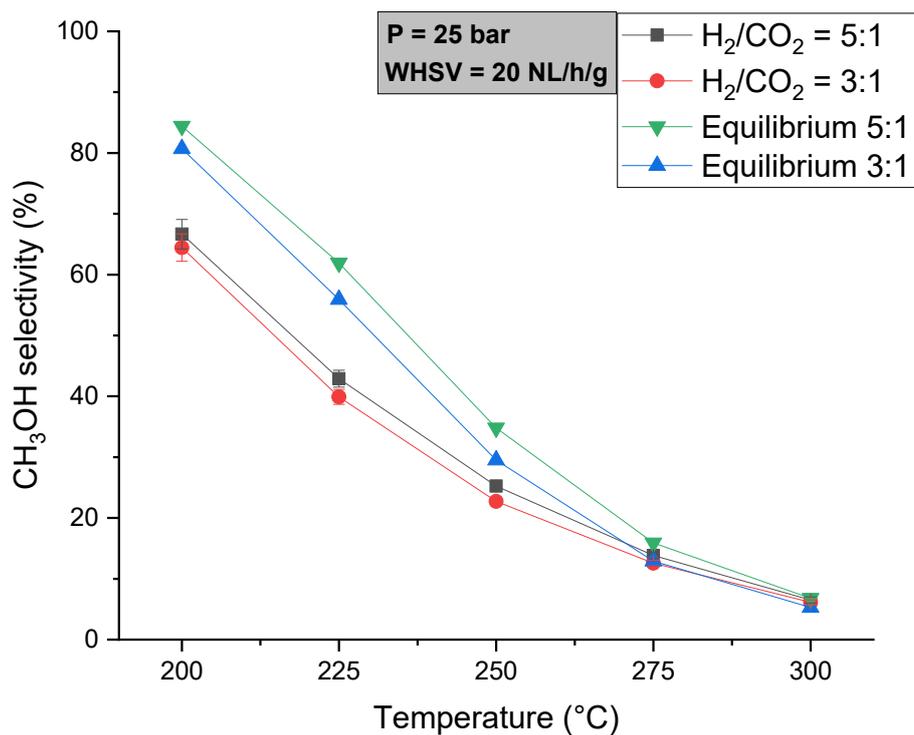


Figura 4.55. Effetto della variazione del rapporto H₂/CO₂ sulla selettività a metanolo (Cu₄₀Ce₆₀ SCS100).

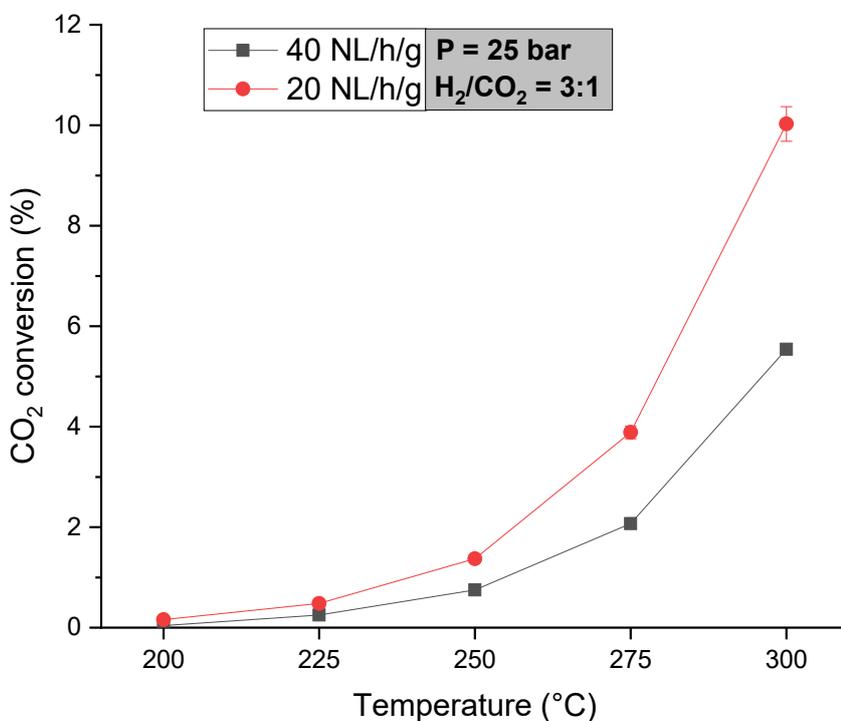


Figura 4.56. Effetto della variazione della portata totale sulla conversione relativa di CO₂, a parità di massa di catalizzatore (1 g).

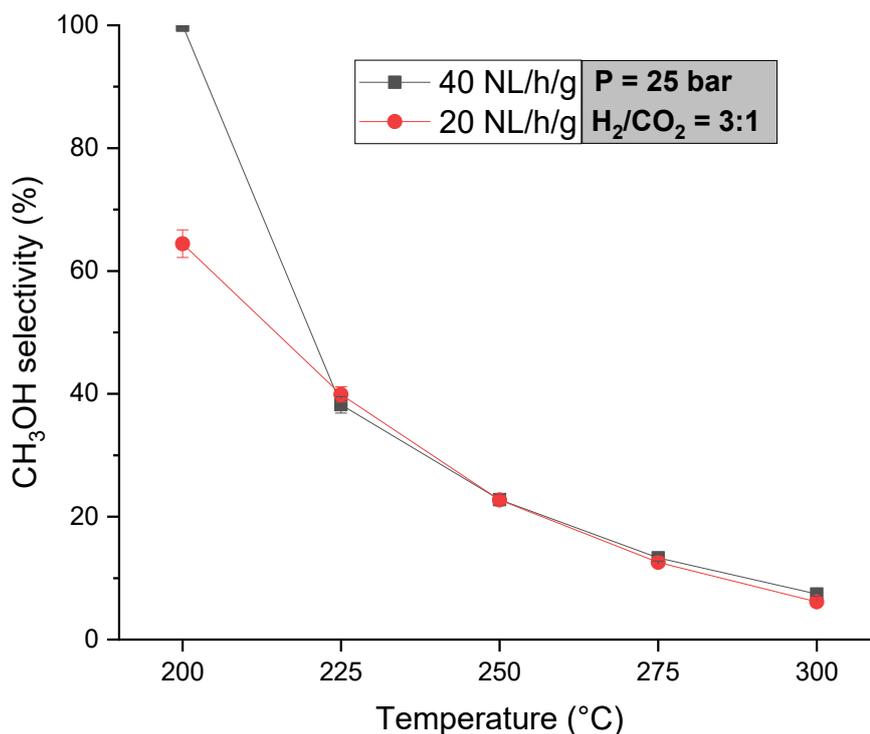


Figura 4.57. Effetto della variazione della portata totale sulla selettività a metanolo, a parità di massa di catalizzatore (1 g).

Catalizzatori OX

Di seguito si riportano i risultati delle prove di attività condotte sui catalizzatori OX. La Figura 4.58 mostra il confronto fra la conversione sperimentale e quella teorica di equilibrio. Si osserva che la distanza dall'equilibrio è ancora notevole, benché si sia ridotta rispetto al caso SCS100 (Figura 4.47). Il catalizzatore più attivo è quello con il più alto rapporto atomico Cu/Ce ($\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$), mentre il meno attivo è quello con il più basso rapporto atomico Cu/Ce ($\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$).

Per quanto concerne la selettività a metanolo (Figura 4.59), si evidenziano due differenze principali rispetto ai catalizzatori SCS100: (a) i catalizzatori OX sono in generale meno selettivi rispetto ad essi, infatti le curve si allontanano dalla selettività di equilibrio, che è la medesima in entrambi in casi; (b) i catalizzatori OX meno attivi sono anche quelli più selettivi, invece per i catalizzatori SCS è vero il contrario, infatti i due catalizzatori più attivi sono anche quelli con le selettività più alte.

Infine, le Figure 4.60 e 4.61 mostrano rispettivamente che la resa a metanolo è anche in questo caso ben lungi dai valori di equilibrio, specie nel campo di temperature di maggiore interesse per la sintesi di metanolo (200-250°C), e che il catalizzatore che offre le migliori prestazioni è il $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$, seguito da $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{20}$ e $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$.

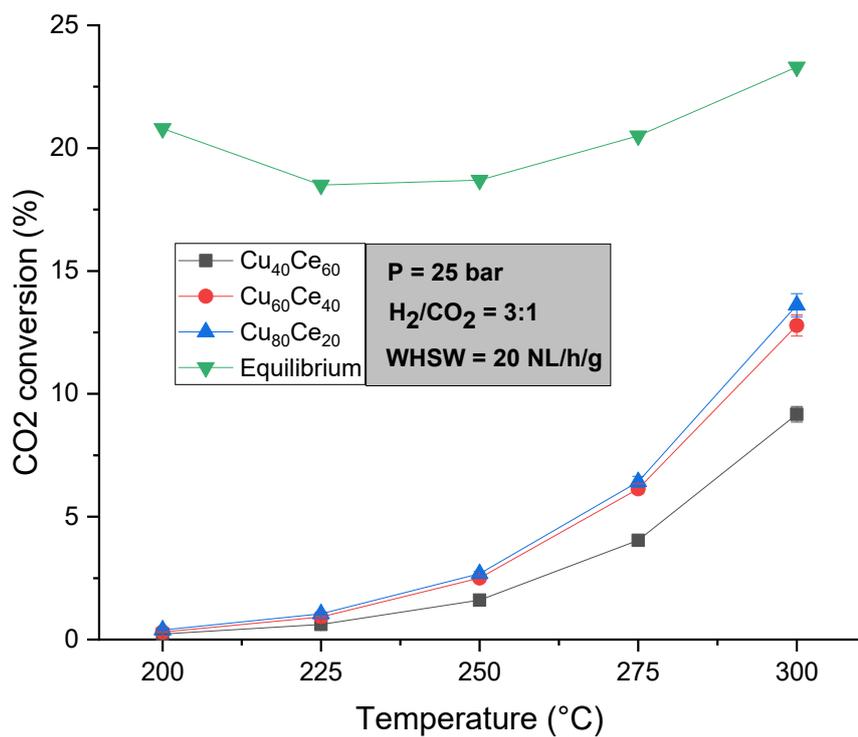


Figura 4.58. Risultati dei test di attività dei catalizzatori OX: conversione relativa di CO₂.

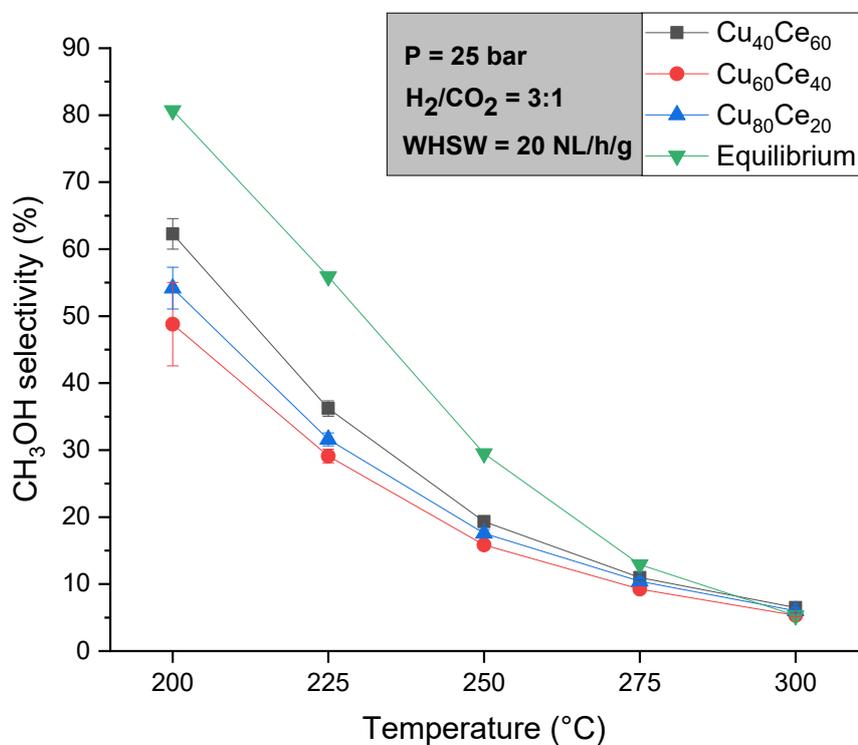


Figura 4.59. Risultati dei test di attività dei catalizzatori OX: selettività a metanolo.

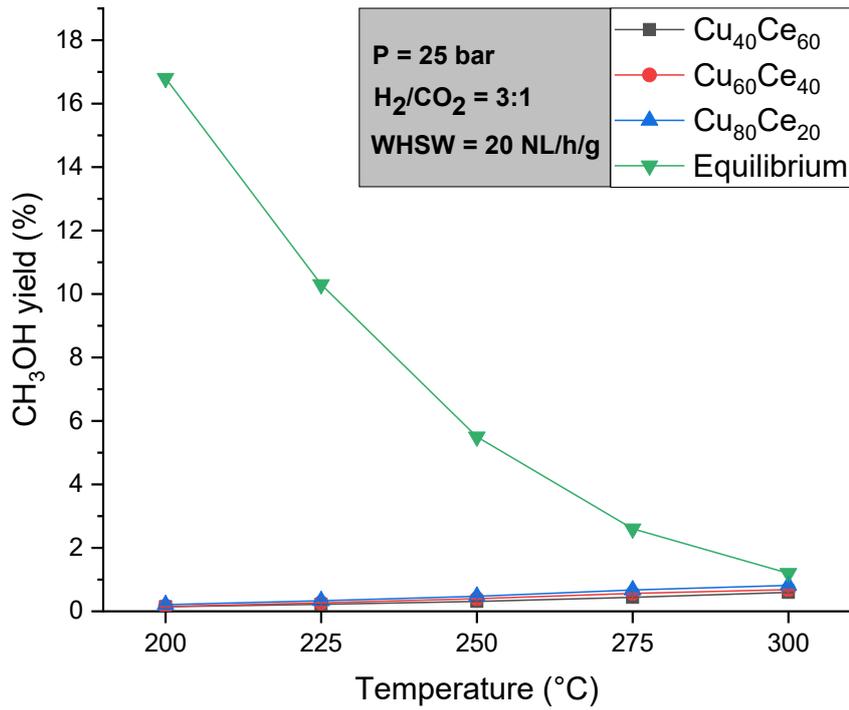


Figura 4.60. Risultati dei test di attività dei catalizzatori OX: resa a metanolo, confronto con equilibrio.

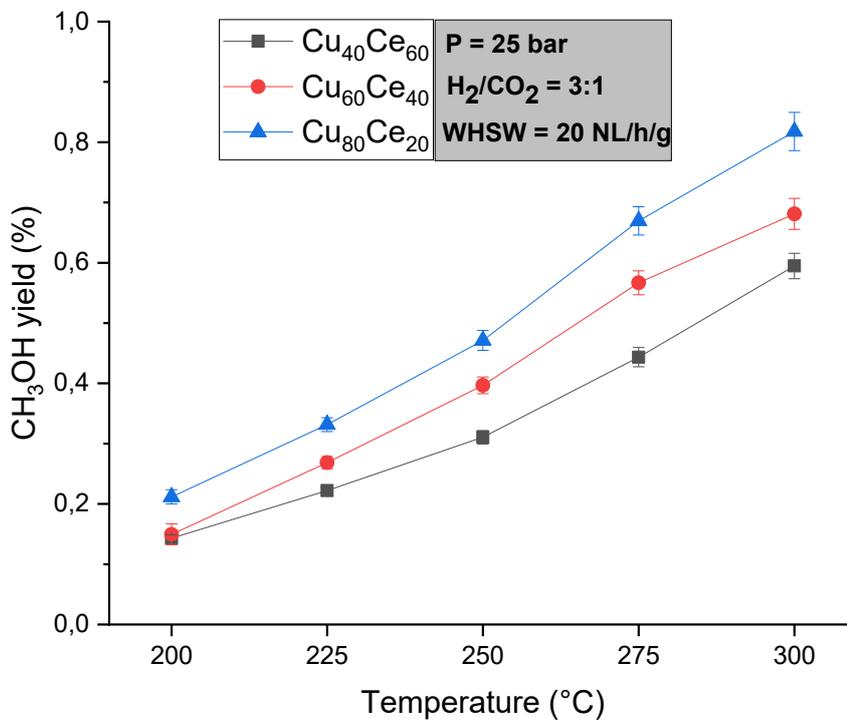


Figura 4.61. Risultati dei test di attività dei catalizzatori OX: resa a metanolo, confronto tra i campioni.

5. Conclusioni

La Figura 5.1 presenta l'andamento della selettività a metanolo in funzione della conversione relativa di CO_2 per i sistemi Cu-Ce al variare della composizione e della tecnica di sintesi. Appare evidente che i catalizzatori WI hanno prestazioni sensibilmente inferiori rispetto ai catalizzatori SCS e OX. A parità di conversione, infatti, essi non solo realizzano una selettività inferiore rispetto agli altri, dando quindi una resa a metanolo più bassa, ma richiedono temperature di reazione fino a 50°C più elevate per ottenere gli stessi valori di conversione. In altri termini, i catalizzatori ottenuti per impregnazione sono in assoluto quelli con la minore attività. Pur avendo aree superficiali specifiche intermedie tra i campioni SCS e i campioni OX, essi convertono molto meno (Figura 5.2). Questo può essere spiegato se si considera che i cristalliti di Cu sono più grossolani nei campioni WI che non nei campioni SCS e OX. Come si può osservare dai grafici di Figura 5.3, i quali mostrano un trend decrescente dell'attività dei catalizzatori, espressa come conversione relativa di CO_2 a 250°C , in funzione della dimensione media dei cristalliti di Cu, tra di essi intercorre infatti ben un ordine di grandezza di differenza, e ciò dovrebbe risultare in un'area attiva in realtà molto inferiore (valutazione non effettuata in questa sede). Si nota inoltre che la correlazione di tipo lineare è sempre meno forte al crescere della frazione atomica di Cu. In aggiunta, poiché i cristalliti di Cu hanno dimensioni molto maggiori e complessivamente essi risultano solo depositati sulla superficie della ceria, le zone di reale contatto tra le due fasi risultano molto limitate; al contrario, dato che le tecniche SCS e OX producono cristalliti decisamente più piccoli, le zone di interfaccia aumentano, creando perciò un contatto più intimo tra le fasi ed un più marcato effetto sinergico che si traduce in una migliorata resa a metanolo (Figura 5.4) [67].

Tra i campioni SCS e i campioni OX, quelli con composizione $\text{Cu}_{40}\text{Ce}_{60}$ presentano la resa a metanolo più bassa. Questo si può constatare in Figura 5.1, osservando che le aree dei rettangoli il cui vertice alto destro è dato dai valori di conversione e selettività relativi ai suddetti campioni è inferiore rispetto a quella dei campioni $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ e $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$. La differenza di prestazioni tra questi ultimi campioni è molto meno marcata, specialmente per i campioni SCS, mentre va riconosciuta una lieve superiorità del campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ OX rispetto al $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ OX. I triangolini rossi ($\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ OX), infatti, si collocano sempre in alto a destra rispetto ai tondini ($\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ OX), a parità di temperatura.

Infine, nell'istogramma di Figura 5.5 si mettono a confronto le *performance* di un catalizzatore commerciale per la sintesi di metanolo (CZA) con i migliori catalizzatori Cu-Ce sintetizzati nel presente lavoro di tesi ($\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ e $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$, SCS e OX). Come si osserva, a meno di non operare a 300°C , dove le prestazioni di tutti i catalizzatori sono all'incirca livellate dall'equilibrio termodinamico, a tutte le altre temperature la resa a metanolo dei sistemi a base di Cu e CeO_2 è ben lontana da quella del sistema a base di Cu, ZnO e Al_2O_3 . Ci sono almeno due ordini di ragioni possibili per spiegare tale differenza: (a) il catalizzatore CZA ha un'area BET molto più grande ($\approx 60 \text{ m}^2/\text{g}$), (b) l'effetto promotore dell'ossido di zinco nella sintesi del metanolo [9, 25, 67] è di gran lunga superiore rispetto a quello dato dalla ceria.

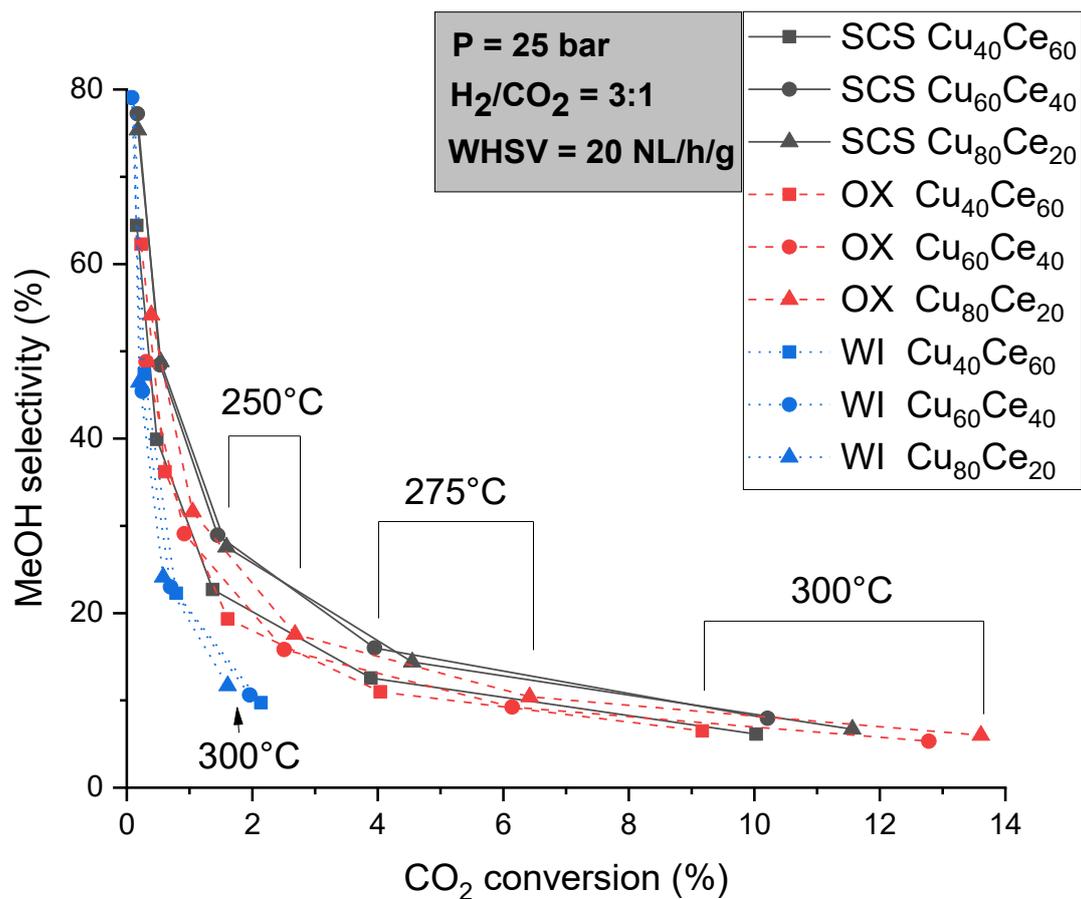


Figura 5.1. Andamento della selettività a metanolo in funzione della conversione relativa di CO₂ per i campioni Cu₄₀Ce₆₀, Cu₆₀Ce₄₀ e Cu₈₀Ce₂₀, al variare della tecnica di sintesi (WI, SCS, OX).

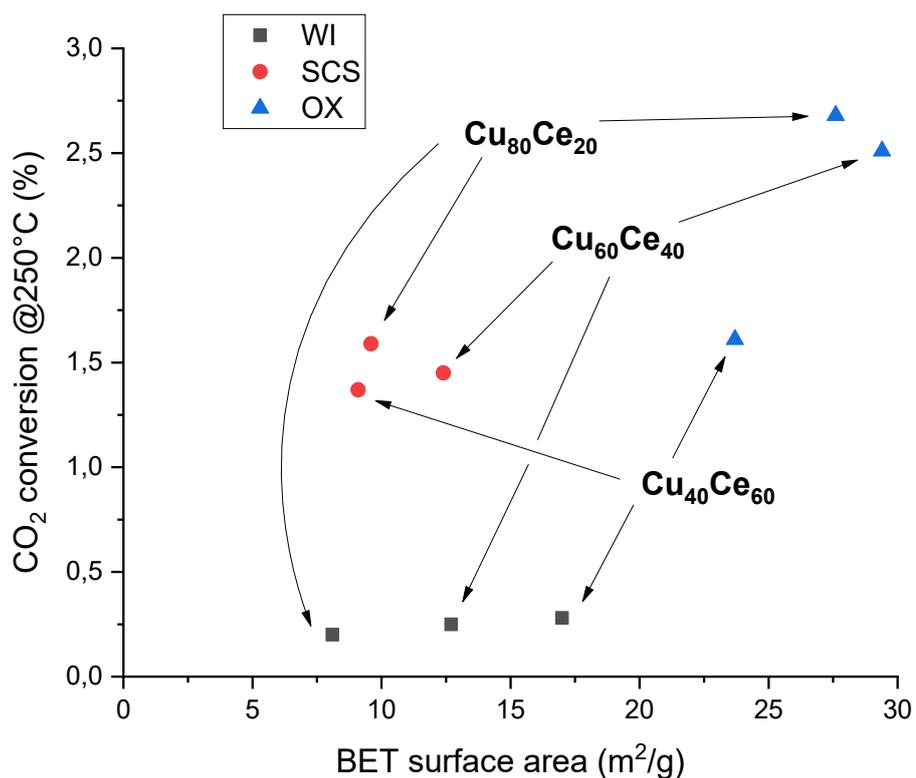


Figura 5.2. Variazione della conversione di CO₂ in funzione dell'area BET dei campioni Cu₄₀Ce₆₀, Cu₆₀Ce₄₀ e Cu₈₀Ce₂₀, al variare della tecnica di sintesi (WI, SCS, OX).

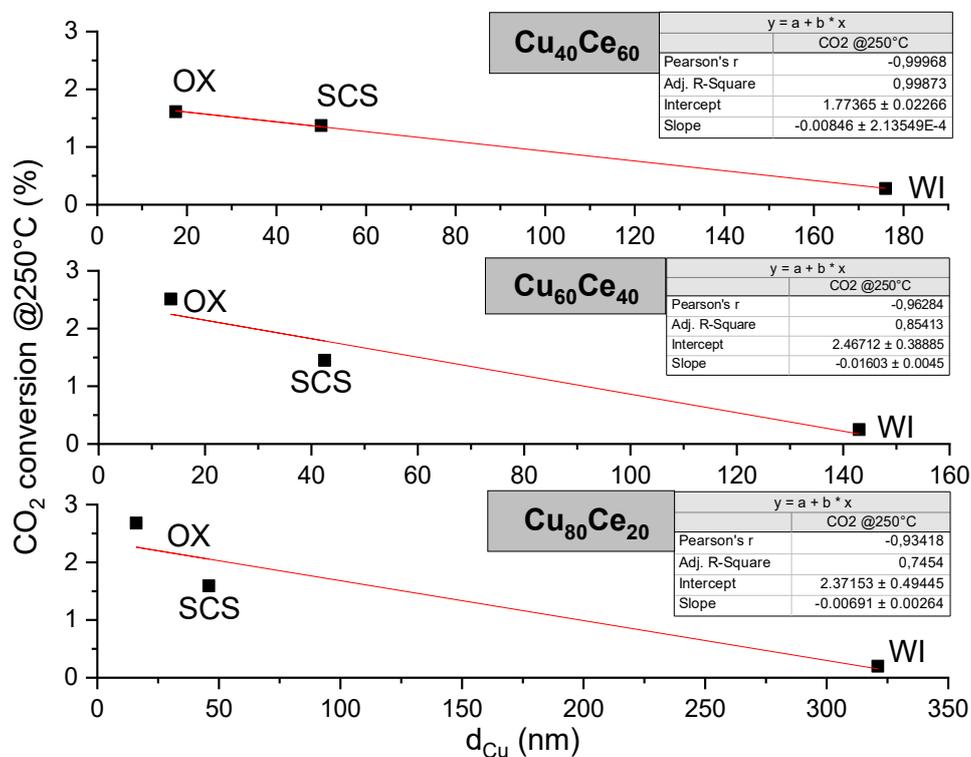


Figura 5.3. Correlazione tra conversione di CO₂ e diametro dei cristalliti di Cu nei campioni Cu₄₀Ce₆₀, Cu₆₀Ce₄₀ e Cu₈₀Ce₂₀ al variare della tecnica di sintesi (WI, SCS, OX).

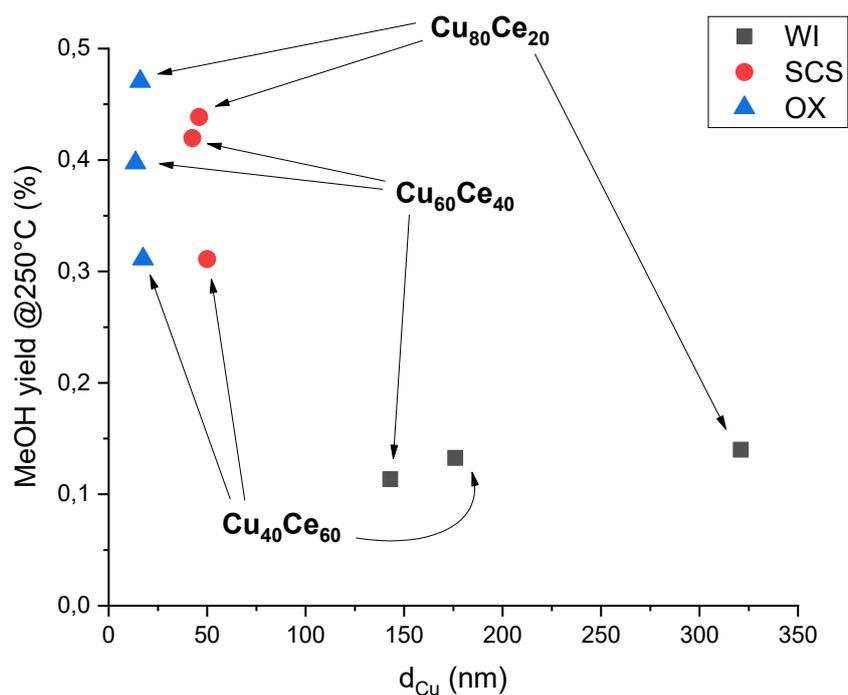


Figura 5.4. Sinergia tra i cristalliti di Cu e di CeO₂: resa di metanolo a 250°C in funzione dei cristalliti di Cu, al variare della tecnica di sintesi (WI, SCS, OX).

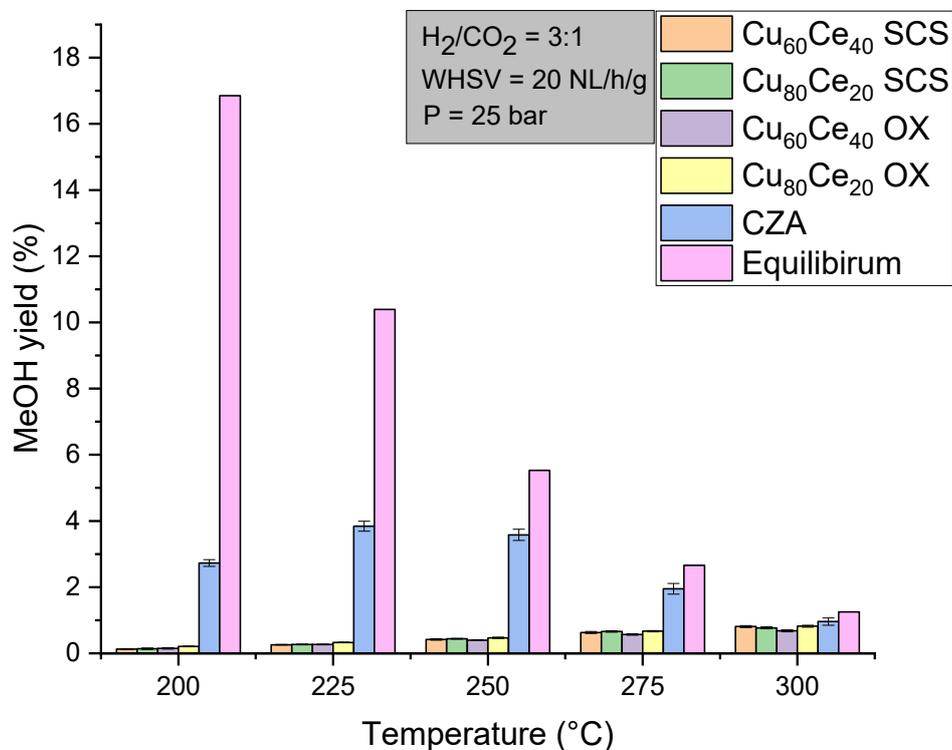


Figura 5.5. Confronto finale tra le prestazioni dei migliori catalizzatori Cu-Ce (Cu₆₀Ce₄₀ e Cu₈₀Ce₂₀, SCS e OX) ed il catalizzatore commerciale di tipo CZA, con riferimento al valore di equilibrio termodinamico di resa di metanolo.

6. Riferimenti bibliografici

- [1] “Causes of climate change”, in ec.europa.eu, https://ec.europa.eu/clima/change/causes_en, ultimo accesso 22/10/2020, ore 18:18.
- [2] “Global climate in the context as the world approaches 1°C above pre-industrial for the first time”, in metoffice.gov.uk, <https://www.metoffice.gov.uk/research/news/2015/global-average-temperature-2015>, ultimo accesso 22/10/2020, ore 19:20.
- [3] M. Grammenos and A. Pasini, *Effetto serra, effetto guerra. Il clima impazzito, le ondate migratorie, i conflitti. Il riscaldamento globale, i ricchi, i poveri.*, Milano, Chiarelettere, 2020.
- [4] IPCC, 2018: Summary for Policymakers. In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)]. In Press.
- [5] “Nessun Titolo”, in climatechangeconnection.org, <https://climatechangeconnection.org/emissions/co2-equivalents/>, ultimo accesso 22/10/2020, ore 19:57.
- [6] “Does nuclear power produce no CO₂?”, D. Kimble, 11 maggio 2006, in resilience.org, <https://www.resilience.org/stories/2006-05-11/does-nuclear-power-produce-no-co2/>, ultimo accesso 02/11/20, ore 10:23.
- [7] Olivier J.G.J. and Peters J.A.H.W. (2019), Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions: 2019 report. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, The Hague.
- [8] “World Energy Outlook 2019 – Part of World Energy Outlook – Flagship report – November 2019”, in iea.org, <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>, ultimo accesso 22/10/20, ore 20:24.
- [9] E. Catizzone, *et al.*, “CO₂ Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives”, *Molecules*, 2018.
- [10] “Eni’s methanol economy – Eni signs agreements for application of innovative technologies to synthesize methanol from renewable sources and reduce emissions.”, L. Formisani, 9 marzo 2020, in eni.com, <https://www.eni.com/en-IT/circular-economy/eni-methanol-economy.html>, ultimo accesso 22/10/20, ore 20:31.
- [11] “Estimating The Carbon Footprint Of Hydrogen Production”, R. Rapier, 6 giugno 2020, in forbes.com, <https://www.forbes.com/sites/rrapier/2020/06/06/estimating-the-carbon-footprint-of-hydrogen-production/#3437dfce24bd>, ultimo accesso 22/10/2020, ore 20:37.
- [12] IRENA (2018), Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [13] “The Future of Hydrogen – Seizing today’s opportunities”, giugno 2019, in iea.org, <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>, ultimo accesso 24/10/20, ore 09:48.
- [14] “6 Ways to Remove Carbon Pollution from the Sky”, J. Mulligan, *et al.*, 9 giugno 2020, in wri.org, <https://www.wri.org/blog/2020/06/6-ways-remove-carbon-pollution-sky>, ultimo accesso 22/10/2020, ore 21:12.
- [15] “Methanol”, The Editors of Encyclopaedia Britannica, 25 aprile 2019, in britannica.com, <https://www.britannica.com/science/methanol>, ultimo accesso 04/11/20, ore 09:40.
- [16] “Safety Data Sheet”, The Science Company, 27 febbraio 2015, https://www.sciencecompany.com/msds/Methyl_Alcohol_SDS.pdf, ultimo accesso 04/11/20, ore 10:19.
- [17] “About dangerous substances”, Health and Safety Executive (HSE), in hse.gov.uk, <https://www.hse.gov.uk/fireandexplosion/about.htm>, ultimo accesso 04/11/20, ore 10:23.
- [18] “A Methanol Economy”, A. Noll, 6 dicembre 2015, in large.stanford.edu, <http://large.stanford.edu/courses/2015/ph240/noll2/>, ultimo accesso 04/11/20, ore 12:45.
- [19] C. Wang, *et al.*, “Methanol as an octane booster for gasoline fuels”, *Fuel*, 2019.
- [20] A. Basile and F. Dalena, *Methanol. Science and Engineering*, Elsevier, 2017.

- [21] P. Gao, *et al.*, “Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol”, *Applied Catalysis A: General*, 2013.
- [22] “Synfuel Cycle Efficiency”, D. Sleiter, 24 ottobre 2010, in large.stanford.edu, <http://large.stanford.edu/courses/2010/ph240/sleiter1/>, ultimo accesso 23/10/20, ore 19:56.
- [23] “Utilizzo della CO₂ per produzione di combustibili”, V. Barbarossa, R. Viscardi, settembre 2015, in [enea.it](http://www.enea.it), https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/combustibili-fossili-ccs/2014/rds-par2014-251.pdf, ultimo accesso 23/10/20, ore 20:02.
- [24] C. Huang, *et al.*, “Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: Study of Synergistic Effect on Adsorption Properties of CO₂ and H₂ in CuO/ZnO/ZrO₂ System”, *Catalysts*, 2015.
- [25] W. Wang, *et al.*, “Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide”, *Chem. Soc. Rev.*, 2011.
- [26] J. J. Moore and H. J. Feng, “Combustion synthesis of advanced materials: part I. Reaction parameters”, *Progress in Materials Science*, 1995.
- [27] S. L. González-Cortés and F. E. Imbert, “Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS)”, *Applied Catalysis A: General*, 2013.
- [28] N. M. Deraz, “The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods.”, *J. Ind. Environ. Chem.*, 2018.
- [29] C. Perego and P. Villa, “Catalyst preparation methods”, *Catalysis Today*, 1997.
- [30] I. F. Cruz, C. Freire, J. P. Araújo, C. Pereira and A. M. Pereira, (2018), *Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future*, A. A. El-Gendy, J. M. Barandiarán and R. L. Hadimani, *Magnetic Nanostructured Materials. From Lab to Fab.*, (pp. 59-116), Elsevier.
- [31] J. Haber, *et al.*, “Manual of methods and procedures for catalyst characterization”, *Pure & Appl. Chem.*, 1995.
- [32] D. Jingfa, *et al.*, “A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂ + H₂: comparison of various preparation methods”, *Applied Catalysis A: General*, 1996.
- [33] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *Journal of the American Chemical Society*, 1938.
- [34] M.B. Yahia, *et al.*, “Models for Type VI Adsorption Isotherms from a Statistical Mechanical Formulation”, *Adsorption Science & Technology*, 2013.
- [35] K.S.W. Sing, *et al.*, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.”, *Pure Appl. Chem.*, 1985.
- [36] M. Hartmann, *et al.*, “Mechanical Stability of Mesoporous Molecular Sieve MCM-48 Studied by Adsorption of Benzene, n-Heptane, and Cyclohexane”, *J. Phys. Chem. B*, 1999.
- [37] “Pore analysis by adsorption”, in [che.ncku.edu.tw](http://www.che.ncku.edu.tw), <http://www.che.ncku.edu.tw/FacultyWeb/TengH/downloads/Porous%20Materials/chapter4.8.pdf>, ultimo accesso 24/10/20, ore 19:20.
- [38] C. Zhao, *et al.*, “Sulfur-Infiltrated Porous Carbon Microspheres with Controllable Multi-Modal Pore Size Distribution for High Energy Lithium-Sulfur Batteries”, *Nanoscale*, 2013.
- [39] F. Battaglia, *Capire le molecole. Chimica generale per fisici e ingegneri.*, Wolters Kluwer, Londra, 2019.
- [40] “Krystallografi”, C. Birkelind, in fysikleksikon.nbi.ku.dk, <https://fysikleksikon.nbi.ku.dk/k/krystallografi/>, ultimo accesso 24/10/20, ore 19:37.
- [41] A.A. Bunaciu, *et al.*, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications”, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2015.
- [42] “X-ray Powder Diffraction (XRD)”, B.L. Dutrow and C. M. Clark, in serc.carleton.edu, https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html, ultimo accesso 24/10/20, ore 20:52.
- [43] K. Pal, “Spectroscopic and dielectric properties of nano rods doped liquid crystalline optical materials”, Kalyani, 2013, pp.65-66.
- [44] M. A. Reiche, *et al.*, “Characterization by temperature programmed reduction”, *Catalysis Today*, 2000.
- [45] S. Bhatia, *et al.*, “Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems”, *Catalysis Today*, 1990.

- [46] Rakic V., Damjanovic L. (2013) Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods. In: Auroux A. (eds) *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*. Springer Series in Materials Science, vol 154. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [47] J.A. Rodriguez, *et al.*, “Hydrogenation of CO₂ to Methanol: Importance of Metal-Oxide and Metal-Carbide Interfaces in the Activation of CO₂”, *ACS Catal.*, 2015.
- [48] “Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS) Information”, <https://www.thermofisher.com/it/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms-information.html> , ultimo accesso 25/10/20, ore 09:17.
- [49] “ICP-MS Sample Preparation”, <https://www.thermofisher.com/it/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms-information/icp-ms-sample-preparation.html>, ultimo accesso 25/10/2020, ore 09:22.
- [50] “ICP-MS”, <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-ms/> , ultimo accesso 25/10/20, ore 09:29.
- [51] F. Lemont and A. Barbier, “Kinetics and mechanism of the reduction-dissolution of cerium oxide catalyzed by fluoride ions in hydrochloric acid solution”, *Hydrometallurgy*, 2019.
- [52] X. Beaudoux *et al.*, “Vitamin C Boosts Ceria-Based Catalyst Recycling”, *Green Chemistry*, 2016.
- [53] D. Barone, “Sintesi e studio di catalizzatori per l'idrogenazione della CO₂ per la sintesi di DME”, Torino, 2019, p. 51.
- [54] M. Zabilskiy, *et al.*, “Small CuO clusters on CeO₂ nanospheres as active species for catalytic N₂O decomposition”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015.
- [55] A. Tschöpe, *et al.*, “Redox Properties of Nanocrystalline Cu-doped Cerium Oxide Studied by Isothermal Gravimetric Analysis and X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999.
- [56] T. Caputo, *et al.*, “On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases”, *Applied Catalysis A: General*, 2008.
- [57] X. Guo, *et al.*, “Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol”, *Catalysis Communications*, 2009.
- [58] Y.K. Zhao *et al.*, “Thermally Induced Deactivation and the Corresponding Strategies for Improving Durability in Automotive Three-Way Catalysts”, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2016.
- [59] Z. Liu *et al.*, “CuO-CeO₂ mixed oxide catalyst for the catalytic decomposition of N₂O in the presence of oxygen”, *Catalysis Today*, 2017.
- [60] M. Piumetti *et al.*, “Cerium-copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: From powder catalysts to structured reactors”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017.
- [61] C. R. Hubbard and R. L. Snyder, “RIR – Measurement and Use in Quantitative XRD”, *Powder Diffraction*, 1988.
- [62] M. Piumetti, *et al.*, “Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: investigation on the surface sensitivity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014.
- [63] G. Avgouropoulos and T. Ioannides, “Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method”, *Applied Catalysis A: General*, 2003.
- [64] J. Y. Kim, *et al.*, “Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides”, *Journal of the American Chemical Society*, 2003.
- [65] W. Wang, *et al.*, “CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/CeO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts: Tuning methanol selectivity via metal-support interaction”, *Journal of Energy Chemistry*, 2019.
- [66] P. Gao, *et al.*, “Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol”, *Journal of catalysis*, 2013.
- [67] J. Graciani *et al.*, “Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂”, *Science*, 2014.

7. Ringraziamenti

A conclusione del presente progetto di tesi, vorrei ringraziare i miei due relatori, i professori Raffaele Pirone e Samir Bensaid, i quali, grazie alla loro umanità e alla loro *expertise*, mi hanno coadiuvato nella realizzazione di questa ardua impresa, che tanto mi ha trasmesso dal punto di vista tecnico, consentendomi di fare esperienza di quanto sfidante e tutt'altro che scontato sia un lavoro di natura sperimentale. Un caloroso grazie va al dottorando Fabio Salomone, che con estreme pazienza, serietà e competenza, mi ha accompagnato settimana per settimana lungo il tragitto, insegnandomi l'arte di operare con metodo, acume e spirito organizzativo. Grazie ai miei genitori, che in ogni circostanza, in modo particolare le più difficili, non mi hanno fatto mancare affetto, supporto materiale ed emotivo, ascolto e consiglio. Ringrazio ovviamente anche me stesso, senza l'aiuto del quale nulla di tutto ciò sarebbe stato possibile! Ma, al di là delle facili ironie, il grazie più grande va a Dio, al quale devo tutto: ciò che sono, ciò che spero, la gioia della Vita!