



**Politecnico
di Torino**

POLITECNICO DI TORINO

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

A.a. 2020/2021

Sessione di Laurea: Ottobre 2021

Sviluppo innovativo di catalizzatori strutturati per l'idrogenazione diretta della CO₂ a metanolo mediante stampa 3D

Relatore

prof. Raffaele Pirone

Tutor

dott. Giuseppe Bonura

Candidato

Gaetana Triscari

INDICE

<i>PREFAZIONE</i>	VIII
PARTE GENERALE	1
1. IDROGENAZIONE DELLA CO₂: ASPETTI TEORICI E TECNOLOGICI	1
1.1. Il problema della CO₂	1
1.2. Conversione catalitica della CO₂ e sostenibilità del processo	4
1.3. Metodi di sintesi del metanolo	7
<i>1.3.1. Metanolo</i>	7
<i>1.3.2. Metanolo da gas naturale</i>	7
<i>1.3.3. Metanolo da carbone e biomasse</i>	9
<i>1.3.4. Metanolo da conversione catalitica della CO₂</i>	11
2. IDROGENAZIONE CATALITICA DELLA CO₂ A METANOLO: STATO DELL'ARTE	13
2.1. Catalizzatori per la sintesi del metanolo	13
<i>2.1.1 Catalizzatori a base Rame</i>	14
<i>2.1.2 Catalizzatori a base Palladio</i>	19
<i>2.1.3 Catalizzatori a base Indio</i>	21
<i>2.1.4 Catalizzatori bimetallici</i>	23
2.2. Metodi convenzionali per la preparazione di catalizzatori di sintesi del metanolo	25
<i>2.2.1 Metodo di coprecipitazione</i>	25
<i>2.2.2 Metodo di complessazione con acido citrico</i>	26
<i>2.2.3 Metodo di impregnazione a umido</i>	26
<i>2.2.4 Metodo di deposizione-precipitazione</i>	27
2.3. La stampa 3D quale strumento innovativo per la sintesi di materiali	28

PARTE SPERIMENTALE	30
3. METODOLOGIE SPERIMENTALI E SISTEMI CATALITICI	30
3.1. Modellazione per lo studio della termodinamica del processo	30
REAZIONI CHIMICHE	30
3.2. Preparazione dei sistemi catalitici ibridi	31
3.2.1 <i>Preparazione del catalizzatore mediante gel oxalate coprecipitation</i>	31
3.2.2. <i>Preparazione del catalizzatore mediante stampa 3D</i>	33
3.3. Caratterizzazione chimico-fisica dei sistemi catalitici investigati	34
3.3.1. <i>Misure di Area Superficiale Totale (BET) e porosimetria</i>	34
3.3.2. <i>Diffrazione di raggi X (XRD)</i>	37
3.3.3. <i>Misure di riducibilità a temperatura programmata (TPR)</i>	39
3.3.4. <i>Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)</i>	41
3.4. Prove di durata e attività	43
3.4.1 <i>Condizioni operative</i>	43
3.4.2 <i>Configurazione reattoristica</i>	43
3.4.3 <i>Attività sperimentale</i>	45
3.4.4 <i>Analisi dei dati</i>	46
4. RISULTATI E DISCUSSIONE	48
4.1. Vincoli termodinamici e condizioni consigliate per la sintesi del metanolo ..	48
4.2. Proprietà strutturali e superficiali dei sistemi catalitici preparati	54
4.2.1 <i>Area superficiale specifica e porosimetria</i>	54
4.2.2 <i>XRD</i>	55
4.2.3 <i>TEM</i>	56
4.2.4 <i>H₂-TPR</i>	57
4.3 Risultati del testing catalitico	59
4.4. Stabilità catalitica	63

5. CONCLUSIONI.....	66
BIBLIOGRAFIA.....	69
RINGRAZIAMENTI.....	76

INDICE FIGURE

- Fig. 1.1.** Emissione di gas serra per settore (2018).
- Fig. 1.2.** Schema concettuale relativo al riciclo e utilizzo della CO₂.
- Fig. 1.3.** Schema illustrativo semplificato sui metodi di produzione di metanolo da biomasse.
- Fig. 2.1.** Illustrazione schematica della procedura di stampa 3D. Immagine tratta e modificata da [59].
- Fig. 3.1.** Apparato sperimentale utilizzato per la preparazione di sistemi catalitici coprecipitati.
- Fig. 3.2.** Metodo di coprecipitazione per acido ossalico in soluzione di etanolo (*gel-oxalate coprecipitation*).
- Fig. 3.3.** Catalizzatore convenzionale pre (a) e post (b) calcinazione
- Fig. 3.4.** Rappresentazione della tecnica di micro-estrusione 3D
- Fig. 3.5.** Foto del sistema catalitico 3D preparato mediante micro-estrusione.
- Fig. 3.6.** Rappresentazione dei modelli di isoterme di fisisorbimento di gas.
- Fig. 3.7.** Diffrazione dei raggi X da centri di diffrazione disposti in maniera ordinata su un reticolo cristallino: rappresentazione grafica della legge di Bragg
- Fig. 3.8.** Rappresentazione schematica di un diffrattometro a raggi X.
- Fig. 3.9.** Rappresentazione schematica di un impianto per analisi TPR.
- Fig. 3.10.** Rappresentazione schematica di un microscopio a trasmissione di elettroni
- Fig. 3.11.** Rappresentazione schematica del reattore impiegato per le prove di stabilità e durata.
- Fig. 3.12.** Impianto sperimentale per la reazione di idrogenazione diretta di CO₂ a MeOH.
- Fig. 4.1.** Conversione della CO₂ all'equilibrio al variare della temperatura in 3 diversi casi: decorso della sola reazione di formazione del metanolo MS (verde), decorso della sola reazione di reverse water gas shift RWGS (giallo), decorso di entrambe le reazioni competitive MS+RWGS (blu).

- Fig. 4.2.** Resa a metanolo all'equilibrio al variare della temperatura, in due diversi casi: decorso della sola reazione di formazione del metanolo MS (curva verde) e decorso di entrambe le reazioni competitive MS+RWGS (curva blu).
- Fig. 4.3.** Selettività a metanolo all'equilibrio al variare della temperatura, in presenza delle due reazioni competitive MS+RWGS.
- Fig. 4.4.** Resa a monossido di carbonio all'equilibrio in funzione della temperatura in due diversi casi: decorso della sola reazione di RWGS (blu) e decorso delle reazioni competitive di formazione di metanolo e RWGS (verde).
- Fig. 4.5.** Conversione della CO₂ all'equilibrio al variare della pressione nei tre diversi casi: decorso della sola reazione di formazione del metanolo MS (blu), decorso della sola reazione di reverse water gas shift RWGS (giallo), decorso di entrambe le reazioni competitive MS+RWGS (verde).
- Fig. 4.6.** Conversione della CO₂ all'equilibrio in funzione della variazione della pressione e della temperatura, nel decorso delle due reazioni competitive MS+RWGS.
- Fig. 4.7.** Resa a metanolo all'equilibrio in funzione della variazione di pressione e temperatura, nel decorso delle due reazioni competitive MS+RWGS.
- Fig. 4.8.** Resa a monossido di carbonio all'equilibrio in funzione della variazione di pressione e temperatura, nel decorso delle due reazioni competitive MS+RWGS.
- Fig. 4.9.** XRD dei campioni CuZnZr: a) coprecipitato; b) stampato.
- Fig. 4.10.** Immagini TEM dei catalizzatori CuZnZr preparati per coprecipitazione convenzionale (A) e stampa 3D (B).
- Fig. 4.11.** Profili H₂-TPR: a) CuZnZr_cp; b) CuZnZr-3D.
- Fig. 4.12.** Confronto tra catalizzatore convenzionale (curva verde) e catalizzatore 3D (curva blu): conversione della CO₂ in funzione della temperatura (P_R , 30 bar; GHSV: 8,800 NL/kg_{cat}/h; CO₂/H₂/N₂, 3/9/1 v/v).
- Fig. 4.13.** Confronto tra catalizzatore convenzionale (a sinistra) e catalizzatore 3D (a destra): selettività a metanolo in funzione della temperatura (P_R , 30 bar; GHSV: 8,800 NL/kg_{cat}/h; CO₂/H₂/N₂, 3/9/1 v/v).

- Fig. 4.14.** Confronto tra catalizzatore convenzionale (curva verde) e catalizzatore 3D (curva blu): resa a metanolo in funzione della temperatura (P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; $CO_2/H_2/N_2$, 3/9/1 v/v).
- Fig. 4.15.** Confronto tra catalizzatore convenzionale (curva verde) e catalizzatore 3D (curva blu): STY dei catalizzatori testati in funzione della temperatura (P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; $CO_2/H_2/N_2$, 3/9/1 v/v).
- Fig. 4.16.** Confronto tra catalizzatore convenzionale (curva verde) e catalizzatore 3D (curva blu): velocità di reazione normalizzata rispetto all'area superficiale in funzione della temperatura (P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; $CO_2/H_2/N_2$, 3/9/1 v/v).
- Fig. 4.17.** Test di durata con il catalizzatore CuZnZr convenzionale (T_R 260°C, P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; $CO_2/H_2/N_2$, 3/9/1 v/v).
- Fig. 4.18.** Test di durata con il catalizzatore CuZnZr-3D (T_R 260°C, P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; $CO_2/H_2/N_2$, 3/9/1 v/v).

INDICE TABELLE

- Tab. 1.1.** Problemi riscontrati nell'era contemporanea e relative soluzioni raggiungibili col processo di idrogenazione della CO₂.
- Tab. 2.1.** Effetto del promotore Zr sul catalizzatore Cu-Zn-Al.
- Tab. 2.2.** Sommario dei catalizzatori a base rame, con rispettivi metodi di sintesi, condizioni operative, conversione CO₂ e selettività ottenute presenti in letteratura. CP sta per coprecipitazione, WI per impregnazione a umido.
- Tab. 2.3.** Sommario dei catalizzatori a base palladio, con rispettivi metodi di sintesi, condizioni operative, conversione CO₂ e selettività ottenute presenti in letteratura. DP sta per deposizione-precipitazione, WI per impregnazione a umido, I per impregnazione.
- Tab. 2.4.** Sommario dei catalizzatori a base indio, con rispettivi metodi di sintesi, condizioni operative, conversione CO₂ e selettività ottenute presenti in letteratura. WI per impregnazione a umido.
- Tab. 3.1.** Principali reazioni chimiche coinvolte nella sintesi del metanolo.
- Tab. 4.1.** Proprietà di "tessitura" dei campioni CuZnZr "pre-ridotti" a 300 °C in H₂.
- Tab. 4.2.** Dati quantitativi delle misure TPR.
- Tab. 4.3.** Risultati dei test catalitici sulla reazione di idrogenazione della CO₂ (P_R : 3.0 MPa; tempo di reazione: 1 h; $GHSV$: 8,800 NL/Kg_{cat}/h; CO₂/H₂/N₂: 3/9/1 v/v).

PREFAZIONE

Il lavoro sperimentale di questa Tesi Magistrale per il conseguimento della Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili è stato svolto presso il CNR-ITAE “Nicola Giordano” di Messina, in un primo periodo secondo la modalità a distanza in considerazione dell'emergenza sanitaria globale e di tutte le difficoltà legate agli spostamenti e all'accesso ai laboratori di ricerca. La finalità dell'attività di ricerca è stata quella di sviluppare sistemi catalitici e metodi sperimentali adeguati per produrre biocombustibili utilizzando come materia prima l'anidride carbonica. E' noto, infatti, che l'anidride carbonica rappresenta l'ultimo prodotto di ossidazione generato in ogni processo di combustione e la sua trasformazione in un combustibile a più alto valore aggiunto rappresenta una tematica di ricerca di grande interesse, da un punto di vista energetico, economico ed ambientale.

In particolare, nell'ambito delle tecnologie innovative per il riciclo e l'utilizzazione dell'anidride carbonica (CO₂), è stato effettuato un confronto di efficienza catalitica nel processo di idrogenazione a metanolo (MeOH) di un sistema multi-metallico a base di Cu preparato mediante metodologia di coprecipitazione convenzionale e mediante micro-estrusione attraverso stampa 3D. Lo sviluppo di metodi di preparazione innovativi è stato suggerito dalla necessità di ottenere materiali con proprietà finali corrispondenti al progetto iniziale, con una distribuzione di siti attivi omogenea e pre-ordinata, idonea a favorire il trasferimento di massa degli intermedi di reazione, massimizzando la produttività del processo catalitico. In parallelo ad un rigoroso lavoro di caratterizzazione chimico-fisica, le misure di attività sperimentale sono state effettuate su scala di laboratorio in un reattore a letto fisso, alimentando CO₂ e H₂ in fase gas con un rapporto volumetrico 1:3.

Il lavoro di Tesi è stato suddiviso in due macrosezioni: una Parte Generale e una Parte Sperimentale. La Parte Generale consta di due capitoli: il Capitolo 1 è introduttivo e definisce il problema della CO₂ e dei suoi possibili utilizzi come reagente per produrre una serie di prodotti chimici, tra cui il metanolo; nel Capitolo 2 viene approfondito lo stato dell'arte sui sistemi catalitici finora studiati per la reazione di interesse.

La Parte Sperimentale è costituita da tre capitoli: nel Capitolo 3 viene descritta la metodologia seguita nelle fasi di sintesi, caratterizzazione chimico-fisica e di analisi dell'attività e della durata dei catalizzatori; nel Capitolo 4 vengono illustrati e discussi i principali risultati ottenuti nel corso dell'attività di laboratorio; il Capitolo 5, infine, riporta le conclusioni del lavoro svolto e le prospettive suggerite per eventuali sviluppi futuri.

PARTE GENERALE

1. IDROGENAZIONE DELLA CO₂: ASPETTI TEORICI E TECNOLOGICI

Questo capitolo introduttivo si suddivide in tre paragrafi: nel primo (1.1) si descrivono le problematiche ambientali legate all'anidride carbonica, nel secondo (1.2) si evidenzia la possibilità di convertirla in svariati prodotti e si valuta la sostenibilità del processo, nel terzo (1.3) l'attenzione viene focalizzata sul prodotto di interesse della tesi, il metanolo e i relativi metodi di sintesi adottati.

1.1. Il problema della CO₂

È ormai risaputo che il nostro pianeta ha qualche possibilità di sopravvivere a lungo, se si trovano delle soluzioni alle problematiche causate dall'alterazione dell'equilibrio dell'ecosistema, dovuta all'aumento dei gas serra nell'atmosfera, in seguito all'utilizzo dei combustibili fossili in attività antropiche. Già dalla prima Rivoluzione Industriale, questi ultimi sono stati la principale fonte di energia primaria in diversi settori produttivi, rappresentando contemporaneamente le risorse che hanno consentito l'evolversi del progresso e dell'innovazione fino ai giorni nostri. Da qualche decennio, però, l'aumento e l'accelerazione delle emissioni di gas serra, generati dai processi di combustione hanno portato alla rottura della sincronia tra le attività antropiche e le attività naturali e nello specifico non è stato più rispettato il ciclo del Carbonio, che prevede un equilibrio tra i 'sink' naturali che immagazzinano il Carbonio e le sorgenti che lo emettono [1]. Le emissioni annuali di gas a effetto serra sono attribuite principalmente alle centrali elettriche, ai processi industriali e all'uso dei combustibili per il trasporto, come si può vedere in Fig. 1.1 [2].

I gas serra maggiormente presenti in atmosfera sono: anidride carbonica (CO₂), metano (CH₄) e protossido d'azoto (N₂O), relativamente il 72%, 18% e 9%. Tali gas sono essenziali per la sopravvivenza sul pianeta poiché assorbono le radiazioni IR e le intrappolano in prossimità della superficie terrestre, dando vita al fenomeno dell'effetto serra che permette di raggiungere le temperature ottimali. Tuttavia l'eccessivo aumento della concentrazione di questi gas in atmosfera ha comportato un aumento della temperatura sulla Terra, infatti secondo la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), tra il 1880 e il 1980, la temperatura annuale globale è aumentata in media di 0,07 °C per decennio.

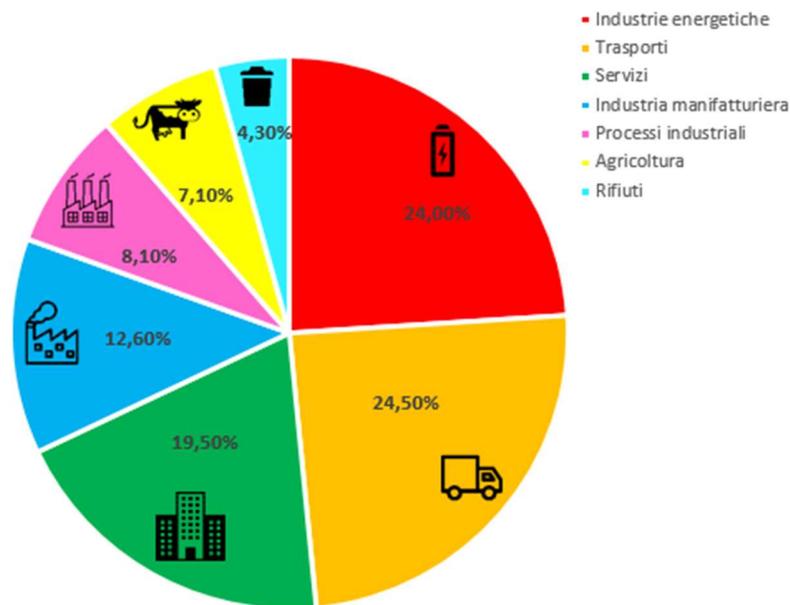


Fig. 1.1 Emissione di gas serra per settore (2018).

Dal 1981, il tasso di aumento è accelerato fino a 0,18 °C per decennio. Ciò ha portato a un aumento complessivo di circa 2 °C della temperatura media globale rispetto all'era preindustriale [3]. Per questo motivo, i gas a effetto serra vengono considerati come i principali responsabili del surriscaldamento globale, da cui deriva lo scioglimento dei ghiacciai, il cambiamento climatico e lo sviluppo di fenomeni atmosferici inconsueti e imprevedibili. Tra questi gas, gli effetti più importanti sono dati dal protossido d'azoto e dal metano, poiché a questi corrisponde un potenziale di riscaldamento globale (GWP) rispettivamente pari a 298 e 25, su una scala temporale di 100 anni. Questi valori indicano che l'emissione di 1 kg di N₂O e di 1 kg di CH₄, hanno un effetto 298 e 25 volte superiore all'emissione di 1 kg di CO₂, per definizione del GWP. Nonostante ciò, è proprio la CO₂ il gas verso cui si presta maggiore attenzione, perché viene emessa in quantità più elevate rispetto agli altri. In questo scenario sono stati posti degli obiettivi per limitare il riscaldamento a 2°C, che prevedono che entro il 2050 le emissioni di CO₂ devono subire un calo di oltre il 70%, da 35 Gt a 9.7 Gt [4]. Per raggiungere questi importanti risultati, la ricerca scientifica si è mossa su due fronti: il primo, denominato CCS, consiste nella cattura e nello stoccaggio della CO₂ emessa da attività antropiche, che è un processo di confinamento geologico dell'anidride carbonica; il secondo invece è molto più desiderato poiché prevede la cattura della CO₂ e il riutilizzo efficace per la produzione di composti a valore aggiunto.

Le tecnologie di cattura e stoccaggio della CO₂ (*Carbon Capture and Storage CCS*) hanno sicuramente assunto un ruolo importante al fine di ridurre le emissioni di gas serra e mitigare il cambiamento climatico. Tuttavia, non sono state ancora dimostrate sull'immensa scala necessaria (decine di miliardi di tonnellate di CO₂ all'anno) e inoltre bisogna assicurarsi che se questa dovesse essere immagazzinata nel sottosuolo rimanga lì e non fuoriesca nel tempo. L'altro aspetto avverso alla CCS è legato al respingimento da parte delle popolazioni locali, che non desiderano avere le strutture necessarie alla cattura e allo stoccaggio della CO₂ vicine alle loro abitazioni [5]. Visto che l'altro grande problema che caratterizza i giorni nostri è la quasi totale dipendenza dai combustibili fossili che conduce inevitabilmente a un consumo totale e irreversibile poiché tali risorse non possono essere rinnovate durante l'arco temporale dell'esistenza dell'uomo, la ricerca, si sta muovendo verso un altro fronte, che è quello del CCUS *Carbon Capture, Utilization and Storage*. Con le tecnologie CCUS, l'anidride carbonica viene considerata la molecola chiave per ridurre il consumo di fossili, garantire l'efficienza energetica dei processi e introdurre le energie rinnovabili nella catena chimica (vedi Fig. 1.2).

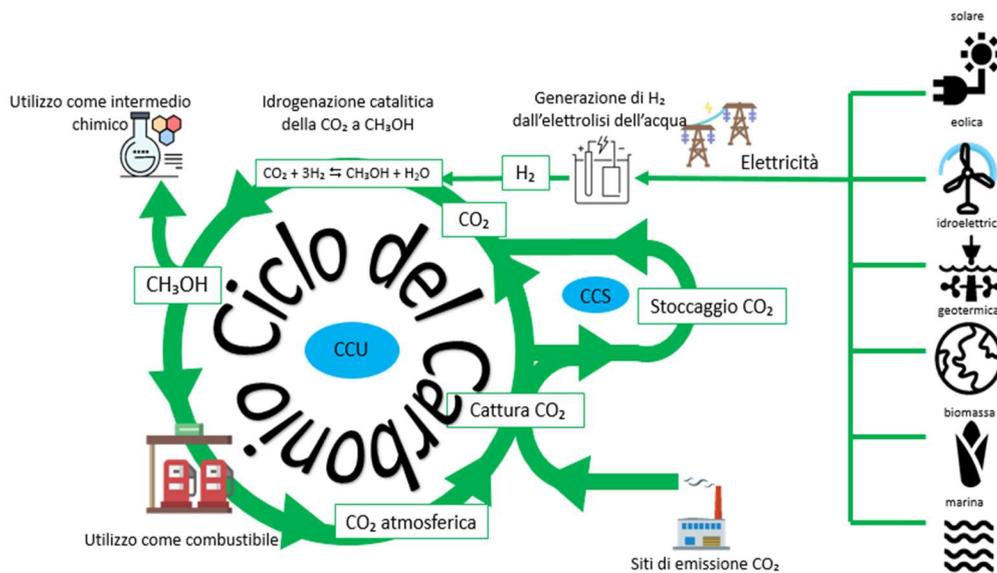


Fig. 1.2. Schema concettuale relativo al riciclo e utilizzo della CO₂.

1.2. Conversione catalitica della CO₂ e sostenibilità del processo

Nell'ottica delle tecnologie CCUS, la CO₂ viene utilizzata come reagente per produrre una varietà di prodotti, quali:

- Metanolo



Il metanolo è un'importante materia prima per l'energia e l'industria chimica; può essere utilizzato sia come vettore energetico, combustibile o in miscela con il diesel, che come precursore di altri prodotti utili in ambito industriale (formaldeide, acido acetico, dimetil tereftalato); inoltre, può essere trasformato in etilene e propilene.

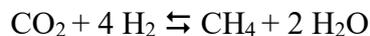
Esso è il prodotto della CO₂ che presenta il rapporto più basso tra costo di produzione e prezzo di vendita, ottime proprietà di combustione e l'industrializzazione del suo processo di produzione è relativamente semplice [6].

Quindi, è facile capire che la domanda di metanolo sta crescendo sempre di più dal momento in cui è stato considerato un potenziale candidato per rimpiazzare il gasolio ottenuto da combustibili fossili e quindi non rinnovabili, con caratteristiche di combustione eccellenti e minimizzazione degli effetti sull'ambiente.

Olah *et al.* [5], nel 2005 hanno proposto un concetto denominato "Methanol economy", alla cui base vi è la possibilità di distribuire direttamente il metanolo liquido nelle infrastrutture già esistenti per il trasporto e la distribuzione di carburante.

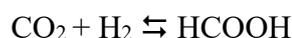
I risultati mostrano che l'idrogenazione catalitica della CO₂ è un'ottima soluzione per abbattere la CO₂ presente in atmosfera: si abbattano 1.2 tonCO₂/tonCH₃OH [7].

- Metano, attraverso la reazione di Sabatier



Anche la produzione di metano cattura interesse poiché può essere direttamente immesso in una rete già esistente o essere distribuito nelle stazioni per il rifornimento delle automobili.

- Acido formico



L'acido formico trova svariate applicazioni nell'ambito della tintoria, industria tessile e pelletteria, nella produzione delle gomme, come intermedio nell'industria chimica e farmaceutica [6].

- Dimetiletere DME



È prodotto dalla deidratazione catalitica del metanolo e può essere usato come combustibile, col vantaggio di essere un combustibile 'pulito' poiché grazie all'elevato contenuto di ossigeno e all'assenza del legame C-C, le emissioni di NO_x , SO_x e di particolato sono ridotte. Può essere inoltre utilizzato come building block per prodotti chimici come l'etilene e il propilene [6].

Per capire i benefici che questi processi potrebbero avere, si evidenziano in Tabella 1.1 i problemi che la scienza si trova ad affrontare e le relative soluzioni che possono essere ottenute con l'idrogenazione della CO_2 .

Tab. 1.1. Problemi riscontrati nell'era contemporanea e relative soluzioni raggiungibili col processo di idrogenazione della CO₂.

X PROBLEMA	✓ SOLUZIONE
Emissioni elevate di gas serra	La CO ₂ che viene idrogenata, viene catturata dall'atmosfera, attraverso meccanismi di assorbimento, adsorbimento o sistemi a membrana. Anche se la CO ₂ viene convertita in combustibili che vengono poi bruciati rilasciandola nuovamente, questa può essere riciclata e viene chiuso efficacemente il ciclo del carbonio.
Esaurimento dei combustibili fossili	L'idrogenazione della CO ₂ e i processi che possono essere derivati conducono all'ottenimento di combustibili e di intermedi chimici rinnovabili.
Stoccaggio dei picchi prodotti da energia rinnovabile	Il prodotto principale delle fonti di energia rinnovabile è l'elettricità, il cui stoccaggio e distribuzione sulle lunghe distanze rimane ancora oggi una sfida. Le due fonti di energia più promettenti sono il sole e il vento, ed entrambi presentano la stessa problematica: sono intermittenti ed altamente fluttuanti. Da questo problema nasce la necessità di livellare queste fluttuazioni nella produzione per salvaguardare la stabilità della rete elettrica; per farlo, è necessario utilizzare dei sistemi di stoccaggio come idro pompaggio, flywheels, accumulo di aria compressa, batterie oppure si può stoccare l'energia elettrica sotto forma di energia chimica, in composti come l'idrogeno che è il composto più facile da ottenere, attraverso l'elettrolisi dell'acqua. Dal momento in cui l'H ₂ , che potrebbe essere utilizzato direttamente come combustibile o fonte di energia, è altamente esplosivo, non può essere trasportato su strada e deve essere stoccato ad alte pressioni, viene preferito il suo utilizzo come reagente per la reazione di idrogenazione catalitica della CO ₂ .

Quindi la sintesi catalitica del metanolo utilizzando un 'rifiuto', la CO₂, e l'H₂ rinnovabile è un processo di elevatissimo interesse per la ricerca scientifica.

1.3. Metodi di sintesi del metanolo

In questa sezione viene focalizzata l'attenzione sul metanolo (§ 1.3.1) e sui metodi di sintesi finora adottati: tradizionalmente viene prodotto da gas naturale (§ 1.3.2), è stata anche proposta una tecnologia di sintesi dal syngas ottenuto da carbone e biomassa (§ 1.3.3) e infine l'ultima frontiera della ricerca prevede la sintesi del metanolo mediante l'idrogenazione catalitica dell'anidride carbonica (§ 1.3.4).

1.3.1. Metanolo

Il metanolo, o alcool metilico, è l'alcol più semplice, è un liquido incolore e con un odore caratteristico. Tradizionalmente, trova un utilizzo per la produzione chimica come materia prima, come solvente o co-solvente. Viene considerato come uno dei composti chimici più utili poiché può essere utilizzato per ottenere prodotti più complessi come acido acetico, butiletere, dimetiletere, idrocarburi sintetici compresi polimeri. Può anche essere utilizzato direttamente come carburante grazie a un alto numero di ottano. Il suo utilizzo come carburante è vantaggioso, poiché facilmente trasportabile, rinnovabile e 'pulito' e può anche essere miscelato con la benzina e non è richiesta alcuna modifica tecnica nelle auto.

L'applicazione primaria, che prevale sulle altre e che fornisce ancora più prestigio alla molecola di metanolo, è legata al suo utilizzo come vettore energetico per lo stoccaggio e il trasporto dell'idrogeno, utilizzato a sua volta per stoccare il surplus di energia elettrica ottenuta da fonti rinnovabili. Per tutti questi motivi, il metanolo è considerato la molecola di transizione dai combustibili fossili alle energie rinnovabili [8]. Il metanolo può essere prodotto da diverse materie prime contenenti carbonio come gas naturale, carbone, biomassa e anidride carbonica. Per ciascuna materia prima vengono descritte le reazioni e le tecnologie utilizzate.

1.3.2. Metanolo da gas naturale

Il metanolo attualmente è quasi totalmente prodotto da combustibili fossili come gas naturale e carbone. Nello specifico, la gassificazione del carbone e lo steam reforming del metano producono entrambi syngas, cioè una miscela $H_2/CO/CO_2$, da cui si ottiene il metanolo. Le tecnologie di sintesi sono state introdotte negli anni 20 da BASF e prevedevano pressioni molto elevate 200-300 atm e temperature di 300-400 °C su catalizzatori Zn/CrO. Le tecnologie moderne prevedono invece condizioni di reazioni più blande con pressioni di 50-100 atm e temperature di 200-300 °C e utilizzano catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃.

La miscela di gas CO, H₂, CO₂ viene ottenuta attraverso le reazioni di reforming (1.1) e ossidazione (1.2) del metano, che è il principale costituente del gas naturale:



Dalla formazione dell'anidride carbonica nella reazione (1.2) e dell'idrogeno nella reazione (1.1), si può generare la reazione di water gas shift (WGS) (1.3):



Inoltre il syngas, può essere ottenuto anche dall'ossidazione parziale del metano:



Per la produzione di metanolo in condizioni ideali è necessario che venga rispettato un valore pari a 2 del coefficiente stechiometrico S, che caratterizza il syngas ed è così definito:

$$S = \frac{\text{mol H}_2 - \text{mol CO}_2}{\text{mol CO}_2 + \text{mol CO}}$$

Il valore di "S" dipende dalla materia prima adottata, se è gas naturale di solito si ha un valore pari a 2.8-3.0 [9]. Una volta ottenuto il syngas, si procede con la sua conversione a metanolo, che include diverse reazioni:

- Idrogenazione del monossido di carbonio



- Idrogenazione dell'anidride carbonica



Sia la reazione (1.5) che la reazione (1.6) sono reazioni altamente esotermiche e di conseguenza richiedono un raffreddamento. Inoltre, la conversione del gas di sintesi è soggetta ad un equilibrio termodinamico che limita il processo a una bassa conversione per passaggio e, quindi, implica un grande riciclo di gas non convertito. Il riciclo e il raffreddamento risultanti sono in gran parte responsabili dei costi di investimento di questo segmento di processo.

1.3.3. Metanolo da carbone e biomasse

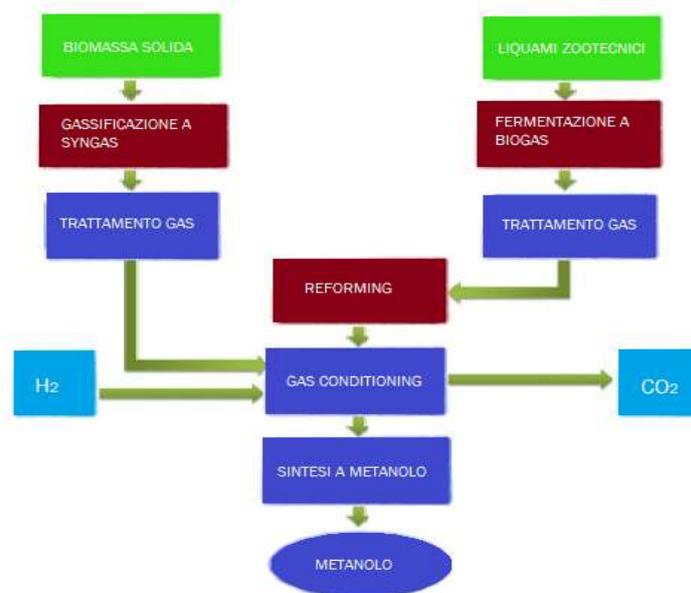


Fig. 1.3. Schema illustrativo semplificato sui metodi di produzione di metanolo da biomasse.

Dal carbone e dalle biomasse nasce una nuova strada per sintetizzare il metanolo. Il processo è simile a quello per la produzione di metanolo da gas naturale, suddiviso nelle tre fasi: produzione di syngas, sintesi del metanolo grezzo e purificazione (vedi Fig. 1.3). Nel termine biomassa vengono inclusi il legno, le colture agricole e i loro prodotti di scarto, rifiuti solidi urbani, liquami zootecnici, alghe.

Originariamente il metanolo era prodotto attraverso la distillazione termo-distruttiva del legno, tuttavia questo metodo risultava inefficiente e in seguito all'avvento dei processi sintetici via syngas, questa via fu presto abbandonata. I metodi moderni per la produzione di biometanolo da biomassa sono diversi ed efficienti. A seconda della natura della materia prima (biomassa), possono essere utilizzate varie tecnologie, tra cui pirolisi, liquefazione, gassificazione. Nello specifico, per le materie prime solide come il legno e altri materiali cellulosici, le tecnologie sono simili a quelle utilizzate per la conversione del carbone in metanolo; viene quindi utilizzata la gassificazione per convertire la materia prima in syngas e successivamente si prosegue con la sintesi del metanolo [5]. Nella prima fase il carbone o la biomassa, attraverso un gassificatore vengono convertiti nei prodotti gassosi: biogas (CH_4 e CO_2), syngas (H_2 , CO_2 e CO), idrogeno puro e gas alcalini. Nel gassificatore avviene il processo di gassificazione che è una tecnica di conversione termochimica che consiste nella conversione di biomasse solide in miscele gassose, tramite l'utilizzo di alte temperature e agenti gassificanti come l'aria o l'ossigeno.

Le condizioni tipiche di gassificazione prevedono una quantità di ossigeno inviata pari al 30% rispetto alle condizioni stechiometriche, temperature di 800-1000 °C e garantiscono come maggiori prodotti CO e H₂ [8]. Per materie prime di altra natura, come i liquami zootecnici, si sceglie invece la fermentazione anaerobica per ottenere biogas, una miscela di CH₄ e CO₂, da cui segue poi il reforming per ottenere il syngas e dal syngas si procede per ottenere il metanolo. Per quanto riguarda il carbone, può essere ancora visto come una buona materia prima per la produzione di metanolo poiché le riserve di carbone sono ancora enormi e disponibili. Nello specifico si utilizza la gassificazione con vapore e la reazione di WGS, da cui si ottengono H₂ e CO₂. La produzione di metanolo dalla biomassa solida e dal carbone presenta dei problemi legati alla loro composizione chimica, in quanto entrambi portano alla formazione di syngas con basso rapporto H₂/C e alto rapporto CO₂/CO.

Per la sintesi del metanolo, il valore del rapporto ottimale $S = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2}$ è pari a 2.

Per regolare questo rapporto, una frazione di anidride carbonica deve essere separata dopo la gassificazione, catturata e utilizzata in altri processi [10]. Negli ultimi sviluppi di questo processo di produzione di metanolo da biomasse è stato proposto di aumentare la percentuale di H₂ nel syngas, accoppiando agli impianti degli elettrolizzatori che elettrolizzino l'acqua e producano idrogeno tramite l'utilizzo dell'energia solare. Da questo studio, condotto da Ouellette *et al.*, è stato dimostrato che l'efficienza di produzione del metanolo è aumentata del 12% rispetto a un impianto tradizionale basato sulla gassificazione della biomassa senza elettrolisi [11].

Un altro problema legato all'utilizzo delle biomasse per la produzione di metanolo, risiede nel fatto che nonostante gli scarti della lavorazione del legno, i residui agricoli, i rifiuti urbani solidi, i liquami zootecnici, siano materie prime idonee, le quantità generate sono limitate. Poiché la domanda di metanolo è in crescita a lungo termine, è necessario avere ingenti quantità di fonti e soprattutto, più affidabili. Per risolvere questo problema si potrebbe pensare di utilizzare delle colture adatte, 'energy crops', ma come è avvenuto per la produzione di bioetanolo da colture di mais, nascerebbero dei conflitti *food-fuel*, ulteriori problemi legati all'utilizzo dei fertilizzanti, diminuzione della biodiversità, sfruttamento di terreni agricoli che potrebbero essere utilizzati per la produzione di cibo, utilizzo eccessivo di acqua per la coltura.

1.3.4. Metanolo da conversione catalitica della CO₂

L'urgenza di ridurre le emissioni e la quantità di CO₂ in atmosfera, il bisogno di sviluppare strategie efficienti per lo stoccaggio dell'energia elettrica rinnovabile e la crescente domanda di combustibili 'puliti', ha spinto molto le attività di ricerca sullo studio dell'idrogenazione della CO₂.

La molecola della CO₂ è molto stabile termodinamicamente ($\Delta G_f^0 = -394.38$ kJ/mol) e quindi difficile da attivare [12]. Essa è una molecola lineare apolare caratterizzata da due siti reattivi: il carbonio che presenta una carenza di elettroni e quindi è più affine ai nucleofili e ai reagenti donatori di elettroni e l'ossigeno che ha un comportamento opposto [13]. Sulla base di queste caratteristiche si deduce che è necessario un catalizzatore e un input energetico esterno per convertire la CO₂ a metanolo. La reazione di idrogenazione della CO₂ è stata studiata con diversi tipi di approcci: catalisi eterogenea, catalisi omogenea, elettrochimica, fotocatalisi.

- Catalisi eterogenea

Il processo convenzionale di sintesi del metanolo da syngas è basato sulla catalisi eterogenea; sfrutta catalizzatori Cu/ZnO in cui Cu è il sito attivo e ZnO è il promotore, che ha il compito di migliorare l'attività del sistema. Gli studi sul meccanismo della sintesi del metanolo dal syngas hanno permesso di dedurre che il metanolo, probabilmente, è ottenuto dall'idrogenazione della CO₂ contenuta nel syngas e quindi possono essere utilizzati gli stessi catalizzatori sia per il processo convenzionale che per l'idrogenazione della CO₂ [14]. I primi sistemi catalitici sviluppati per la produzione di metanolo da CO₂ sono stati proprio quelli a base di rame promossi da ZnO, ma sono state osservate basse attività e un alto grado di disattivazione. Per questo motivo la ricerca si sta muovendo verso lo studio di nuovi catalizzatori e processi, che saranno presentati al Cap. 2.

- Catalisi omogenea

Il primo studio sull'idrogenazione della CO₂ tramite catalizzatori omogenei è stato pubblicato da Tominaga *et al.* [15] nel 1995. In generale, i catalizzatori più studiati sono stati i complessi di rutenio con diversi ligandi e uno dei più efficaci si è rivelato Ru-Triphos (in cui Triphos corrisponde a 1,1,1-tri(difenilfosfinometil)etano) [16]. Oltre a questo ligando, potrebbero essere utilizzati anche eterocicli contenenti ossigeno, azoto o composti insaturi. Quindi, dei potenziali candidati potrebbero essere i derivati dell'urea, policarbonati, l'acido acetilsalicilico e salicilico [14].

- Elettrochimica

Grazie all'utilizzo di elettrocatalizzatori è possibile attivare la CO₂ e far avvenire la reazione di formazione del metanolo in condizioni blande. I catalizzatori più utilizzati sono a base di Pt, Pd e Ru, con supporti generalmente a base di β-allumina con Na o K, necessari per aumentare la conduttività dell'allumina e il chemisorbimento di CO₂ e H₂ sui siti attivi metallici. Anche altri materiali si sono rivelati efficienti, come Cu su K/ β-allumina, Ni su zeoliti, materiali metallorganici [14].

- Fotocatalisi

Questa tecnologia consiste nella sintesi di fotocatalizzatori efficienti per catturare l'energia solare ed eseguire l'idrogenazione della CO₂.

Il fotocatalizzatore più utilizzato è TiO₂ che è un semiconduttore, ha un ampio band gap (3.2 eV), non è tossico e presenta un'elevata attività fotocatalitica. Il difetto di questo materiale è che riesce a utilizzare solo un piccolo spettro della luce visibile a causa del suo ampio *band-gap* intrinseco [17]. Tuttavia se si depositano delle nanoparticelle di TiO₂ su una superficie di ossido di grafene ridotto, è possibile diminuire il bandgap [14]. Sono stati testati anche altri fotocatalizzatori come ossidi di rame, nitruro di carbonio e nanostrutture di carbonio, che hanno mostrato migliori performance nella cattura della luce rispetto all'ossido di titanio.

Oltre a investire sui materiali, che devono presentare ottime performance e stabilità, c'è stato anche un forte interesse sulle micro e nano strutture e sui vari tipi di facce cristalline, che possono fornire le proprietà ottiche, materiali e catalitiche richieste per catturare rapidamente la luce solare e garantire la riduzione selettiva della CO₂ ai combustibili solari [17]. Negli ultimi anni sono stati raggiunti numerosi progressi nello sviluppo dei fotocatalizzatori, però bisogna migliorare ancora poiché sono state riscontrate basse efficienze e non sono pratici da applicare sulla larga scala, a causa di diversi problemi come la ricombinazione di carica, stabilità insoddisfacente e scarsa selettività [14].

2. IDROGENAZIONE CATALITICA DELLA CO₂ A METANOLO: STATO DELL'ARTE

Il presente capitolo ha lo scopo di fare una rassegna sui catalizzatori (2.1) e dei relativi metodi di sintesi (2.2) fino ad ora utilizzati per la produzione di metanolo da CO₂. Nell'ultimo paragrafo (2.3) viene introdotto un nuovo metodo di preparazione, ovvero la stampa 3D.

2.1. Catalizzatori per la sintesi del metanolo

La reazione catalitica di idrogenazione della CO₂ a metanolo avviene in due fasi: la prima consiste nell'adsorbimento della CO₂ e nella stabilizzazione degli intermedi attivati, la seconda prevede la dissociazione del legame H-H e la reazione con gli intermedi attivati per generare metanolo. I catalizzatori utilizzati sono costituiti da siti attivi metallici, supportati da ossidi, in maniera tale che venga favorita l'attivazione della CO₂ sugli ossidi e l'attivazione dell'H₂ sui metalli. Il supporto svolge un ruolo fondamentale per l'attività catalitica, in quanto aumenta la dispersione del metallo, aumenta l'area superficiale esposta e modifica le proprietà della superficie, in termini di acidità o basicità o di concentrazione di vacanze di ossigeno che facilitano l'adsorbimento della CO₂ e l'idrogenazione a metanolo [18]. Per questa reazione la ricerca ha speso molto lavoro, sono stati studiati vari metalli, principalmente Cu ma anche Pd, Au, Rh, In, combinati con vari supporti come ZnO, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, Ga₂O₃, CeO₂, TiO₂. Già dal 1920 il metanolo è stato prodotto industrialmente dal gas di sintesi, attraverso il processo BASF che prevedeva pressioni elevate (250-350 bar) e temperature comprese tra i 300 e i 450 °C. In questo processo veniva usato un catalizzatore Zn/Cr₂O₃, poiché presentava un'elevata resistenza alle impurità che erano presenti nel gas di sintesi (composti dello zolfo e del cloro). Nel 1966, questo processo è stato rimpiazzato dal processo ICI, che permetteva di lavorare a pressioni più basse (70-100 bar) e grazie all'assenza di impurità nell'alimentazione, costituita solo da CO/CO₂/H₂, utilizzava il catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ [19]. Da quel momento in poi, la ricerca si è mobilitata per migliorare la performance dei catalizzatori a base rame o per trovare delle nuove fasi attive.

In questo paragrafo vengono elencati diverse tipologie di catalizzatore, a base Rame (§2.1.1), a base Palladio (§ 2.1.2), a base Indio (§2.1.3) e infine i catalizzatori bimetallici (§2.1.4).

2.1.1. Catalizzatori a base Rame

Tra i sistemi catalitici studiati negli ultimi decenni, quelli a base rame hanno ricevuto un'attenzione considerevole; infatti, la maggior parte dei catalizzatori trovati in letteratura prevede l'utilizzo di questo metallo perché è il più attivo nella catalisi della reazione di idrogenazione della CO₂. Una questione che è ancora in fase di dibattito, riguarda il principale sito attivo per la sintesi di metanolo; molti studi ritengono che questo sia Cu⁰ poiché l'attività catalitica è correlata all'area superficiale e alla dispersione del rame metallico. Degli studi hanno però permesso di definire che anche Cu⁺ è un sito attivo perché l'attività catalitica dipende anche dalla concentrazione del rame ionico e che Cu⁰ può essere ossidato a Cu⁺ perché è coperto da specie contenenti ossigeno [19]. E' chiaro che non è possibile confrontare l'attività catalitica dei vari sistemi sviluppati finora, a causa delle grandi variabili che entrano in gioco come composizione del catalizzatore, metodo di preparazione, condizioni operative. Le composizioni del catalizzatore sono molto variabili poiché sono stati studiati diversi tipi di supporti per trovare quello più adatto, che presenta una grande area superficiale per facilitare la dispersione della fase attiva, aumentare la stabilità e la resistenza meccanica del catalizzatore. Tra i supporti utilizzati, quelli che hanno mostrato i migliori risultati sono ZnO, Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂ e SiO₂; nello specifico, è stato dimostrato che l'ossido di zinco permette di aumentare più degli altri la conversione dell'anidride carbonica, mentre l'Al₂O₃ garantisce maggiore selettività a metanolo rispetto agli altri supporti.

- Cu/ZnO/Al₂O₃ e modifiche apportate

Il primo catalizzatore studiato per la reazione è Cu/ZnO/Al₂O₃, poiché è quello utilizzato in ambito commerciale per la produzione di metanolo da syngas.

La sinergia che si instaura tra Cu e ZnO può essere il punto chiave per incrementare l'attività del catalizzatore, anche se non è stata definita una funzione precisa dell'ossido di zinco e sono stati proposti diversi ruoli tra cui quello di rendere più stabile il sito attivo mitigando l'agglomerazione delle particelle di rame, poiché funge da spaziatore fisico, facilitare la migrazione di idrogeno tra il rame e l'ossido di zinco e diventare esso stesso una fase attiva grazie alla sinergia che instaura con il rame. Inoltre, diversi studiosi asseriscono che la presenza dell'ossido di zinco agisce come promotore e agente disperdente che controlla il rapporto Cu⁺/Cu⁰ e stabilizza i siti Cu⁺ senza modificare la morfologia del catalizzatore.

La γ -allumina invece presenta elevata area superficiale e una forte interazione con le specie metalliche, funge sia da supporto che da promotore strutturale in quanto ostacola la sinterizzazione del rame [19]. Zhang *et al.* [20] hanno sintetizzato questo catalizzatore attraverso un metodo di deposizione-precipitazione e hanno ottenuto una conversione della CO_2 del 18% e una selettività a metanolo pari al 57%.

I catalizzatori $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ presentano una durata relativamente lunga, buone performance catalitiche e permettono di lavorare a basse temperature 200-240 °C e basse pressioni 30-40 bar. Sono stati studiati diversi tipi di promotori per modificare i siti attivi di rame o le caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori, come basicità e riducibilità, attraverso l'interazione con la γ -allumina. Per modificare i siti attivi di Cu sono stati utilizzati metalli nobili come promotori, ma l'incremento dell'attività ottenuto rispetto al catalizzatore convenzionale, non riesce a giustificare l'eccessivo costo dovuto al loro uso [14].

Per quanto riguarda, invece, la modifica della basicità e delle proprietà fisico-chimiche del catalizzatore è stato aggiunto ZrO_2 per studiare le conseguenze della sua interazione con l'allumina. L'effetto di Zr come promotore sui catalizzatori Cu-Zn-Al dipende dalla sua concentrazione: per rapporti atomici Al/Zr fino a 2.33 la dispersione del rame e la conversione di CO_2 aumentano, mentre per rapporti più alti diminuiscono. Si riportano i risultati in Tabella 2.1, ottenuti a 250 °C e 50 bar, da Gao *et al.* [21].

Tab. 2.1. Effetto del promotore Zr sul catalizzatore Cu-Zn-Al.

Catalizzatore	Conv. CO_2 %	Sel. CH_3OH %
Cu/Zn/Al/Zr (2:1:1:0)	20.2	42.3
Cu/Zn/Al/Zr (2:1:0.9:0.1)	21.9	45.8
Cu/Zn/Al/Zr (2:1:0.7:0.3)	22.5	47.4
Cu/Zn/Al/Zr (2:1:0.5:0.5)	19.5	44.0
Cu/Zn/Al/Zr (2:1:0.3:0.7)	15.3	37.1

- Cu/ZnO/ZrO₂

Oltre alla sinterizzazione, un'altra causa della disattivazione del catalizzatore è la presenza di acqua che è un sottoprodotto sia della reazione di formazione del metanolo da CO_2 , sia della reazione rWGS. Per ovviare a questo problema sono state pensate due soluzioni: la prima è quella di rimuovere l'acqua utilizzando diversi sistemi di separazione e l'altra è quella di sviluppare dei catalizzatori che non siano influenzati dalla presenza di acqua [22].

Perseguendo la seconda opzione e considerando che l'allumina è idrofila, è stato proposto un nuovo supporto per i catalizzatori Cu/ZnO: la zirconia. La zirconia (ZrO_2) è un ossido forte e termoresistente, che presenta minore idrofilia rispetto all'allumina. E' considerato un supporto molto promettente, perché presenta elevata stabilità in atmosfere riducenti o ossidanti e soprattutto perché aumenta la basicità del catalizzatore, che favorisce la selettività a metanolo in seguito a un maggiore adsorbimento di CO_2 sui siti basici [23]. La zirconia non solo diminuisce la velocità di adsorbimento dell'acqua che inibisce la formazione di metanolo, ma migliora anche la dispersione del rame, aumentando l'attività del catalizzatore e la selettività a metanolo.

In generale Cu/ZnO garantisce una maggiore attivazione dell'anidride carbonica, mentre Cu/ ZrO_2 un'elevata selettività a metanolo e quindi dalla combinazione tra i due, è stato ottenuto questo catalizzatore ternario molto promettente. E' stato infatti dimostrato che con un catalizzatore Cu/Zn/ ZrO_2 a 220°C e 20 bar si ottiene una conversione di CO_2 del 12% e una selettività a metanolo del 71.1% [24]. E' stato inoltre visto che con un carico dell'1-2% di Cu su ZrO_2 sono state ottenute le stesse rese di un catalizzatore Cu/ZnO/ Al_2O_3 costituito dal 45-50% in peso di Cu. Tuttavia, un elevato carico di ZrO_2 può portare a una riduzione drastica dell'area superficiale specifica con una conseguente riduzione della conversione dell'anidride carbonica. Infatti, l'attività catalitica è fortemente influenzata dalla capacità di adsorbimento e di attivazione dell'anidride carbonica e dell'idrogeno, proprietà che dipendono dalla dispersione del rame, dall'area superficiale e dall'interazione metallo-ossidi, parametri che sono fortemente influenzati dal rapporto Cu/ZnO/ ZrO_2 . Il rapporto ottimale tra questi tre componenti, dipende anche dai metodi di preparazione; è stato osservato che la coprecipitazione con bicarbonato di sodio è uno dei metodi più efficaci [25].

Un altro fattore che influenza le performance dei catalizzatori sono le condizioni operative e nello specifico, per il catalizzatore Cu/ZnO/ ZrO_2 , in letteratura [24] sono stati riportati dei test a diverse pressioni e temperature, in cui si deduce che mantenendo la pressione a 20 bar e aumentando la temperatura da 220 °C a 250 °C la conversione della CO_2 aumenta del 60% circa ma la selettività diminuisce del 59%. Mantenendo invece la temperatura a 220 °C e aumentando la pressione da 20 bar a 80 bar, la conversione della CO_2 aumenta del 75% e la selettività diminuisce del 4.36%.

Un argomento su cui invece ci sono ancora dibattiti, riguarda il ruolo della struttura cristallina della zirconia, poiché sia la struttura tetragonale che monoclinica hanno permesso di modificare le proprietà della superficie del catalizzatore, cambiando la formazione di vacanze di ossigeno. E' stato osservato che la struttura monoclinica garantisce attività e selettività a metanolo più elevate rispetto alla struttura tetragonale. Dall'altra parte però, altri studi hanno riportato che la velocità di sintesi del metanolo aumenta all'aumentare di zirconia con struttura tetragonale [26].

- CuZnO/SiO₂

Un altro supporto che è stato testato è SiO₂, molto resistente termicamente, con un'elevata area specifica e porosità, caratteristiche che facilitano la dispersione del metallo e la diffusione. Il problema di questo materiale è che presenta scarsa attività, di conseguenza è necessario aggiungere al catalizzatore Cu/SiO₂ ossidi di metalli (Zn, Ga, Zr) come promotori [19]. E' stato dimostrato da Jiang *et al.* [27] che utilizzando un catalizzatore a base Cu dopato con ZnO, con supporto SiO₂, CuZnO/SiO₂, si ottiene un massimo di conversione della CO₂ pari a 14.1% e di selettività a metanolo pari al 57.2%, con un contenuto in silice pari al 28.23% in peso. Il vantaggio principale che è stato riscontrato è l'elevata stabilità del catalizzatore, rimasta costante per 320 ore. Inoltre, è stato osservato che l'aggiunta dell'1% in peso di silice al catalizzatore CuO/ZnO/ZrO₂, aumenta la produzione di metanolo del 26%, grazie al miglioramento della dispersione dei componenti [23]. La silice è stata anche utilizzata con l'ossido di gallio Ga₂O₃, come stabilizzatori e promotori su un catalizzatore Cu/ZnO, con l'obiettivo di aumentare l'attività e la stabilità. Ga₂O₃ funge da promotore grazie alla piccola dimensione delle particelle che favoriscono uno stadio intermedio del rame tra Cu⁰ e Cu²⁺, probabilmente Cu⁺. Il risultato ottenuto utilizzando il catalizzatore Cu/Zn/Ga/SiO₂ a 270°C e 20 bar, è rilevante poiché corrisponde a una selettività a metanolo del 99.5%, ma una conversione della CO₂ del 5.65% [24].

- Cu/AlCeO_x

Un catalizzatore che ha permesso di ottenere un'ottima conversione dell'anidride carbonica (23.7%), ma una bassa selettività a metanolo (22%) a 280 °C e 30 bar è un catalizzatore Cu/AlCeO_x (in cui AlCeO_x è l'abbreviazione per il composto di Al₂O₃ e CeO₂ con lo stesso peso), ottenuto con il metodo di coprecipitazione, con un contenuto in peso del 60% di rame. L'ideazione di questo catalizzatore nasce dalla volontà di combinare l'elevata area superficiale e la resistenza termica data dall'allumina e la basicità data dalla ceria.

Oltre i risultati di conversione e selettività ottenuti, sono state tratte delle conclusioni importanti: il materiale composito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, utilizzato come supporto, può inibire la crescita dei cristalli di rame; inoltre, l'aggiunta della CeO_2 , conferisce forte basicità alla superficie del catalizzatore, aumentando la forza di adsorbimento tra catalizzatore e CO e inibendo quindi la reazione di rWGS. L'altro apporto positivo dato dalla ceria è l'aumento della quantità di specie Cu^+ , che facilita la sintesi del metanolo [28].

La Tabella 2.2 riporta alcuni risultati ottenuti in diverse condizioni sperimentali con catalizzatori a base di rame, preparati mediante diversi metodi.

Tab. 2.2. Sommario dei catalizzatori a base rame, con rispettivi metodi di sintesi, condizioni operative, conversione CO_2 e selettività ottenute presenti in letteratura. CP sta per coprecipitazione, WI per impregnazione a umido.

SISTEMI A BASE RAME	METODO DI SINTESI	P_R (bar)	T_R (°C)	CONV. CO₂ (%)	SEL. MeOH (%)	RIF.
Cu/ZnO (10/90)	CP	50	250	11,7	36,1	[19], [29]
Cu/ZnO (15/85)	WI	7	225	4	61	[19], [30]
Cu/ZnO (8/92)	WI	7	225	3,2	55	[19], [30]
Cu/ZnO (5/95)	WI	7	225	2,9	49	[19], [30]
Cu/ZnO/ Al_2O_3	DP	40	240	18	57	[20]
Cu/ZnO/ Al_2O_3	CP	30	230	4,6	58,1	[19], [31]
Cu/ZnO/ Al_2O_3	CP	30	230	4,1	25,3	[19], [31]
Cu/ZnO/ Al_2O_3	CP	30	250	4	49	[19], [32]
Cu/Zn/Al/Zr (2:1:1:0)	CP	50	250	20,2	42,3	[21]
Cu/Zn/Al/Zr (2:1:0,9:0,1)	CP	50	250	21,9	45,8	[21]
Cu/Zn/Al/Zr (2:1:0,7:0,3)	CP	50	250	22,5	47,4	[21]
Cu/Zn/Al/Zr (2:1:0,5:0,5)	CP	50	250	19,5	44,0	[21]
Cu/Zn/Al/Zr (2:1:0,3:0,7)	CP	50	250	15,3	37,1	[21]
Cu/Zn/Al/Zr	CP	50	190	10,7	81,8	[22], [33]
Cu/Zn/Al/Zr	CP	30	250	25	50,2	[19], [34]
Cu/Zn/ ZrO_2	-	20	220	12	71,1	[24]
Cu/Zn/ ZrO_2	-	20	250	19,4	29,3	[24]
Cu/Zn/ ZrO_2	-	20	240	17	56,2	[24]
Cu/Zn/ ZrO_2	-	80	220	21	68	[24]
Cu/AlCeO _x	CP	30	280	23,7	22	[22], [35]
Cu/ZnO/ ZrO_2 (1 wt.% SiO ₂)	-	20	240	5	70	[22], [36]
Cu/ZnO/SiO ₂	-	30	220	14,1	57,2	[22], [37]
Cu/Zn/Ga/SiO ₂	-	20	270	5,6	99,5	[24]

2.1.2. Catalizzatori a base Palladio

I catalizzatori a base Palladio mostrano una maggiore stabilità a lungo termine e una buona resistenza alla sinterizzazione rispetto ai catalizzatori a base rame. Per questi catalizzatori sono stati proposti diversi supporti come ceria, ossido di zinco, silice, ossido di gallio.

- PdZnO e modifiche apportate

Se come supporto per il Pd viene utilizzato ZnO, si forma una lega bimetallica PdZn che agisce da fase attiva per la produzione selettiva di metanolo. Questa lega si forma per riduzione e quindi le condizioni di riduzione determinano le sue caratteristiche. Se la riduzione avviene a 250 °C le particelle PdZn che si formano, hanno un diametro minore di 4nm e sono altamente attive e selettive per la formazione di metanolo [38].

Song *et al.* [39] hanno testato un catalizzatore Pd/ZnO e hanno poi valutato l'effetto del drogaggio con diversa quantità di carico di Al. I catalizzatori Pd/ZnO-xAl sono stati ottenuti mediante il metodo di deposizione-precipitazione. È stato osservato che la conversione della CO₂ e la resa di CH₃OH aumentano all'aumentare del contenuto di Al fino a quando la quantità di Al è inferiore al 3.93% in peso. Il catalizzatore con Al al 3.93% in peso presenta le migliori prestazioni, cioè conversione pari al 14.2%, selettività pari al 45% e resa aumentata del 56% rispetto al catalizzatore Pd/ZnO. Gli autori attribuiscono il miglioramento delle prestazioni all'alluminio che può facilitare l'adsorbimento e l'attivazione della CO₂. Però se la quantità di Al supera il 3.93% in peso, diminuiscono sia la conversione che la resa; questo peggioramento delle performance è attribuito alla formazione dello spinello ZnAl₂O₄ e Al₂O₃ amorfo sulla superficie di ZnO, che causano la diminuzione delle capacità di adsorbimento della CO₂ e riducono la resa di metanolo.

Malik *et al.* [40] hanno testato nanoparticelle PdZn su CeO₂ e nanoparticelle PdZn drogate con Ca, preparati con metodo chelante con acido citrico. Entrambi i sistemi catalitici hanno permesso il raggiungimento del 100% di selettività a metanolo a bassa temperatura (220 °C) e pressione pari a 30 bar. Il catalizzatore drogato con Ca ha presentato una conversione di CO₂ maggiore rispetto a PdZn/CeO₂.

- Pd/SiO₂ e modifiche apportate

Koizumi *et al.* [41] hanno studiato l'effetto di silice mesoporosa e di promotori alcalini sull'attività dei catalizzatori a base Pd.

Nello specifico gli autori hanno testato prima l'attività utilizzando MCM-41 e SBA-15 come supporti su cui hanno disperso il Pd senza alcun promotore, che si è rivelata debole. Successivamente hanno sintetizzato altri tre catalizzatori con potassio, magnesio e calcio come promotori e con silice mesoporosa come supporto e li hanno testati in reattori a letto fisso a 250°C e 41 bar. Gli autori hanno osservato che il catalizzatore Ca-Pd/SiO₂ era il più attivo tra quelli che hanno sintetizzato e ha prodotto una quantità di CH₃OH 2-5 maggiore rispetto ai catalizzatori supportati da silice amorfa. Tuttavia tutti i sistemi catalitici testati hanno condotto a basse selettività e conversioni.

- Pd/Ga₂O₃

In questo caso, l'interazione del Pd con Ga₂O₃ dopo la riduzione, non porta solo alla formazione di leghe PdGa, ma anche a composti intermetallici Pd₂Ga. Questi migliorano l'attività e la selettività rispetto ai catalizzatori Cu/ZnO e alle leghe Pd/Ga perché forniscono idrogeno atomico sulla superficie dell'ossido di gallio che ostacola sia la decomposizione del metanolo che la produzione di CO [42].

La Tabella 2.3 riporta alcuni risultati ottenuti in diverse condizioni sperimentali con catalizzatori a base di palladio, preparati mediante diversi metodi.

Tab. 2.3. Sommario dei catalizzatori a base palladio, con rispettivi metodi di sintesi, condizioni operative, conversione CO₂ e selettività ottenute presenti in letteratura. DP sta per deposizione-precipitazione, WI per impregnazione a umido, I per impregnazione.

SISTEMI A BASE PALLADIO	METODO DI SINTESI	P _R (bar)	T _R (°C)	CONV. CO ₂ (%)	SEL. MeOH (%)	RIF.
Pd/ZnO	DP	30	250	5,8	70	[39]
Al-Pd/ZnO	DP	30	250	14,2	45	[39]
Pd-Zn/CeO ₂	Acido citrico	30	220	6,3	100	[40]
Ca-Pd-Zn/CeO ₂	Acido citrico	30	220	7,7	100	[40]
Pd/CeO ₂	I	30	230	3,1	91,7	[19], [43]
Pd/SiO ₂	I	41	250	3	23	[41]
K-Pd/SiO ₂	WI	41	250	8	3	[41]
Mg-Pd/SiO ₂	WI	41	250	3	14	[41]
Ca-Pd/SiO ₂	WI	41	250	5	16	[41]

2.1.3. Catalizzatori a base Indio

L'ossido di indio e le leghe metalliche che lo contengono sono molto selettivi per l'anidride carbonica nella reazione di steam reforming di metanolo ed etanolo e quindi questi vengono considerati potenziali catalizzatori per la catalisi della reazione inversa, cioè l'idrogenazione della CO₂ a metanolo. Da questa considerazione nasce l'interesse della ricerca sullo studio dei catalizzatori a base indio, che ha condotto a un'osservazione importante: gli intermedi chiave (* HCOO) necessari per la sintesi del metanolo, sono più stabili su una superficie a base In₂O₃ contenente difetti rispetto a una superficie a base Cu. Questa potenzialità permette di sopprimere la formazione di CO e di favorire quindi la selettività a metanolo [44]. I catalizzatori a base indio che sono stati testati sono costituiti dalla sola fase attiva (In₂O₃), dalla fase attiva su un supporto di zirconia (In₂O₃/ZrO₂) e anche drogati con ittrio o lantanio.

- In₂O₃/ZrO₂

Secondo alcuni autori la formulazione catalitica In₂O₃/ZrO₂ mostra una selettività a metanolo superiore rispetto ai catalizzatori a base Cu e Pd, grazie a un'energia di adsorbimento maggiore della CO₂ sulla superficie di zirconia, favorita dalla presenza di vacanze di ossigeno create su In₂O₃ e una concentrazione considerevole di atomi di ossigeno in prossimità delle vacanze [19].

Sun *et al.* [45] hanno testato il catalizzatore In₂O₃ e hanno osservato che ha una buona stabilità termica e strutturale a temperature inferiori a 500 °C. Hanno ottenuto le migliori rese di metanolo e velocità di formazione a 330 °C e 40 bar, che diminuiscono oltre i 350 °C poiché viene favorita la reazione inversa di Water Gas Shift. Evidenziano che nessun ossido puro eccetto In₂O₃ mostra un'elevata attività per la sintesi del metanolo dall'idrogenazione della CO₂, infatti è l'unico ossido che è in grado di inibire la reazione di rWGS, per questo motivo è l'unico che permette di ottenere un'alta selettività (39.7%) anche a temperature superiori ai 300 °C.

- In₂O₃/ZrO₂ drogato con ittrio e lantanio

Successivamente, Chou e Lobo [44] hanno studiato come migliorare le performance del catalizzatore In₂O₃, aggiungendo un supporto di ZrO₂ e drogando il catalizzatore In₂O₃/ZrO₂ con diverse percentuali in peso di ittrio o lantanio. Tutti i catalizzatori sono stati preparati mediante impregnazione a umido e sono stati testati a temperature comprese tra 255 e 300 °C e a pressioni di 40 bar.

I catalizzatori promossi da Y o La hanno permesso di aumentare significativamente la selettività del metanolo, mostrando un aumento di circa il 20%; è stata raggiunta una selettività quasi del 100% a 255 °C e 40 bar. Inoltre, gli autori hanno osservato che drogare il catalizzatore con Y e La permette di migliorare la capacità di adsorbimento della CO₂.

- Pd/In₂O₃/SBA-15

Uno studio più recente è stato condotto da Jiang et al. [46], che hanno sintetizzato un catalizzatore Pd/In₂O₃/SBA-15 attraverso il metodo dell'acido citrico. Nello specifico il Pd è stato introdotto come promotore e SBA-15 come carrier. Il doping con Pd ha facilitato la creazione di più vacanze di ossigeno sulla superficie dell'ossido di indio e ha permesso un miglioramento della capacità di dissociazione e adsorbimento dell'idrogeno, fornendo gli atomi di H necessari per la reazione di idrogenazione dell'anidride carbonica. Non si è verificato nessun tipo di disattivazione in 120 ore e inoltre è stata ottenuta una buona conversione della CO₂ (12.6%) e della selettività (83.9%) a una temperatura pari a 260 °C e pressione pari a 50 bar.

La Tabella 2.4 riporta alcuni risultati ottenuti in diverse condizioni sperimentali con catalizzatori a base di indio, preparati mediante diversi metodi.

Tab. 2.4. Sommario dei catalizzatori a base indio, con rispettivi metodi di sintesi, condizioni operative, conversione CO₂ e selettività ottenute presenti in letteratura. WI per impregnazione a umido.

SISTEMI A BASE INDIO	METODO DI SINTESI	P_R (bar)	T_R (°C)	CONV. CO₂ (%)	SEL. MeOH (%)	RIF.
In ₂ O ₃ /ZrO ₂	WI	40	573	10,5	53	[44]
1.5YIn ₂ O ₃ /ZrO ₂	WI	40	573	7,6	69	[44]
3La10In/ZrO ₂	WI	40	573	7,7	66	[44]
Pd/In ₂ O ₃ /SBA-15	Acido citrico	50	260	12.6	83.9	[46]

2.1.4. Catalizzatori bimetallici

Oltre ai catalizzatori a base Cu, Pd e In, sono stati testati altri catalizzatori, con lo scopo di migliorare l'attività per la sintesi di metanolo. I catalizzatori bimetallici che hanno mostrato performance più alte, tra quelli studiati in letteratura, sono Au supportato da diversi ossidi e Ni/Ga.

- Ni/Ga

Nguyen *et al.* [47] hanno sintetizzato vari catalizzatori con vari rapporti Ni/Ga, attraverso il metodo di co-condensazione/evaporazione. Essi hanno testato la variazione delle performance al variare del rapporto Ni/Ga e delle condizioni operative di preparazione e hanno osservato che il catalizzatore Ni/Ga con rapporto molare 5:3 è stato l'unico a mantenere la stabilità e il 60% di selettività dopo 20 ore di reazione. La massima stabilità nel tempo, in termini di selettività a metanolo si ottiene quando il catalizzatore è preparato a 80 °C.

- Au supportati da diversi ossidi

Per quanto riguarda l'oro, è stato osservato che sotto forma di nanoparticelle è altamente attivo. Vourros *et al.* [48] hanno studiato l'effetto dell'utilizzo di diversi ossidi come supporto, per la catalisi della reazione di idrogenazione della CO₂ a metanolo a pressione atmosferica e temperature di 200-350 °C. Gli ossidi studiati sono Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CeO₂, ZnO, ed è stato visto che le nanoparticelle di oro supportate su ossido di zinco e ossido di cerio sono altamente selettive nei confronti del metanolo a temperature inferiori a 250°C (sono state riscontrate rispettivamente il 90% e l'82% di selettività). In generale, è stato osservato anche da altri studiosi che le migliori performance catalitiche sono date da Au/ZnO. Tra questi, Hartadi *et al.* [49] hanno confrontato il catalizzatore Au/ZnO con Cu/Zn/Al e hanno riscontrato una velocità di formazione del metanolo simile ma una maggiore selettività.

Con supporti TiO₂ e Fe₂O₃ è stata ottenuta un'elevata conversione della CO₂, rispettivamente 40% e 27%, ma selettività molto basse. Invece, da un confronto tra CeO₂ e TiO₂, il primo è più selettivo, il secondo è più attivo. Le performance catalitiche peggiori sono state ottenute con l'allumina, poiché le nanoparticelle d'oro erano praticamente inattive [48].

L'attività sperimentale di questa Tesi è stata, quindi, focalizzata sulla sintesi di sistemi multimetallici per l'idrogenazione di CO₂ a MeOH, cercando di garantire una migliore distribuzione e omogeneità dei siti attraverso lo stampaggio 3D rispetto a sistemi convenzionali preparati mediante coprecipitazione. A tal fine, a partire da una formulazione del catalizzatore di sintesi del metanolo Cu-Zn-Zr precedentemente ottimizzata [50, 51, 52] è stato sintetizzato un catalizzatore mediante microestrusione 3D, al fine di valutarne il comportamento rispetto a un sistema coprecipitato preso a riferimento.

2.2. Metodi convenzionali per la preparazione di catalizzatori di sintesi del metanolo

Come si può vedere dallo stato dell'arte, le tecniche di sintesi più utilizzate nell'ambito di questo studio sono: coprecipitazione (§2.2.1), complessazione con acido citrico (§2.2.2), impregnazione a umido (§2.2.3), deposizione-precipitazione (§ 2.2.4). Certamente, una tecnica che sta prendendo sempre più piede per la sintesi di catalizzatori, è la stampa 3D.

2.2.1. Metodo di coprecipitazione

Questo metodo consiste nell'ottenimento di un precipitato da una soluzione contenente i precursori sia del supporto che degli ossidi superficiali. La tecnica di coprecipitazione prevede quattro fasi:

1. Dissoluzione: in questa fase i precursori, in genere sotto forma salina (principalmente nitrati), vengono dissolti in acqua o in un altro solvente, per formare una soluzione omogenea.
2. Precipitazione: si regola il pH della soluzione, oppure si forza la precipitazione dei sali attraverso l'evaporazione. Durante questa fase, i sali possono essere idrolizzati in forma di idrossido o ossido, infatti questo passaggio viene chiamato idrotermale.
3. Filtrazione ed essiccamento: la massa solida viene essiccata per fare evaporare il solvente. Questa si presenta con forma irregolare, quindi viene macinata in polvere.
4. Calcinazione: serve a convertire i sali o gli idrossidi dei componenti attivi in ossidi, attraverso una reazione con aria a temperatura adeguata [53].

L'architettura risultante della struttura coprecipitata è molto distribuita e garantisce una buona interazione tra supporto e specie attiva. Una limitazione della coprecipitazione è che raramente i precursori del supporto e degli ossidi superficiali hanno solubilità simile e quindi, quando si aggiunge goccia a goccia l'agente precipitante, si generano all'inizio solidi poveri del componente meno solubile e alla fine solidi ricchi di quest'ultimo. Questo dà luogo a composizioni spazio-temporali disomogenee [54]. Durante la coprecipitazione devono essere controllate diverse variabili, tra cui la miscelazione, la procedura e l'ordine di aggiunta delle diverse soluzioni, la temperatura, la procedura di filtro e lavaggio perché durante il lavaggio il precipitato può ridispersarsi in un gel colloidale difficile da filtrare. Il pH deve essere attentamente controllato per evitare la precipitazione del componente in una sequenza diversa, influenzando così la struttura finale del solido [55].

I vantaggi relativi alla coprecipitazione sono: omogeneità della distribuzione dei componenti, temperatura di reazione relativamente bassa, dimensione delle particelle fini e uniformi con agglomerazione debole e basso costo. Lo svantaggio principale invece è legato alla impossibilità di controllare la cinetica di reazione e i processi di nucleazione e crescita in fase solida, che sono suscettibili alle condizioni di reazione. Per questo motivo, i solidi sintetizzati presentano ampia distribuzione granulometrica e morfologia della particelle incontrollata [53].

2.2.2. Metodo di complessazione con acido citrico

Il metodo di complessazione prevede l'uso di reazioni chimiche che trasformano lentamente e senza transizione di fase, la soluzione omogenea che contiene i precursori del catalizzatore, in una fase amorfa con un aspetto vetroso, gelatinoso o schiumoso. Il prodotto viene poi essiccato e decomposto, col fine di ottenere una migliore miscelazione e dispersione degli ossidi, rispetto a quelli ottenuti con i metodi di precipitazione. Durante la reazione, i precursori vengono complessati o chelati con reagenti organici, capaci di entrare in una serie successiva di reazioni di policondensazione intermolecolare. Attraverso questo processo, si ottiene la gelificazione della soluzione omogenea di partenza e si crea una rete organica tridimensionale, all'interno della quale vengono intrappolati i componenti metallici. Durante gli anni, è stata portata avanti una ricerca sui precursori, solventi e agenti complessanti appropriati, che ha portato a variazioni sul metodo di miscelazione chimica [56].

Tra i vari studi, vi è quello di Courty e Marcilly, secondo cui gli elementi metallici vengono aggiunti come sali solubili in acqua e come agenti complessanti vengono utilizzati α -idrossiacidi, come l'acido citrico. Essendo quest'ultimo quello più utilizzato, questa tecnica di sintesi prende anche il nome di "metodo del citrato" [56].

2.2.3. Metodo di impregnazione a umido

Questa procedura, come si intuisce dal nome, prevede di mettere in contatto la soluzione contenente i precursori della fase attiva con il supporto solido, che viene successivamente essiccato per rimuovere il solvente imbibito. Esistono due tipi diversi di impregnazione: impregnazione a umido e impregnazione in condizioni di incipiente umidità. Mentre nell'impregnazione in condizioni di incipiente umidità si utilizza una quantità soluzione pari al volume dei pori, nell'impregnazione a umido si utilizza un eccesso di soluzione. Dopo un certo tempo, in cui è avvenuta l'impregnazione, il solido viene separato dalla soluzione e il solvente in eccesso viene rimosso per essiccamento [57].

Da queste prime due fasi di preparazione del catalizzatore dipendono: quantità di specie attiva depositata sui pori, il suo profilo di concentrazione sui grani del supporto poroso e l'ambiente chimico sulla superficie. Nello specifico, la quantità di specie attiva depositata sui pori, in condizioni di equilibrio, dipende da concentrazione di equilibrio della soluzione di impregnazione, volume dei pori e dall'isoterma di adsorbimento che descrive il legame tra precursore e superficie del supporto. Il profilo di concentrazione del composto impregnato dipende dalle condizioni di trasferimento di massa all'interno dei pori durante l'impregnazione e l'essiccamento [56]. La variabile operativa è la temperatura: essa influenza la solubilità del precursore e la viscosità della soluzione e quindi, il tempo di bagnatura. Il carico massimo è ovviamente limitato dalla solubilità del precursore nella soluzione. Questa tecnica è veloce ed economica, permette il controllo delle proprietà e delle configurazioni finali, ma il vantaggio principale è dato dalla facilità di preparare uno strato di materia attiva sulla superficie dei catalizzatori. Tuttavia è più difficile rispetto agli altri metodi preparare catalizzatori ad alta concentrazione e ottenere una dispersione uniforme dei componenti sulla superficie [53].

2.2.4. Metodo di deposizione-precipitazione

Il principio di questa tecnica è simile a quello della coprecipitazione, poiché consiste nella precipitazione di un idrossido o di un carbonato di metallo sulle particelle di un supporto in polvere, in seguito alla reazione di una base con il precursore del metallo. E' necessario che la precipitazione delle particelle di idrossido di metallo avvenga all'interno dei pori del supporto, affinché si abbia una distribuzione uniforme di piccole particelle. Se al contrario, si ha nucleazione e crescita nel bulk della soluzione, si avrà la formazione di grandi cristalliti e una distribuzione disomogenea. Questi ultimi non riescono a penetrare nei pori e rimangono sulla superficie esterna [55]. Per migliorare la dispersione e l'omogeneità della fase attiva è necessario che i gruppi OH^- del supporto, interagiscano direttamente con gli ioni presenti nella soluzione. La velocità di nucleazione deve essere maggiore in superficie, rispetto al bulk della soluzione. Per ottenere una precipitazione uniforme si può utilizzare l'idrolisi dell'Urea come fonte di OH^- , al posto degli alcali convenzionali. L'Urea, infatti, dissolvendosi in acqua e decomponendosi a circa 90 °C, fornisce una concentrazione uniforme di OH^- sia in soluzione che nei pori, che permette che la precipitazione avvenga uniformemente sulla superficie del supporto [57]. Dopo la fase di deposizione-precipitazione, il materiale viene filtrato e sottoposto a lavaggio e asciugatura.

2.3. La stampa 3D quale strumento innovativo per la sintesi di materiali

I metodi di preparazione descritti sopra permettono di ottenere strutture pellettizzate o granulari, che sono certamente vantaggiose dal punto di vista della produzione, un po' meno vantaggiose riguardo all'operatività su larga scala. Tra i vari tipi di catalizzatori che possono essere utilizzati, i catalizzatori strutturati sono quelli che garantiscono resistenze inferiori al trasferimento di materia e minori cadute di pressione. Questi ultimi sono stati ottenuti per molto tempo attraverso tecnologie di estrusione tradizionale, ma a causa della scarsa flessibilità sulle geometrie e versatilità del materiale, negli ultimi anni ha preso sempre più piede l'utilizzo della stampa 3D.

Stampa 3D è un termine commerciale che sostituisce “*additive manufacturing*”. Per questa tecnologia esistono diverse definizioni, ma secondo il Comitato Tecnico internazionale ASTM “l'*additive manufacturing* è un processo attraverso il quale vengono uniti materiali per fare oggetti da dati modelli 3D, di solito strato su strato, al contrario delle metodologie di produzione sottrattiva”. La stampa 3D è una tecnologia che permette di creare delle strutture a partire da modelli digitali, progettati attraverso CAD e convertiti in un file G-code contenente tutte le informazioni necessarie per la stampa. Questa tecnologia è stata ampiamente esplorata nell'ambito della catalisi, per produrre catalizzatori e supporti eterogenei e ottimizzarli in termini di geometria, composizione chimica, trasferimento di materia e di calore e prestazioni catalitiche [58]. Attualmente si studiano due approcci per preparare le strutture catalitiche:

- preparazione diretta di materiali, strato per strato, attraverso l'utilizzo di inchiostri che contengono materiali catalitici o precursori;
- preparazione indiretta, utilizza un modello stampato in resina polimerica che viene utilizzato come ‘*template*’ per il catalizzatore [58].

La tecnologia più adottata sfrutta la preparazione diretta, secondo cui nel primo step si produce una pasta stampabile, chiamata ‘inchiostro’, che contiene la specie attiva e degli additivi. Questo step è seguito dalla deposizione di strati sovrapposti e dall'indurimento per ottenere il modello finale, come illustrato in Fig. 2.1 [59].

La fase attiva catalitica può essere introdotta con la struttura monolitica già durante la stampa 3D oppure può essere depositata sull'oggetto finito. I catalizzatori metallici o contenenti ossidi richiedono un processo di finitura che consiste in essiccazione e sinterizzazione per rimuovere il legante e decomporre i precursori.

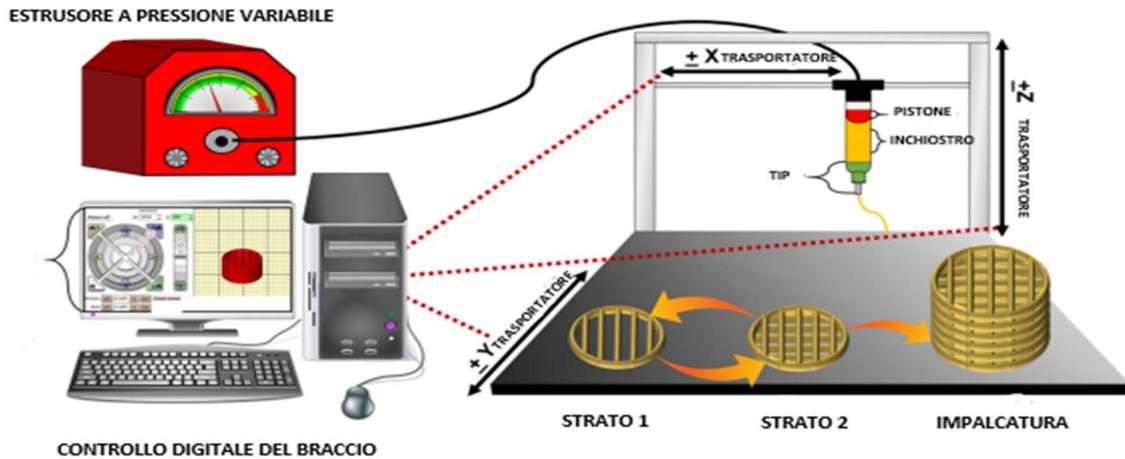


Fig. 2.1. Illustrazione schematica della procedura di stampa 3D. Immagine tratta e modificata da [59]

La tecnologia di stampa 3D conferisce un buon controllo sulla geometria dei monoliti (dimensione dei canali, densità di cella e spessore delle pareti) e sulle proprietà chimico fisiche del materiale (densità del sito attivo, porosità e resistenza meccanica), poiché non vi è la necessità di produrre stampi e permette un'ampia varietà di additivi in pasta [59]. Il principale vantaggio è dato dalla riproducibilità della tecnologia: a differenza dei metodi tradizionali, il catalizzatore che si ottiene è perfettamente riproducibile.

PARTE SPERIMENTALE

3. METODOLOGIE SPERIMENTALI E SISTEMI CATALITICI

Il lavoro sperimentale effettuato per l'elaborazione di questa Tesi è stato suddiviso in quattro parti: modellazione per lo studio della termodinamica del processo (Paragrafo 3.1), sintesi dei catalizzatori (Paragrafo 3.2), caratterizzazione chimico-fisica (Paragrafo 3.3), misure di attività catalitica e test di durata dei sistemi catalitici preparati (Paragrafo 3.4).

La prima parte di modellazione è stata svolta da remoto attraverso l'accesso virtuale al laboratorio informatico del Politecnico di Torino, mentre le attività sperimentali sono state condotte presso i laboratori del CNR-ITAE di Messina.

3.1. Modellazione per lo studio della termodinamica del processo

Come riportato in Tabella 3.1, è noto dalla letteratura che nell'analisi del processo di sintesi del metanolo, accanto alla produzione da CO₂ e H₂ (3.1), bisogna considerare anche il possibile decorso della reazione inversa di water gas-shift (rWGS) (3.2) e della sintesi via idrogenazione di CO (3.3):

Tab. 3.1. Principali reazioni chimiche coinvolte nella sintesi del metanolo.

REAZIONI CHIMICHE		ΔH° (kJ/mol)	
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Sintesi del metanolo da CO ₂ e H ₂	- 49,5	(3.1)
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Reazione inversa di WGS (rWGS)	+ 41,2	(3.2)
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	Sintesi del metanolo da CO e H ₂	- 90,7	(3.3)

Per la determinazione dei valori di concentrazione delle varie specie all'equilibrio, le reazioni (3.1) e (3.2) sono state selezionate come processi indipendenti, mentre la reazione (3.3) è stata ottenuta dalla combinazione lineare delle prime. A parte la reazione inversa di water gas shift (rWGS, reazione 2), tutte le reazioni risultano esotermiche, risultando termodinamicamente sfavorite con l'aumento della temperatura.

In particolare, da un punto di vista termodinamico la reazione di idrogenazione della CO₂ a metanolo (3.1) è favorita alle basse temperature e, procedendo con una diminuzione del numero di moli, ad alta pressione. Dal momento in cui le basse temperature sfavoriscono la cinetica e i sottoprodotti devono essere ridotti al minimo, è necessario l'utilizzo di un catalizzatore che aumenti la velocità di reazione e anche la selettività. Bisogna tenere in considerazione che è necessaria una temperatura di reazione superiore ai 240°C per facilitare l'attivazione dell'anidride carbonica che è termodinamicamente stabile e chimicamente inerte [61]. La selettività a metanolo è ridotta alle alte temperature a causa della prevalenza della reazione di rWGS per produrre CO. Riguardo alla pressione invece, gli studi di ricerca mostrano scarse performance del catalizzatore a pressioni minori di 20 bar [61].

A tal proposito, sono state effettuate delle simulazioni col software AspenPlus V11. Nello specifico, è stato studiato il comportamento delle reazioni (3.1) e (3.2) all'interno del reattore, al variare della pressione tra 10 e 40 bar e della temperatura tra 200 e 400 °C. Sono stati scelti questi intervalli, poiché le tipiche condizioni operative, ricadono all'interno di questi valori. E' stato utilizzato il metodo SRK, che utilizza l'equazione cubica di stato di Soave-Redlich-Kwong.

3.2. Preparazione dei sistemi catalitici ibridi

3.2.1 Preparazione del catalizzatore mediante coprecipitazione via ossalato in soluzione alcolica

Il vantaggio principale di questo metodo consiste in una distribuzione omogenea di particelle metalliche molto piccole, favorita da un intimo mescolamento dei componenti. Inoltre, nonostante le diverse variabili sperimentali da controllare (temperatura, pH, concentrazione, velocità di dosaggio e di mescolamento), il metodo di coprecipitazione in fase alcolica per acido ossalico (*gel oxalate coprecipitation*) risulta relativamente semplice.

A partire da una composizione di base Cu-Zn-Zr del catalizzatore di sintesi del metanolo (con un rapporto dei precursori metallici 60/30/10 at.%), è stato preliminarmente preparato un sistema mediante coprecipitazione (vedi Fig. 3.1) per acido ossalico (20 wt.% in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica necessaria per precipitare i precursori metallici).



Fig. 3.1. Apparato sperimentale utilizzato per la preparazione di sistemi catalitici coprecipitati.

In particolare, la soluzione di precursori metallici è stata aggiunta, a temperatura ambiente e in modo lento e costante, alla soluzione etanolica vigorosamente agitata contenente acido ossalico. Dopo la coprecipitazione, il precipitato è stato lasciato sotto agitazione per 3 h, quindi invecchiato per tutta la notte. Il catalizzatore è stato poi filtrato, essiccato a 110 °C per 16 ore e quindi calcinato a 350 °C per 4 h. Successivamente è stato pressato, macinato e la frazione 40-70 mesh utilizzata per la caratterizzazione ed il testing catalitico.

Gli step descritti sono illustrati in Fig. 3.2.

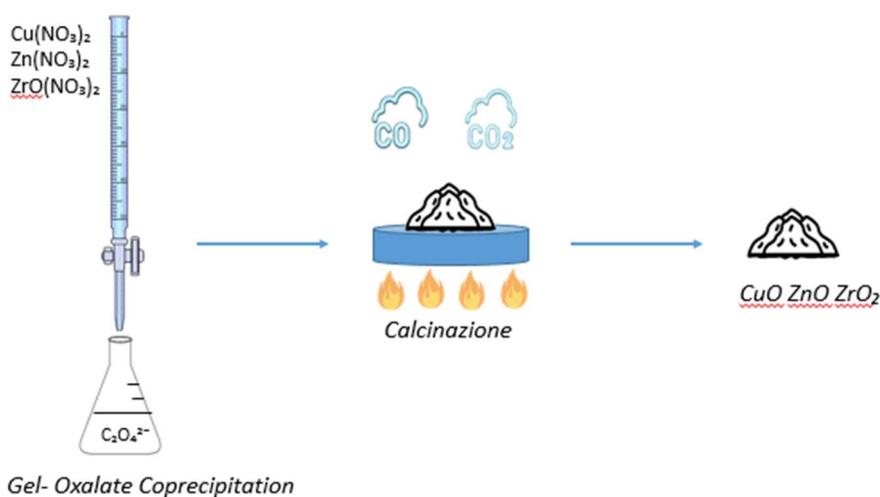


Fig. 3.2. Metodo di coprecipitazione per acido ossalico in soluzione di etanolo (*gel-oxalate coprecipitation*).

Il catalizzatore ottenuto è mostrato in Fig. 3.3, prima e dopo la calcinazione.

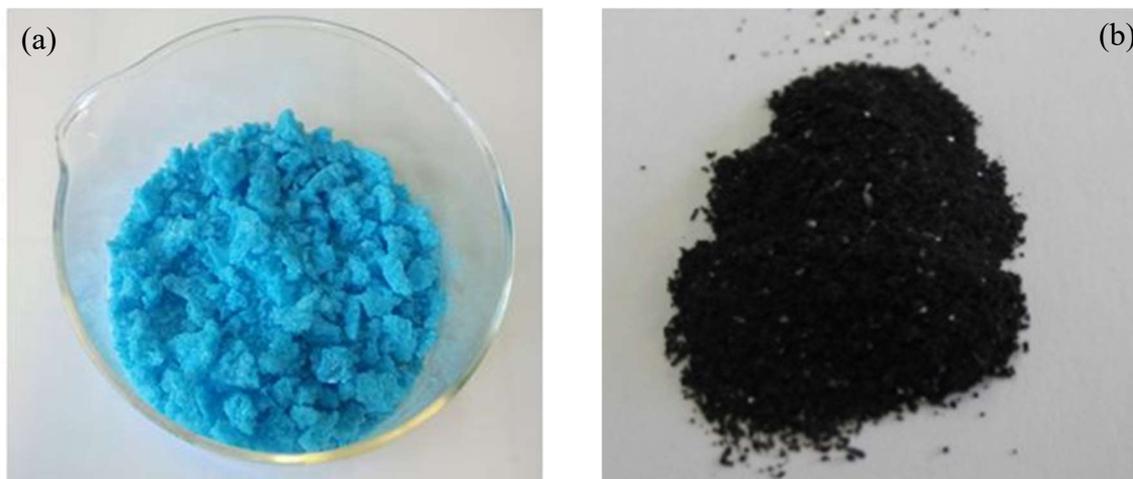


Fig. 3.3. Catalizzatore convenzionale pre (a) e post (b) calcinazione

3.2.2. Preparazione del catalizzatore mediante stampa 3D

Parallelamente, è stato preparato un sistema catalitico Cu-Zn-Zr mediante la tecnica di micro-estrusione 3D (vedi Fig. 3.4), utilizzando una stampante in dotazione presso un partner di ricerca del CNR-ITAE. La stampante utilizza estrusori per paste viscose con ugelli intercambiabili e presenta un'unità di controllo esterna per il massimo controllo della stabilità di stampa e una distribuzione uniforme del materiale finito. La tecnica consente un alto grado di controllo sulle matrici stampate, garantendo schemi geometrici ripetitivi e quindi un'eccellente riproducibilità delle caratteristiche dei materiali realizzati. In una tipica procedura di stampa, il materiale catalitico è stato disperso in poca acqua e co-estruso con una pasta legante a base di Al_2O_3 (5.3 wt.%) per mezzo di una siringa montata su un piano x,y,z. Alla fine il materiale è stato essiccato a 110 °C per 24 h e poi calcinato a 350 °C per 4 h. Per quanto riguarda la caratterizzazione chimico-fisica e le misure di attività catalitica, il sistema è stato macinato e setacciato nella frazione 40-70 mesh per uniformità con il catalizzatore coprecipitato.



Fig. 3.4. Rappresentazione della tecnica di micro-estrusione 3D.

Il catalizzatore ottenuto è mostrato in Fig. 3.5, prima e dopo la calcinazione.



Fig. 3.5. Foto del sistema catalitico 3D preparato mediante micro-estruzione.

3.3. Caratterizzazione chimico-fisica dei sistemi catalitici investigati

Nei seguenti Paragrafi vengono descritti i principi teorici, la metodologia e la strumentazione adottate per lo svolgimento delle operazioni di caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori da testare. Nello specifico, nel paragrafo 3.3.1 viene approfondita la misura dell'area superficiale totale BET e la porosimetria, nel 3.3.2 l'analisi XRD, nel 3.3.3 l'analisi di riducibilità mediante H_2 -TPR, nel 3.3.4. l'analisi TEM.

3.3.1. Misure di Area Superficiale Totale (BET) e porosimetria

La misura dell'area superficiale e della porosimetria si basa generalmente sul fisisorbimento di gas: nel sistema contenente il campione da analizzare, si introducono delle molecole di gas che inizialmente diffondono sulla superficie adsorbente, migrano nei pori e infine adsorbono sulla superficie creando un multilayer. Il volume di gas adsorbito sarà funzione di quattro parametri: peso dell'adsorbente, temperatura, interazione tra adsorbato e adsorbente e pressione parziale del gas. Dal momento in cui il peso dell'adsorbente è noto e costante, la temperatura viene mantenuta costante e l'interazione tra i due può essere considerata costante poiché indipendente dalla composizione chimica del solido, si può dedurre che il volume adsorbito sarà funzione solo della pressione parziale del gas. Generalmente il gas utilizzato è l'azoto e la prova è condotta ad una temperatura pari alla sua temperatura di ebollizione (-196 °C).

Sulla base di quanto detto, mandando quantità via via crescenti di gas, si costruiscono le isoterme di adsorbimento. Queste possono presentare andamenti differenti che caratterizzano il tipo di porosità del solido analizzato, come riportato in Fig. 3.6.

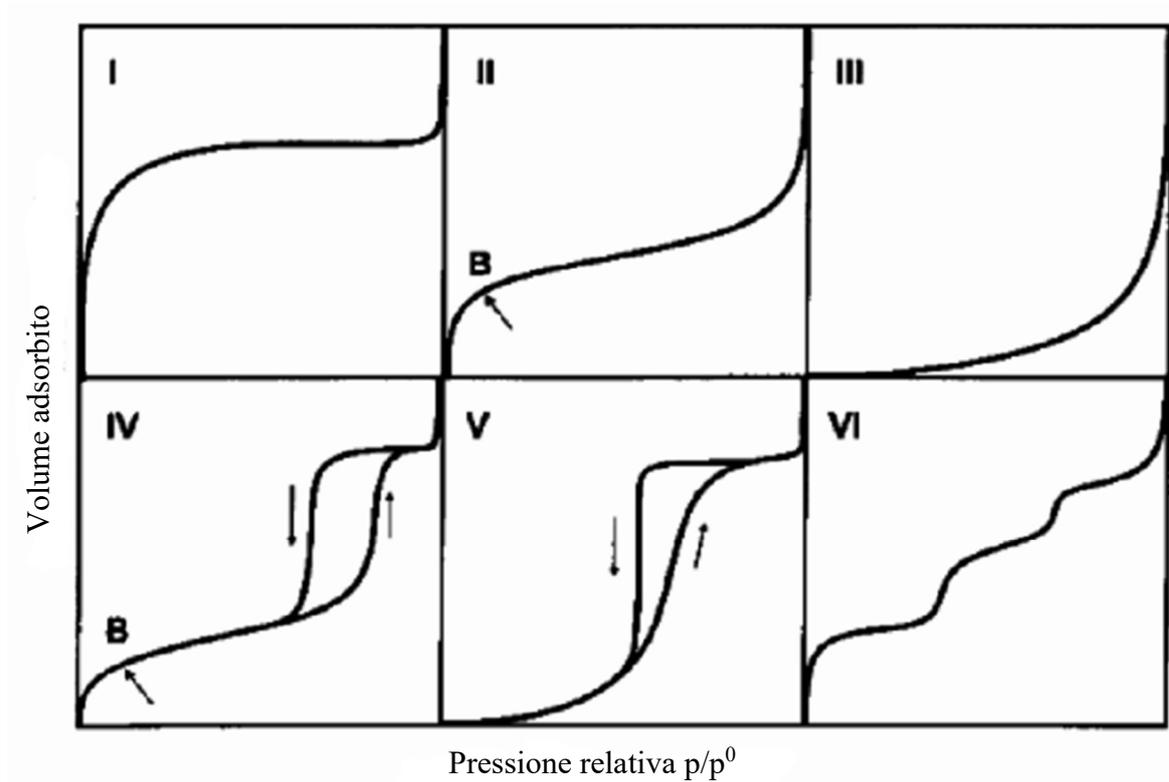


Fig. 3.6. Rappresentazione dei modelli di isoterme di fisisorbimento di gas.

Nello specifico, l'isoterma di tipo I è l'isoterma di Langmuir, caratteristica dei solidi microporosi (pori di dimensioni inferiori ai 2 nm) in cui non vi è la possibilità che si formi un multilayer, poiché la dimensione dei pori non permette che due molecole di azoto si sovrappongano.

La presenza di micropori è fortemente indicata dall'isoterma di adsorbimento quasi verticale in corrispondenza di basse pressioni parziali. A pressioni parziali più alte, si osserva un plateau, che indica che è stato raggiunto un grado di ricoprimento $\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ di siti occupati}}{\text{n}^\circ \text{ di siti disponibili}}$ pari a 1. Da questa considerazione, è possibile ricavare il volume di gas adsorbito come monolayer.

Per quanto riguarda, invece, i solidi macroporosi (pori di dimensioni superiori ai 50 nm) e mesoporosi (pori di dimensioni comprese tra i 2 e i 50 nm), le isoterme caratteristiche sono rispettivamente quella di tipo II e quella di tipo IV.

In questi due casi, si ha la formazione del multilayer che inizia approssimativamente in corrispondenza del punto B indicato in figura e aumenta progressivamente il suo spessore all'aumentare della pressione parziale. Nei materiali mesoporosi, si può notare un'isteresi

che è una diretta conseguenza della condensazione capillare, causata dalla dimensione dei pori: il ramo inferiore è associato al riempimento dei mesopori per condensazione capillare, il ramo superiore invece, rappresenta lo svuotamento per evaporazione. La forma e la larghezza del ciclo di isteresi, fornisce informazioni sulla forma e la dimensione dei pori.

La misura dell'area superficiale si è basata sulla determinazione sperimentale dell'isoterma di adsorbimento dell'azoto, alla sua temperatura di ebollizione, sul solido in esame. Dall'isoterma di adsorbimento è stato possibile calcolare il volume V_m di adsorbato necessario a formare uno strato monomolecolare sulla superficie del catalizzatore. Dal valore di V_m e dalla conoscenza dell'area occupata da ogni singola molecola di adsorbato è stato possibile calcolare il valore dell'area superficiale del solido, espressa in m^2/g .

Come precedentemente detto, per calcolare l'area superficiale è necessario conoscere il volume V_m di adsorbato necessario per formare un monolayer sulla superficie del catalizzatore. Questo valore potrebbe essere approssimato col valore corrispondente al punto B segnato nelle isoterme di adsorbimento in Fig. 3.6, ma è certamente più preciso adottare un modello matematico che descriva l'isoterma di adsorbimento di gas in strati multimolecolari.

Il modello adottato è noto come modello BET o equazione di Brunauer-Emmett-Teller, pubblicata nel 1938:

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

in cui V è la quantità adsorbita, V_m è il volume di gas adsorbito sottoforma di monolayer, p è la pressione parziale del gas, p^0 è la tensione di vapore del gas alla temperatura di misura, C è una costante relativa all'entalpia di adsorbimento caratteristica del primo layer. Questa equazione deriva da una generalizzazione dell'isoterma di Langmuir e si basa su tre assunzioni:

- tutte le molecole gassose si adsorbono fisicamente sul solido in una serie infinita di layer;
- non vi sono interazioni tra i layer;
- a ogni layer viene applicata la teoria di Langmuir.

Linearizzando l'equazione (3.4) si ottiene un'equazione lineare (3.5) rispetto alla pressione relativa p/p^0 , necessaria per ricavare V_m da un'interpolazione dei dati sperimentali:

$$\frac{p}{V(p^0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p^0} \quad (3.5)$$

Una volta ricavato V_m , attraverso la legge dei gas perfetti si risale al numero di molecole di N_2 adsorbite e sapendo che ogni molecola di N_2 occupa un'area pari a 16.2 \AA^2 , si ricava l'area superficiale. Infine, dividendo per la massa del campione analizzato, si ottiene l'area superficiale specifica.

Il volume totale dei pori è stato calcolato a partire dal volume di gas adsorbito a una pressione relativa prossima all'unità, assumendo che i pori siano pieni di adsorbato liquido. Si utilizza quindi l'equazione 3.6:

$$V_{tot} = \frac{P_{amb} V_{ads} \widetilde{V}_{N_2}}{T_{amb}} \quad (3.6)$$

in cui P_{amb} è la pressione ambiente, T_{amb} è la temperatura ambiente, V_{ads} è il volume di gas adsorbito, \widetilde{V}_{N_2} è il volume molare di adsorbato liquido.

Per effettuare questa analisi, sono stati pesati entrambi i campioni (convenzionale e 3D) in quantità comprese tra i 50 e gli 80 mg e sono stati trattati con una corrente di N_2 a $260 \text{ }^\circ\text{C}$ per tre ore circa per rimuovere vapore acqueo ed eventuali impurezze. Questa analisi è poi stata condotta a una temperatura di 77 K attraverso lo strumento ASAP 2020, Micromeritics.

3.3.2. Diffrazione di raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini, in polvere e allo stato solido. Mediante questa tecnica analitica si registrano le radiazioni X diffratte da materiali cristallini, secondo la legge di Bragg (3.7):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.7)$$

Ovvero solo se la differenza di cammino ottico tra raggio incidente e riflesso ($2d\sin\theta$) è un multiplo intero (n) della loro lunghezza d'onda (λ), si può avere interferenza costruttiva tra fascio incidente e campione cristallino e si può quindi osservare un massimo di diffrazione. Nello specifico, d è la distanza tra due piani del reticolo cristallino, θ è l'angolo di incidenza del raggio e λ è la lunghezza d'onda del raggio incidente, che essendo raggi X, oscilla tra 0

e 2 \AA , a seconda della sorgente. I diffrattori più comuni utilizzano come sorgente un anticatodo di rame, che genera raggi X con lunghezza d'onda pari a 1.54 \AA , dimensione comparabile con le distanze interplanari del materiale cristallino.

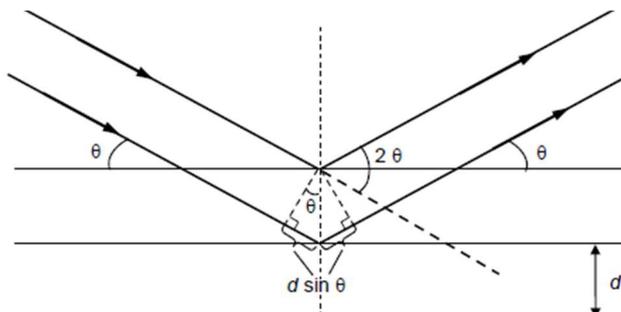


Fig. 3.7. Diffrazione dei raggi X da centri di diffrazione disposti in maniera ordinata su un reticolo cristallino: rappresentazione grafica della legge di Bragg.

Noto λ e misurato θ per una data orientazione del cristallo, si ricava d ovvero la distanza tra i piani reticolari perpendicolari alla data orientazione. Per risalire alla struttura completa del cristallo bisogna ripetere le misure per varie orientazioni. Una volta fatto uno spettro di raggi X, si ottiene un *diffattogramma* che rappresenta l'intensità del segnale generato dall'interferenza costruttiva delle radiazioni diffratte, in funzione dell'angolo di incidenza del raggio. In questo modo, le fasi cristalline di campioni non noti possono essere identificate confrontando il modello di diffrazione dei raggi X con modelli noti di metalli e ossidi, contenuti in banche dati. Le informazioni ottenute sono principalmente qualitative, ma possono diventare anche quantitative, infatti ogni picco registrato nel diffattogramma corrisponde a un piano cristallino specifico contrassegnato da una terna di Miller, mentre dall'intensità del picco è possibile ricavare la dimensione dei cristalli, attraverso la relazione di Debye-Scherrer (3.8):

$$D = \frac{K\lambda}{b \cos \theta} \quad (3.8)$$

in cui K è una costante, generalmente pari a 1 e b è l'ampiezza del picco a metà altezza.

Un diffrattometro a raggi X (Fig. 3.8) è costituito da 3 elementi: una sorgente di radiazioni, un portacampioni e un rivelatore. La sorgente e il rivelatore ruotano simultaneamente intorno al campione che rimane fisso, con lo scopo di irradiare il campione con angoli diversi e di intercettare il raggio X rifratto con un angolo doppio rispetto a quello incidente.

Attraverso il goniometro vengono determinati angolo di incidenza e di scattering.

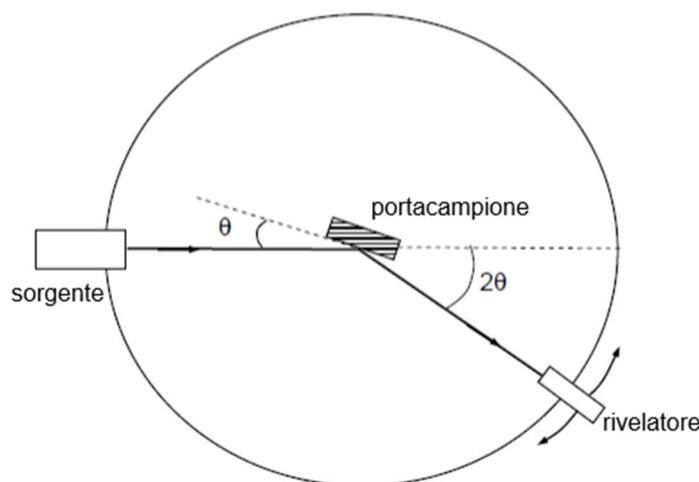


Fig. 3.8. Rappresentazione schematica di un diffrattometro a raggi X.

Per effettuare queste analisi è stato utilizzato un diffrattometro per polveri (X'Pert 3710 X-Ray, Philips, Eindhoven, The Netherlands). L'identificazione delle molecole presenti nel catalizzatore è stata effettuata comparando il diffrattogramma ottenuto sperimentalmente con il database JCPDS.

3.3.3. Misure di riducibilità a temperatura programmata (TPR)

La tecnica di riduzione in programmata di temperatura è una tecnica di caratterizzazione dei materiali comunemente usata in catalisi per studiare la chimica superficiale dei metalli o degli ossidi di metalli al variare della temperatura; nello specifico fornisce approfondimenti accurati sulla riducibilità del catalizzatore. La tecnica prevede l'utilizzo di un gas che riduca il solido mentre la temperatura del sistema viene modificata in un modo predeterminato. Nei sistemi più comuni il gas utilizzato è l'idrogeno, la cui concentrazione viene monitorata a valle del reattore. Lo strumento permette, infatti, di determinare la quantità totale di agente riducente consumato, solitamente visualizzato in funzione della temperatura del reattore.

Un tipico profilo di riduzione, consiste in una serie di picchi. Ciascun picco rappresenta un distinto processo di riduzione che coinvolge un particolare componente chimico del solido. La posizione di un picco nel profilo è determinata dalla natura chimica e dall'ambiente del componente chimico e l'area del picco riflette la concentrazione di quel componente presente nel solido [62].

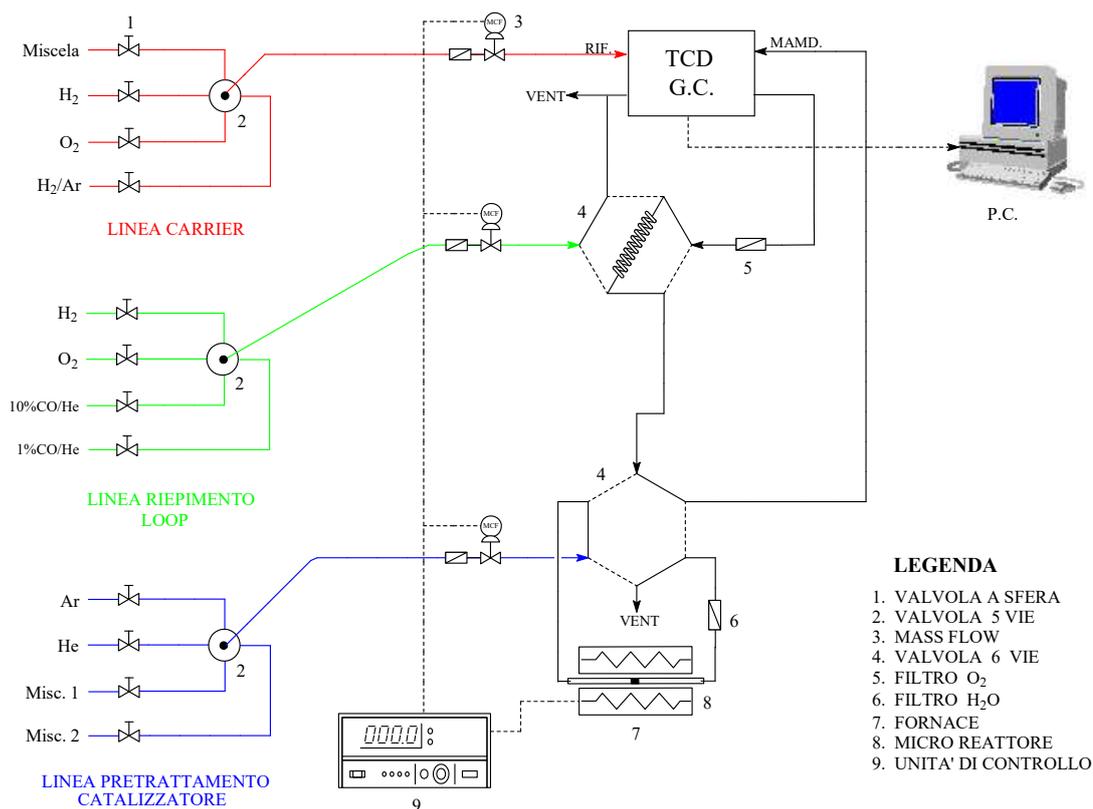


Fig. 3.9. Rappresentazione schematica di un impianto per analisi TPR.

L'impianto utilizzato per le misure TPR è rappresentato in maniera schematica in Fig. 3.9; esso è composto da un reattore lineare in quarzo al cui interno viene posta una termocoppia per la determinazione della temperatura. Il reattore è posto all'interno di un forno tubolare coibentato che permette di seguire il programma di temperatura impostato per lo svolgimento dell'analisi, attraverso un regolatore di temperatura programmabile. L'impianto viene completato da un rivelatore TCD (Thermal Conductivity Detector), che in base alla variazione di conducibilità termica tra il gas in ingresso e il gas in uscita, dovuta al consumo del gas reagente, fornisce un segnale più o meno intenso. Il rivelatore è collegato a un PC per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati.

Le misure TPR sono state realizzate utilizzando un micro-impianto a flusso per la caratterizzazione dei catalizzatori solidi. Tale impianto è composto da un reattore lineare in quarzo (migliori proprietà termiche rispetto al vetro e con dimensioni pari a d_{int} , 4 mm; l , 180 mm) all'interno del quale il catalizzatore è posto tra due pistoni di lana di quarzo (che permettono l'immobilizzazione del campione). Nel reattore viene alimentata la miscela riducente 5% H₂/Ar, che è la composizione ottimale per registrare al rivelatore significative

differenze di conducibilità termica. La miscela 5% H₂/Ar viene alimentata con una portata di 60 mL/min, previa purificazione da eventuali tracce di O₂ e H₂O. All'esterno del reattore viene opportunamente posta una termocoppia per la determinazione di temperatura; il tutto è posto all'interno di un forno tubolare coibentato sottoposto ad un programma di temperatura nell'intervallo 20-800 °C, utilizzando una velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min ed un rivelatore a conducibilità termica (TCD) collegato ad un PC per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati.

3.3.4. Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

Le tecniche microscopiche hanno lo scopo di ottenere informazioni sulla natura morfologica e strutturale dei catalizzatori in studio. Nel caso in esame è stato utilizzato un microscopio elettronico a trasmissione (TEM). La microscopia elettronica in trasmissione è una tecnica di analisi che permette di studiare e caratterizzare microfasi e interfacce e fornisce la possibilità di ottenere informazioni sui parametri reticolari tramite esperimenti di diffrazione elettronica ed immagini ad alta risoluzione. Nello specifico possono essere effettuati studi di:

- Morfologia: forma, dimensioni, disposizione e difetti dei microcristalli o delle particelle osservate sul campione.
- Cristallografia: disposizione degli atomi sul materiale costituente il campione, rilievo di difetti su scala atomica.
- Composizione: gli elementi ed i composti presenti sul campione e i loro rapporti relativi in aree di pochi nanometri di diametro.

Il microscopio elettronico non usa la luce ma un fascio di elettroni, sfruttando la dualità onda-particella. Come è possibile vedere in Fig. 3.10, esso è costituito da una sorgente di emissione di elettroni, una pompa a vuoto, lenti elettromagnetiche, un detector di elettroni e da una lastra fotografica, pellicola o schermo fluorescente.

Nel dettaglio:

- sorgente di elettroni (fornisce il fascio di elettroni);
- pompa a vuoto (crea il vuoto sia nella camera nella quale è contenuto il campione, che nel tubo principale in cui passa il fascio di elettroni);
- lenti (si può osservare un condensatore magnetico che indirizza il fascio di elettroni sul campione. Inoltre vi sono due lenti magnetiche che fungono rispettivamente da obiettivo e da proiettore);

- rivelatore di elettroni (è un rivelatore che cattura gli elettroni secondari emessi in seguito all'attraversamento del campione da parte degli elettroni primari);
- lastra o schermo fluorescente (serve a raccogliere le immagini restituite al microscopio).

Una volta prodotto il fascio di elettroni, questi vengono accelerati, passano in una zona dove è stato creato artificialmente il vuoto e infine attraversano il campione modificandolo e imprimendone l'immagine. Successivamente, il fascio è ingrandito da altre lenti e rilevato utilizzando, per esempio, la fluorescenza.

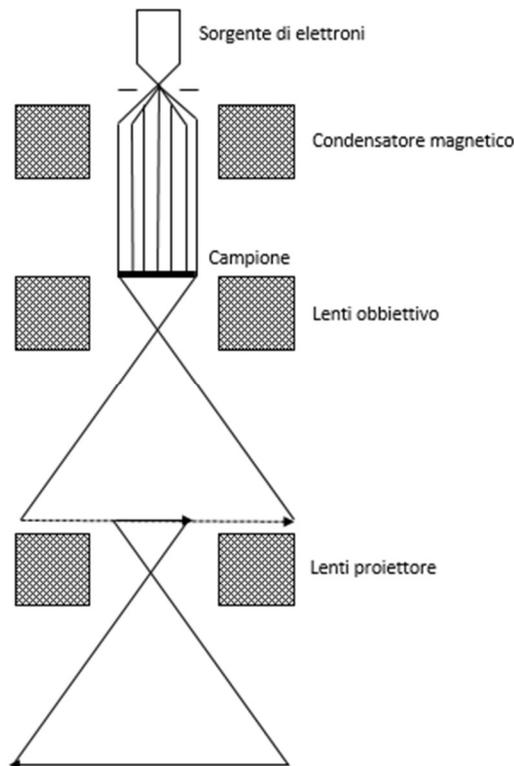


Fig. 3.10. Rappresentazione schematica di un microscopio a trasmissione di elettroni.

La limitazione più significativa del TEM, riguarda la preparazione del campione, infatti se questo è un solido intero, è necessario che abbia uno spessore molto sottile, solitamente inferiore a 100 nm; se invece è un campione in polvere è necessario disaggregarlo. Per disaggregare la polvere, generalmente si sospende in una soluzione alcolica con elevata volatilità affinché evapori facilmente, successivamente si mette in un bagno a ultrasuoni e se ne preleva una goccia su un retino di rame. Il grande vantaggio della TEM è l'alta risoluzione ($<10 \text{ \AA}$) garantita da un'energia degli elettroni pari a 100 keV, infatti mentre il

limite teorico di ingrandimento per un microscopio ottico è di circa 1200x, un microscopio a trasmissione di elettroni può ingrandire e risolvere un campione oltre 1.000.000x.

I sistemi catalitici sono stati analizzati dopo opportuna riduzione in H₂ a 300°C per 1h (F=100 ml/min), raffreddamento in H₂ fino a temperatura atmosferica e successiva passivazione in miscela di O₂/N₂ (10 vol.%). Nella preparazione dei campioni per l'analisi TEM, una piccola quantità di ciascun campione ridotto e passivato è stata dispersa in alcol isopropilico e posta sotto ultrasuoni per alcuni minuti. Una goccia della dispersione così ottenuta è stata quindi distribuita accuratamente sulla superficie di un retino standard in Cu supportato su carbone ed introdotto nella camera di analisi del microscopio (TEM, Philips CM12).

3.4. Prove di durata e attività

3.4.1. Condizioni operative

Le misure di attività catalitica sono state effettuate nell'intervallo di temperatura 200-260 °C, ad una pressione totale pari a 30 bar, utilizzando una miscela di alimentazione, costituita da H₂, CO₂ e N₂ (quest'ultimo utilizzato come standard interno) nelle percentuali in volume rispettivamente di: 69%, 23% e 8%. Tale miscela è stata alimentata con una velocità spaziale (*GHSV, Gas Hourly Space Velocity*) di 8,800 ML·kg_{cat}⁻¹ h⁻¹. Prima della reazione tutti i sistemi catalitici sono stati pre-ridotti a 300 °C per 1 h in atmosfera di idrogeno. Le prove di durata sono state condotte in condizioni isoterme, operando a 260 °C e 30 bar per circa 24 ore.

3.4.2. Configurazione reattoristica

Le prove catalitiche sono state effettuate in un reattore continuo a letto fisso in acciaio inox AISI 316 rivestito in Inconel di 20 cm di lunghezza, con un diametro interno di 12,8 mm, incamiciato in un tondo metallico dello spessore di 10 mm in grado di assicurare un efficiente trasferimento di calore in condizione di reazione. La pressione all'interno del reattore è stata regolata mediante un "back-pressure", mentre la temperatura è stata misurata attraverso una termocoppia, posizionata in prossimità del catalizzatore affinché la misura sia più accurata possibile. Il catalizzatore è fissato e compattato all'interno del reattore attraverso due strati di lana di quarzo. Lo schema del reattore è illustrato in Fig. 3.11.

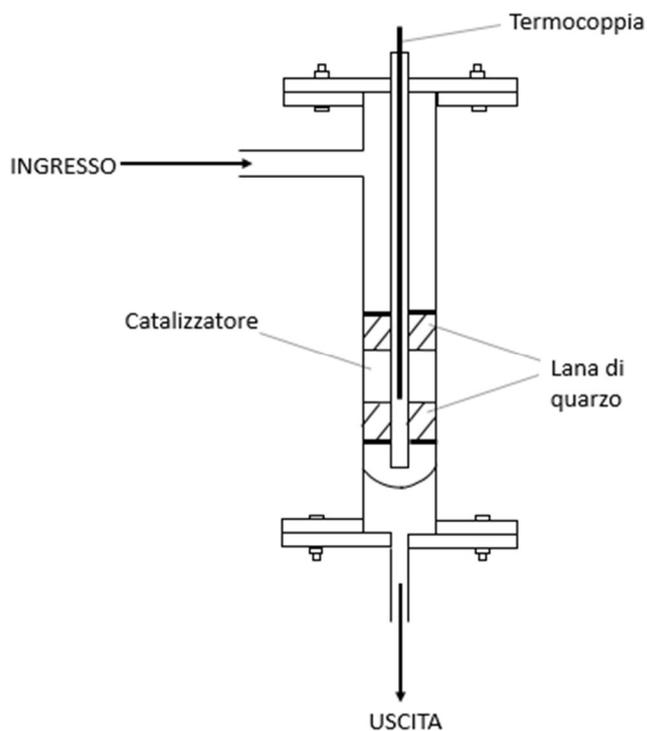


Fig. 3.11. Rappresentazione schematica del reattore impiegato per le prove catalitiche.

La composizione dello stream di alimentazione e di reazione è stata analizzata *on-line* mediante un gas-cromatografo connesso all'uscita del regolatore di pressione mediante due linee riscaldate a 150 °C e dotato di due valvole campionatrici e due sistemi di iniezione collegati a due rivelatori, TCD (rivelatore a termoconducibilità) e FID (rivelatore a ionizzazione di fiamma), rispettivamente per l'analisi dei gas permanenti e dei composti carboniosi (CH₄, MeOH, CO, ...). I sistemi di separazione sono costituiti da una colonna a setacci molecolari più una Porapak Q per i gas permanenti e da una colonna impaccata Hayesep per l'analisi del metanolo. Sia il sistema di reazione che il sistema analitico, con relativa elaborazione dati, operano automaticamente in continuo grazie a degli opportuni sistemi di controllo e a un sistema di allarme flusso-pressione-temperatura.

3.4.3. Attività sperimentale

Il testing catalitico per la sintesi di metanolo tramite idrogenazione della CO₂ è stato realizzato utilizzando un impianto da laboratorio operante a pressione (<35 bar), riportato in Fig. 3.12.

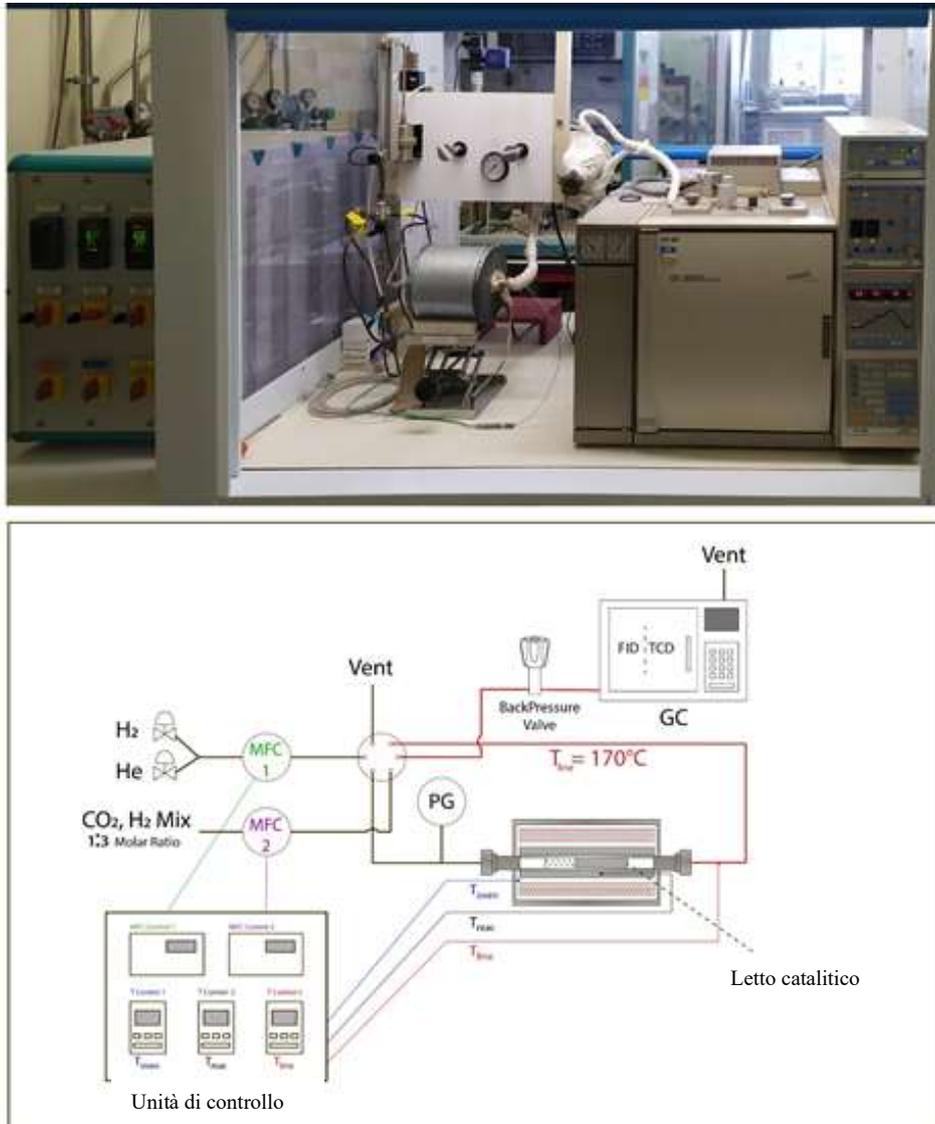


Fig. 3.12. Impianto sperimentale per la reazione di idrogenazione diretta di CO₂ a MeOH.

Per la procedura di testing sono stati innanzitutto caricati i catalizzatori all'interno del reattore, nel caso del catalizzatore convenzionale, questo è stato introdotto pellettizzato (mesh 40-70), il catalizzatore 3D è stato invece testato sotto forma di monolita. Successivamente il reattore è stato montato, collegato all'impianto e attraverso un sistema di "back-pressure", è stato portato alla pressione di 30 bar.

Come da prassi, sono state effettuate delle prove di tenuta per assicurarsi che non ci fossero perdite di gas dal reattore. Per questo motivo è stato verificato che i valori delle misure di pressione del reattore si fossero stabilizzati e, in caso contrario è stata utilizzata acqua saponata in corrispondenza dell'ingresso e dell'uscita dei reagenti e dei prodotti, per verificare quali fossero le fughe. Una volta accertatisi dell'assenza di perdite, prima di iniziare con il testing, il catalizzatore è stato ridotto a 300°C per 1 h in miscela 5% H₂/Ar (100 *stp* mL/min) a pressione atmosferica.

Conclusi questi step preliminari, si è passati all'attività di testing vera e propria, analizzando la composizione della miscela reagente in funzione del tempo. Per essere sicuri di alimentare una miscela reagente stabile in termini di composizione, ogni misura di concentrazione è stata ripetuta per quattro volte. Un'analisi completa dell'alimentazione ha richiesto un tempo di circa 25 minuti ed è stata effettuata per quattro valori di temperatura (200/220/240/260°C), con incrementi progressivi di 20 °C dopo stabilizzazione del dato catalitico ad una certa temperatura.

Terminate le prove di attività, sono state condotte le prove di stabilità: è stato riscaldato il letto catalitico fino alla temperatura di set-point fissata a 260 °C e si è passati alla misura della composizione della miscela reagente per un tempo di circa 24 ore.

3.4.4. Analisi dei dati

Nota la composizione della miscela in uscita e in entrata dal reattore è stato calcolato il valore di conversione della CO₂ con due metodi differenti per verificare la correttezza del calcolo. I metodi utilizzati sono quelli dello standard interno (a) e quello del bilancio di materia (b):

$$\zeta_{CO_2} = 1 - \left(\frac{CO_{2,out}}{CO_{2,in}} \frac{N_{2,in}}{N_{2,out}} \right) \quad (a)$$

$$\zeta_{CO_2} = \frac{CO_{2,out}}{\sum P_i + CO_{2,out}} \quad (b)$$

Sono stati poi calcolati i valori di selettività con gli stessi metodi:

$$S_{P_i} = \frac{P_i}{1 - CO_{2,out}} \quad (a')$$

$$S_{P_i} = \frac{P_i}{\sum P_i} \quad (b')$$

in cui:

- $CO_{2,out}$, $CO_{2,in}$, $N_{2,out}$, $N_{2,in}$ sono le concentrazioni di CO_2 e N_2 rispettivamente in uscita e in ingresso.
- P_i è la concentrazione di uno specifico prodotto i (CH_3OH , CO , DME).

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

Il presente Capitolo ha lo scopo di presentare e discutere i risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati sperimentali. È suddiviso in quattro paragrafi: il primo tratta i risultati ottenuti dallo studio dei vincoli termodinamici della reazione, il secondo illustra le proprietà strutturali e superficiali dei due sistemi catalitici, il terzo riporta i risultati dei test di attività e il quarto quelli dei test di stabilità.

4.1. Vincoli termodinamici e condizioni consigliate per la sintesi del metanolo

La Fig. 4.1 rappresenta l'andamento della conversione della CO₂ all'equilibrio per diversi valori di temperatura e mostra un confronto tra tre diversi casi:

- Reazione di formazione del metanolo MS

In accordo con quanto ci si aspetta la conversione diminuisce all'aumentare della temperatura, in quanto essendo una reazione esotermica, secondo il principio di Le Châtelier, l'equilibrio è spostato a sinistra in presenza di alte temperature.

- Reazione di reverse water gas shift (rWGS)

A differenza della reazione MS, questa è una reazione endotermica, per cui alle alte temperature l'equilibrio è spostato verso destra e quindi la conversione della CO₂ aumenta.

- Somma delle due reazioni competitive MS+RWGS

La conversione della CO₂ decresce tra i 200 e i 250 °C, presenta un minimo e successivamente cresce. Questo andamento descrive un chiaro concetto: alle basse temperature prevale la reazione di formazione del metanolo, alle alte temperature invece prevale la reazione di rWGS.

Le Fig. 4.2 e 4.3 rappresentano rispettivamente la resa a CH₃OH e la selettività del processo. Entrambi i grafici presentano un andamento decrescente con la temperatura di reazione, in accordo col fatto che all'aumentare della temperatura prevale la reazione di rWGS, risultando più favorito il processo di formazione del monossido di carbonio da anidride carbonica e idrogeno. Addirittura, a 400 °C, la formazione di metanolo risulta completamente inibita.

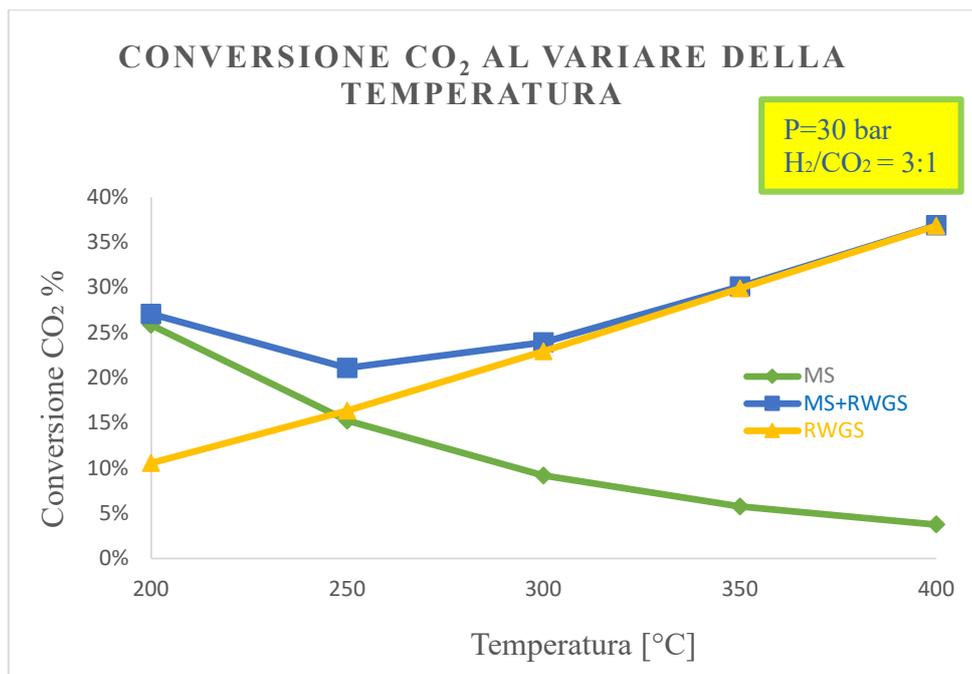


Fig. 4.1. Conversione della CO₂ all'equilibrio al variare della temperatura in 3 diversi casi: decorso della sola reazione di formazione del metanolo MS (verde), decorso della sola reazione di reverse water gas shift RWGS (giallo), decorso di entrambe le reazioni competitive MS+RWGS (blu).

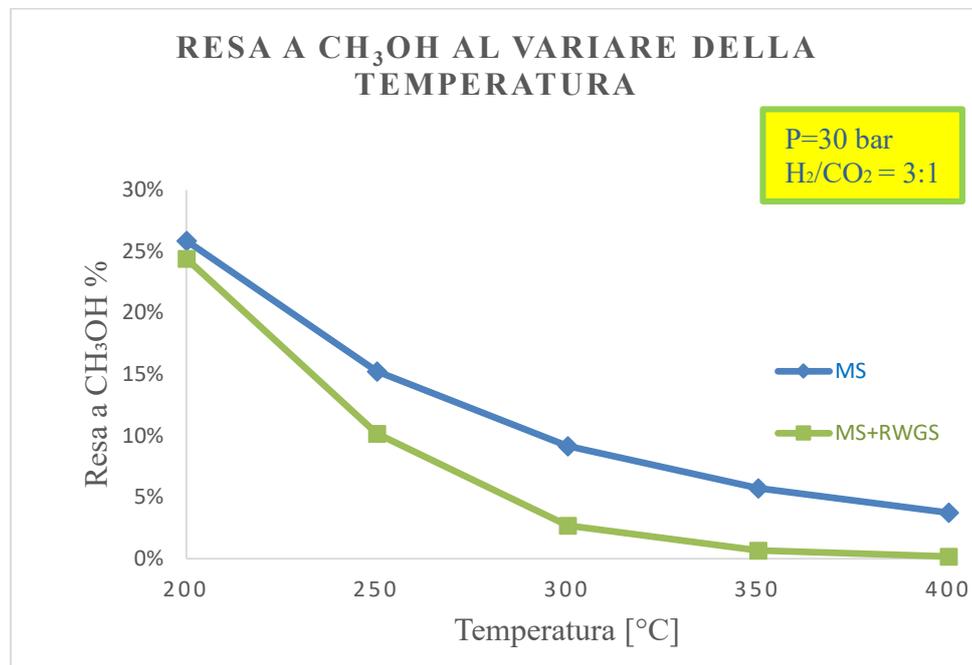


Fig. 4.2. Resa a metanolo all'equilibrio al variare della temperatura, in due diversi casi: decorso della sola reazione di formazione del metanolo MS (curva verde) e decorso di entrambe le reazioni competitive MS+RWGS (curva blu).

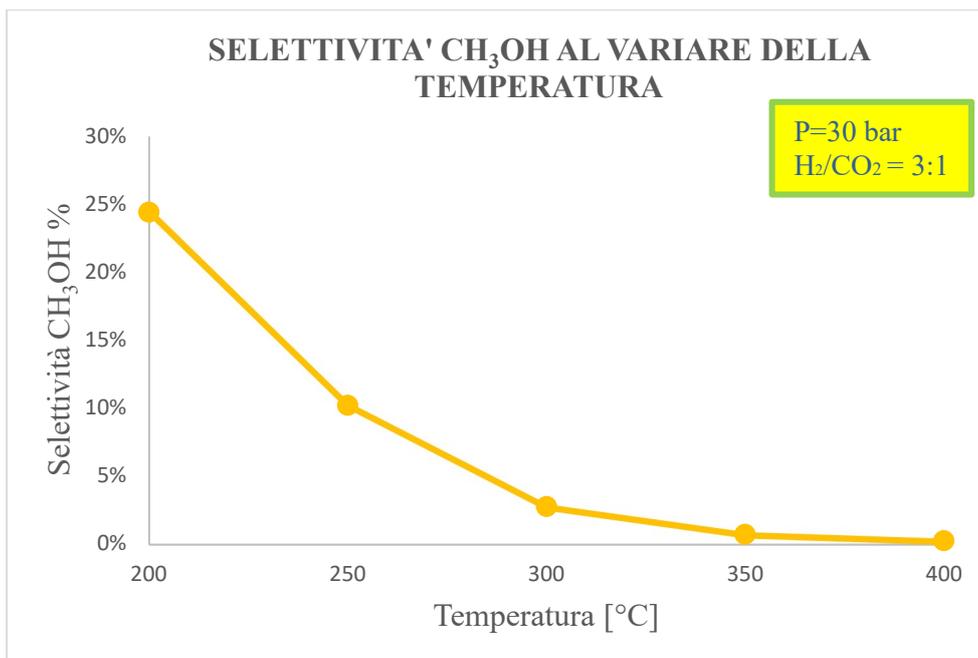


Fig. 4.3. Selettività a metanolo all'equilibrio al variare della temperatura, in presenza delle due reazioni competitive MS+RWGS.

In una visione diametralmente opposta invece, alla diminuzione della resa a metanolo, corrisponde un aumento della resa a monossido di carbonio, che è possibile osservare in Fig.4.4.

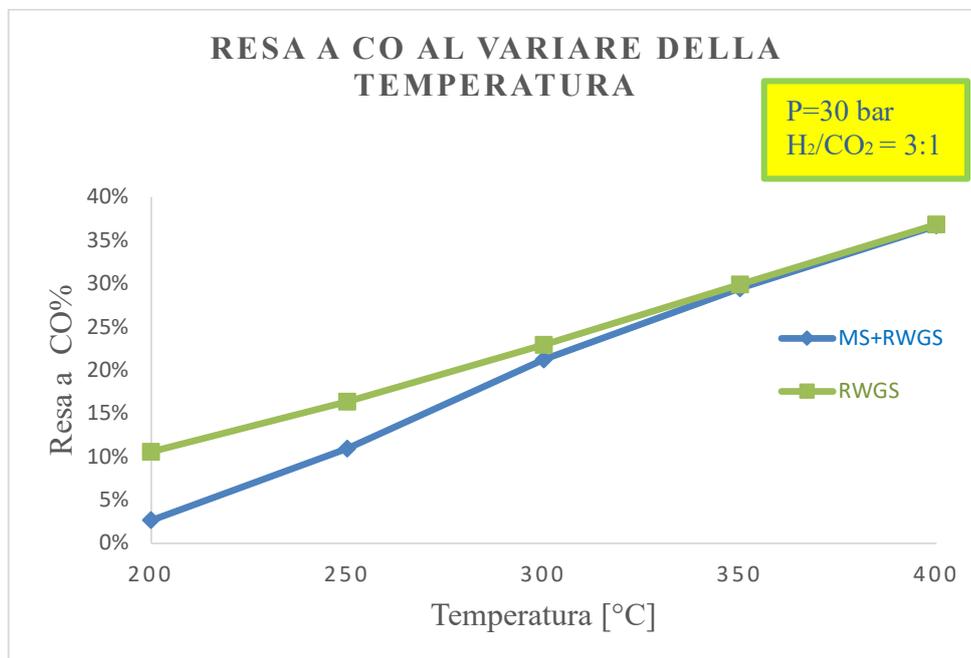


Fig. 4.4. Resa a monossido di carbonio all'equilibrio in funzione della temperatura in due diversi casi: decorso della sola reazione di RWGS (blu) e decorso delle reazioni competitive di formazione di metanolo e RWGS (verde).

La Fig. 4.5 mostra l'andamento della conversione della CO_2 in funzione della pressione. In accordo col principio di Le Châtelier, la reazione MS che prevede un decremento del numero di moli è favorita a più alta pressione, come confermato dall'incremento della conversione di CO_2 dal 10 al 30%, passando da 10 a 40 bar. Diversamente, la reazione rWGS non risulta influenzata dalla pressione operativa, in linea con una invariabilità del numero di moli tra reagenti e prodotti. Di conseguenza, l'andamento del processo globale (MS+rWGS) risulta prevalentemente condizionato dall'andamento della reazione di sintesi del metanolo (MS) in funzione della temperatura, con la conversione di CO_2 che aumenta all'aumentare della pressione.

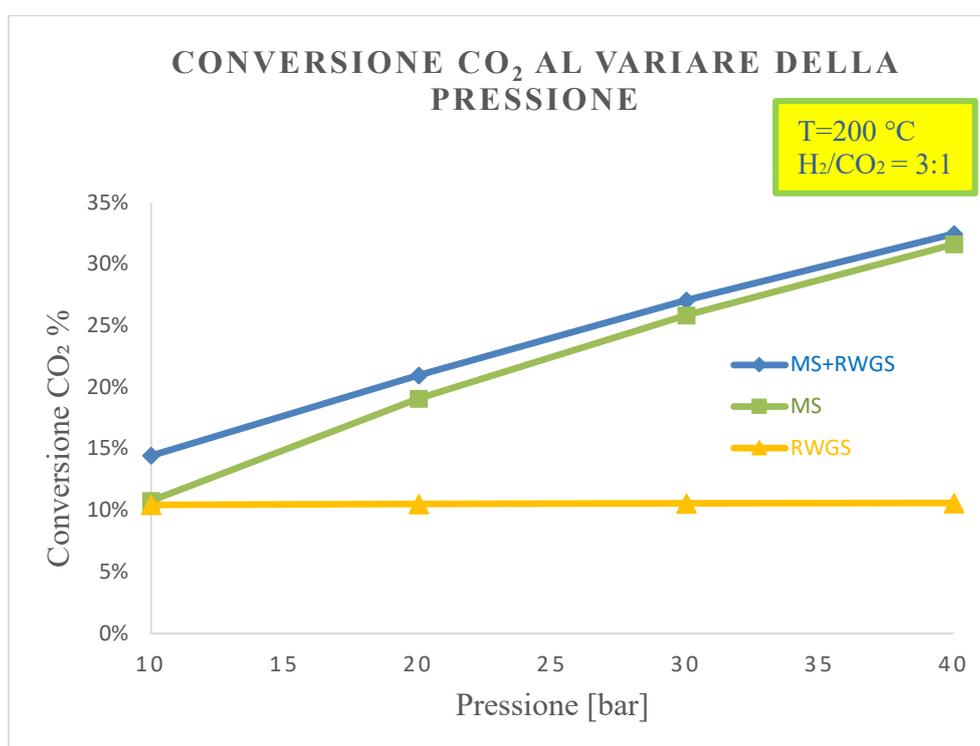


Fig. 4.5. Conversione della CO_2 all'equilibrio al variare della pressione nei tre diversi casi: decorso della sola reazione di formazione del metanolo MS (blu), decorso della sola reazione di reverse water gas shift RWGS (giallo), decorso di entrambe le reazioni competitive MS+RWGS (verde).

Le Fig. 4.6, 4.7 e 4.8 mostrano rispettivamente l'andamento della conversione della CO_2 , la resa a metanolo e la resa a monossido di carbonio, in funzione di pressione e temperatura. La Fig. 4.6 evidenzia ancora di più l'indipendenza della reazione di rWGS dalla pressione; infatti a temperature sempre più elevate, le curve relative alle diverse pressioni “collassano” in una singola curva. Stesso ragionamento si può fare per le Fig. 4.7 e 4.8.

Nella Fig. 4.7 si può notare quanto la resa a metanolo sia influenzata dalla pressione, infatti a 200°C e 40 bar, assume un valore pari a 30.54 %, mentre a 10 bar è pari a 7.69%.

Analizzando la Fig. 4.8 invece, si nota che la resa a CO è quasi indipendente dalla variazione di pressione e questo dipende proprio dal fatto che il monossido di carbonio si forma nella reazione di RWGS, che non è affetta dalla variazione di pressione.

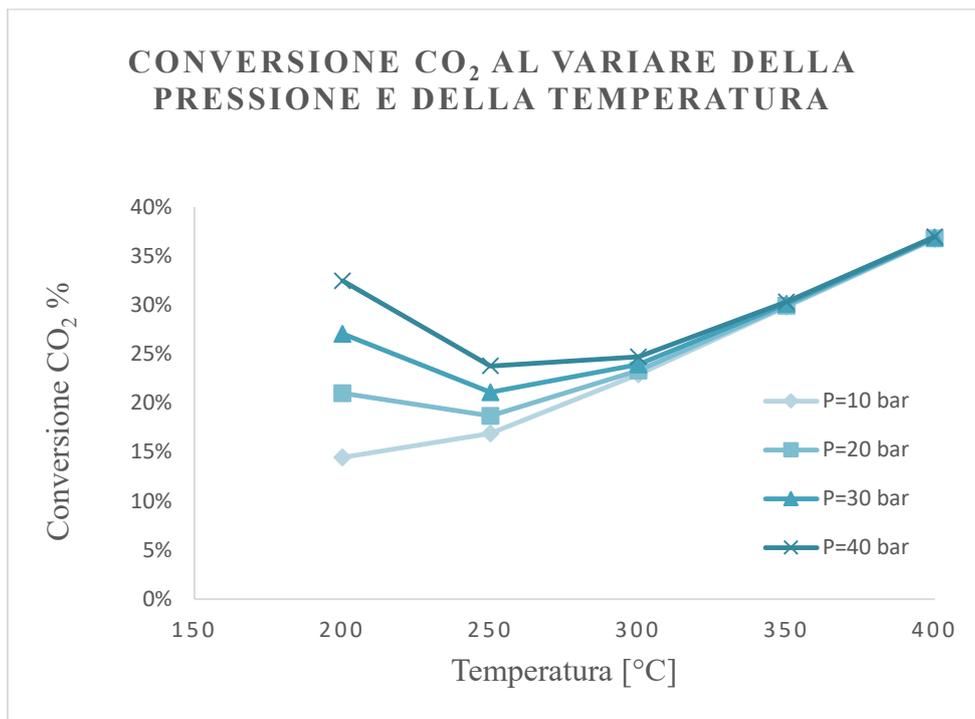


Fig. 4.6. Conversione della CO₂ all'equilibrio in funzione della variazione della pressione e della temperatura, nel decorso delle due reazioni competitive MS+RWGS.

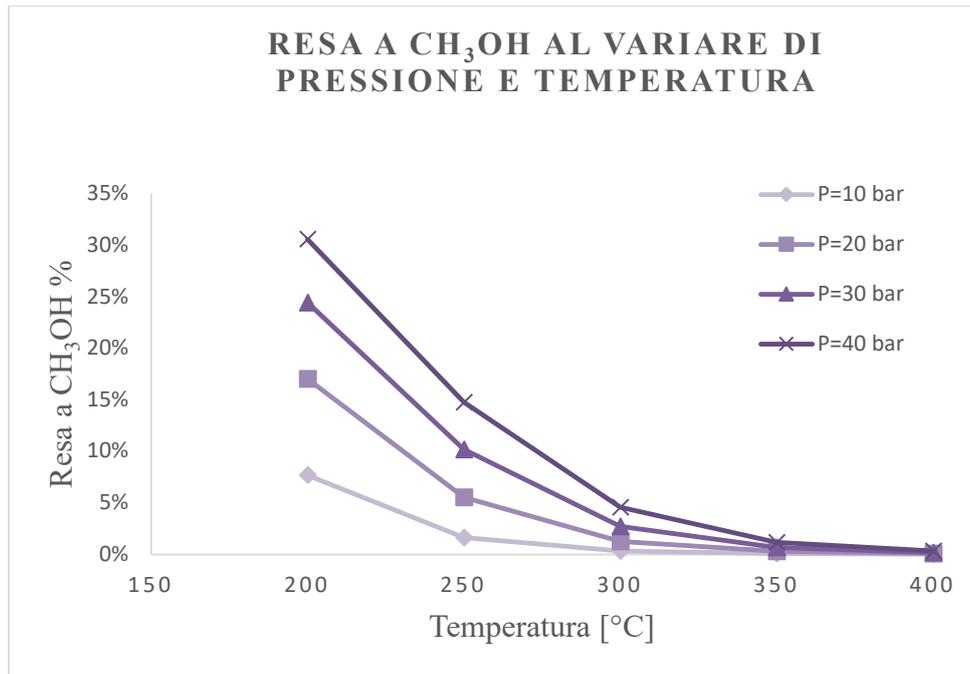


Fig. 4.7. Resa a metanolo all'equilibrio in funzione della variazione di pressione e temperatura, nel decorso delle due reazioni competitive MS+RWGS.

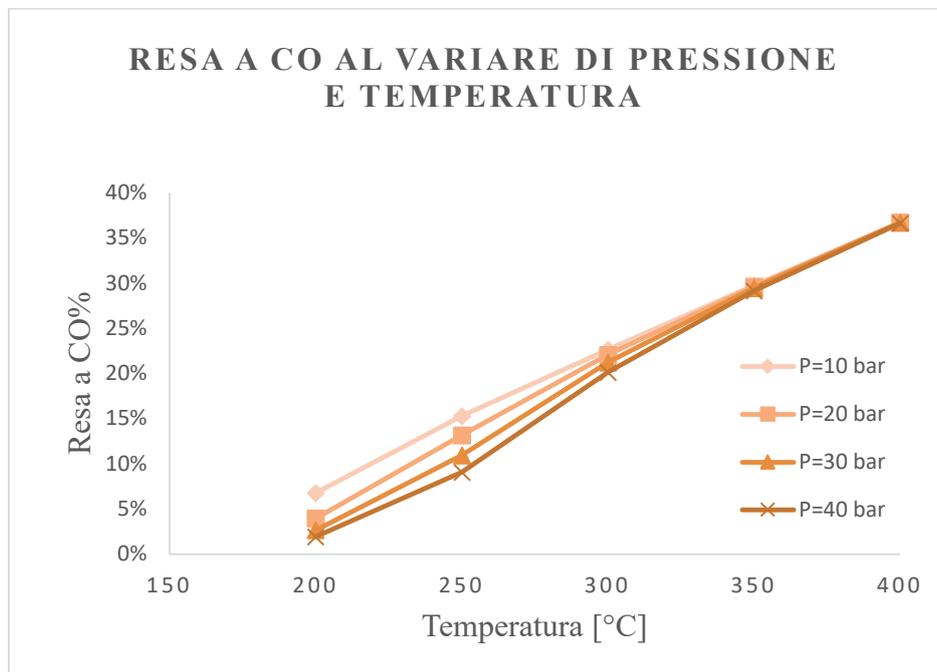


Fig. 4.8. Resa a monossido di carbonio all'equilibrio in funzione della variazione di pressione e temperatura, nel decorso delle due reazioni competitive MS+RWGS.

4.2. Proprietà strutturali e superficiali dei sistemi catalitici preparati

Il presente Paragrafo è suddiviso in quattro sottoparagrafi: il primo (§4.2.1) illustra i risultati sperimentali dell'analisi porosimetrica e dell'area superficiale totale dei campioni investigati; il secondo (§4.2.2) riporta i risultati dell'analisi XRD; il terzo (§4.2.3) l'analisi TEM e il quarto (§4.2.4) i risultati delle misure H₂-TPR.

4.2.1. Area superficiale specifica e porosimetria

La Tabella 4.1 mostra i risultati ottenuti dall'analisi porosimetrica effettuata sui due campioni CuZnZr preparati rispettivamente mediante coprecipitazione convenzionale e stampaggio 3D.

Tab. 4.1. Proprietà di “tessitura” dei campioni CuZnZr “pre-ridotti” a 300 °C in H₂.

<i>Catalizzatore</i>	<i>Area superficiale totale (m²/g)</i>	<i>Volume pori (cm³/g)</i>
<i>CuZnZr-cp</i>	145	0.228
<i>CuZnZr-3D</i>	110	0.171

Come si può osservare, in generale, il catalizzatore ottenuto mediante stampa 3D presenta valori di esposizione superficiale e di volume dei pori più bassi rispetto a quello ottenuto mediante preparazione convenzionale. Tale risultato è facilmente spiegabile con il fatto che l'utilizzo di leganti e l'estrusione del materiale stesso durante la stampa 3D riducono in qualche modo la porosità del campione.

4.2.2. XRD

I risultati delle misurazioni XRD eseguite per ottenere informazioni sulle fasi cristalline presenti sui campioni preparati (Fig. 4.9) evidenziano profili di diffrazione abbastanza simili, con due riflessi più intensi tipici della fase cristallina della tenorite, CuO (JCPDS 5-661). Si evidenziano anche i picchi relativi alla fase esagonale della zincite ZnO (JCPDS 36-1451) e dell'ossido di zirconio (JCPDS 42-1164).

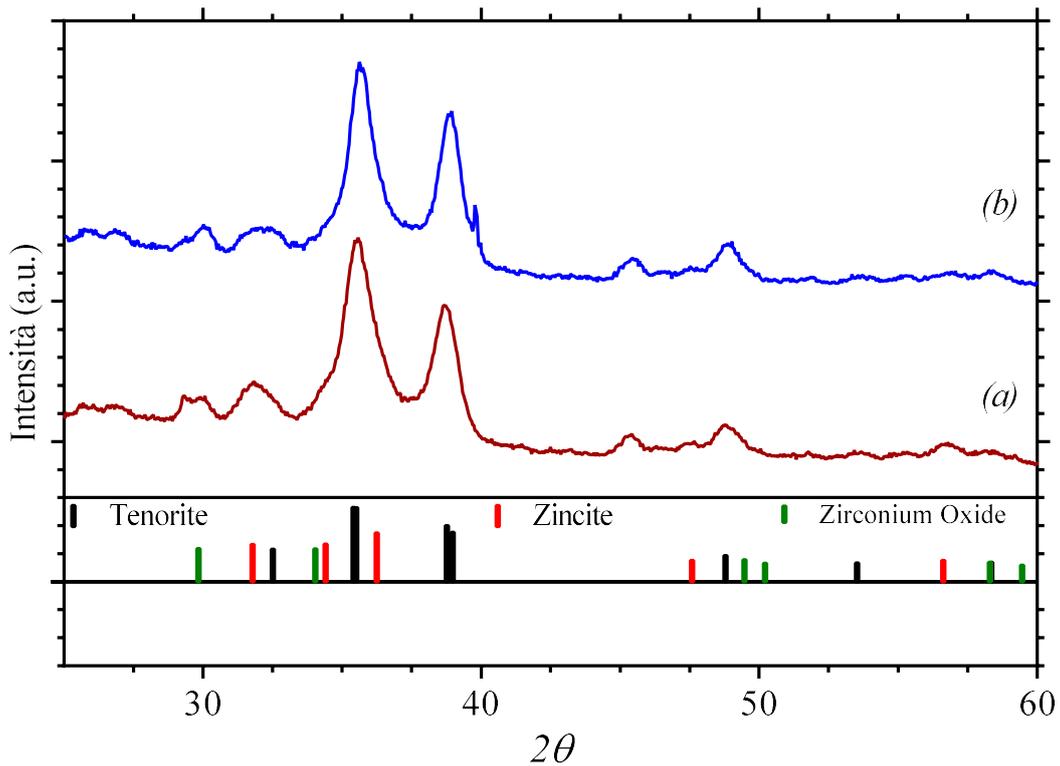


Fig. 4.9. XRD dei campioni CuZnZr: a) coprecipitato; b) stampato.

4.2.3 TEM

L'analisi TEM effettuata sugli stessi campioni (vedi Fig. 4.10) non ha evidenziato differenze significative da un punto di vista strutturale, con particelle di Cu omogeneamente distribuite e aventi dimensioni comprese tra 15 e 35 nm, circondate dagli ossidi di ZnO e ZrO₂ (particelle tondeggianti più chiare).

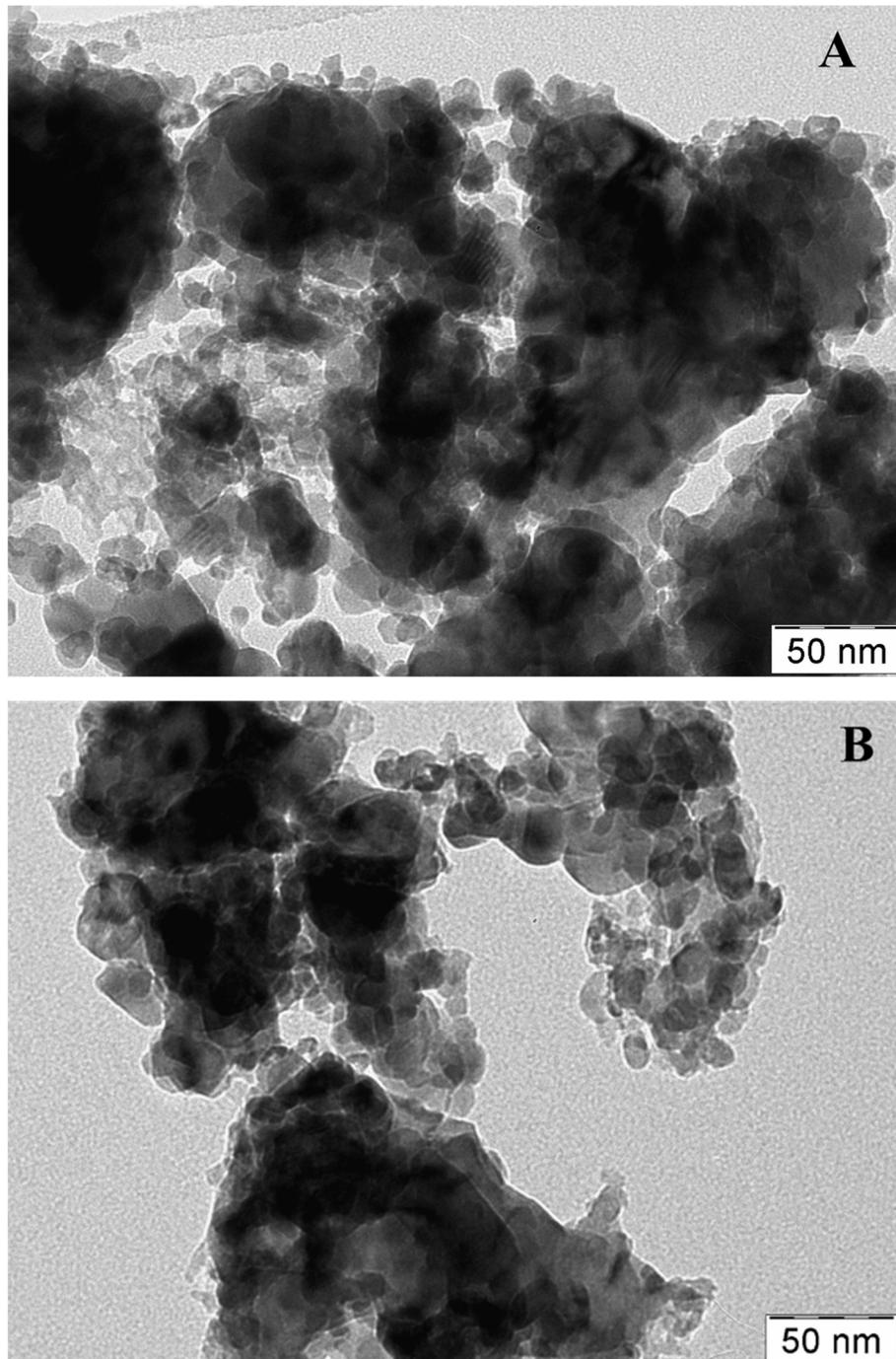


Fig. 4.10. Immagini TEM dei catalizzatori CuZnZr preparati per coprecipitazione convenzionale (A) e stampa 3D (B).

4.2.4. H₂-TPR

I profili TPR in Fig. 4.11 mostrano per ambedue i campioni un picco di consumo di H₂ principale centrato tra i 200 e i 300 °C (vedi anche Tabella 4.2) e con una spalla sul lato sinistro del massimo.

Tab. 4.2. Dati quantitativi delle misure TPR.

<i>Catalizzatore</i>	<i>Consumo H₂ (mmol/g_{cat})</i>	<i>T_{o,red}^a (°C)</i>	<i>T_{m,1}^b (°C)</i>	<i>H₂/Cu^c</i>
<i>CuZnZr-cp</i>	9.2	120	258	1.07
<i>CuZnZr-3D</i>	8.4	150	267	1.08

a) Temperatura di inizio riduzione.
 b) Temperatura del massimo di riduzione
 c) Rapporto H₂/Cu, determinato nell'intervallo 20-300 °C.

Tale picco è diagnostico di una riduzione quantitativa di CuO a Cu metallico al di sotto di 300 °C, mentre le leggere differenze sia nella temperatura di inizio di riduzione ($T_{o,red}$) che nella temperatura massima ($T_{m,1}$) possono essere spiegate in base all'entità dell'interazione rame-ossido(i), influenzata dalla diversa procedura di preparazione utilizzata. La deriva della linea di base osservata oltre i 400 °C è stata associata per i due campioni a una parziale riduzione degli ossidi.

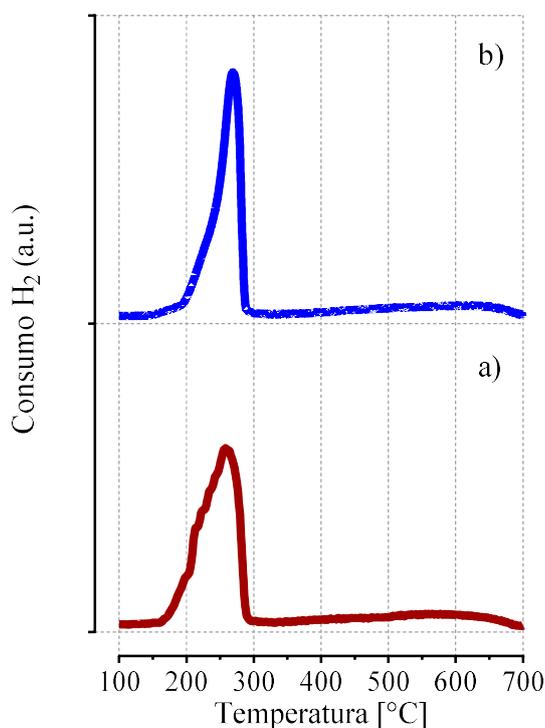


Fig. 4.11. Profili H₂-TPR: a) CuZnZr-cp; b) CuZnZr-3D.

Sebbene il consumo totale di H₂ (8,4-9,2 mmol g⁻¹) non permetta di evidenziare differenze significative in termini di riducibilità, per i due campioni il rapporto tra la quantità di H₂ consumata e la quantità di ossido di rame riducibile nell'intervallo di temperatura <300 °C è più alto (1,07-1,08) di quello atteso sulla base della stechiometria (H₂/Cu = 1,00). Questo surplus di consumo di H₂ è generalmente associato ad una forte interazione degli ossidi con cristalliti di rame in grado di immagazzinare grandi quantità di idrogeno sia in superficie che nelle regioni sub-superficiali.

4.3. Risultati del testing catalitico

I risultati delle misure di attività catalitica ottenuti nella reazione di idrogenazione diretta della CO₂ a metanolo sono riportati in Tabella 4.3, in termini di conversione di CO₂ (X_{CO_2} , %), selettività ai vari composti ottenuti (S_i , %) e resa a metanolo (Y_{MeOH} , %), nell'intervallo di temperatura 200-260 °C, ad una pressione di 30 bar e una velocità spaziale di 8,800 NL/Kg_{cat}/h.

Per visualizzare meglio il confronto tra l'attività del catalizzatore convenzionale e quella del catalizzatore 3D, sono stati riportati i grafici relativi ai valori presenti in Tabella 4.3.

In Fig. 4.12 è possibile osservare il profilo di conversione della CO₂ in funzione della temperatura: al crescere della temperatura, sia la reazione di formazione del metanolo che la reazione di rWGS vengono accelerate e infatti si registra un aumento della conversione. Dalle curve si nota che il catalizzatore 3D garantisce delle migliori performance soprattutto a bassa temperatura, evidentemente come risultato di una migliore distribuzione dei siti attivi che riduce le limitazioni dovute al trasferimento di massa soprattutto a più bassa temperatura (< 240 °C). In linea con le predizioni termodinamiche, a più alta temperatura l'attività di entrambi i sistemi è prossima all'equilibrio, con un valore di conversione di CO₂ intorno al 20% circa.

Tab. 4.3. Risultati dei test catalitici sulla reazione di idrogenazione della CO₂ (P_R : 30 bar; tempo di reazione: 1 h; $GHSV$: 8,800 NL/Kg_{cat}/h; CO₂/H₂/N₂: 3/9/1 v/v).

<i>Catalizzatore</i>	T_R °C	<i>Conversione</i> X_{CO_2} , %	<i>Selettività (S_i, %)</i>		<i>Resa</i> Y_{MeOH} , %
			<i>MeOH</i>	<i>CO</i>	
<i>CuZnZr-cp</i>	220	11.45	62.58	37.41	7,29
	240	17.14	49.07	50.93	8,39
	260	20.37	37.77	62.23	7,82
<i>CuZnZr-3D</i>	220	17.02	53.36	33.41	9,20
	240	20.29	38.8	40.76	8,05
	260	20.97	20.17	45.20	4,13

In Fig. 4.13 si riportano invece i valori di selettività a metanolo per entrambi i tipi di catalizzatore.

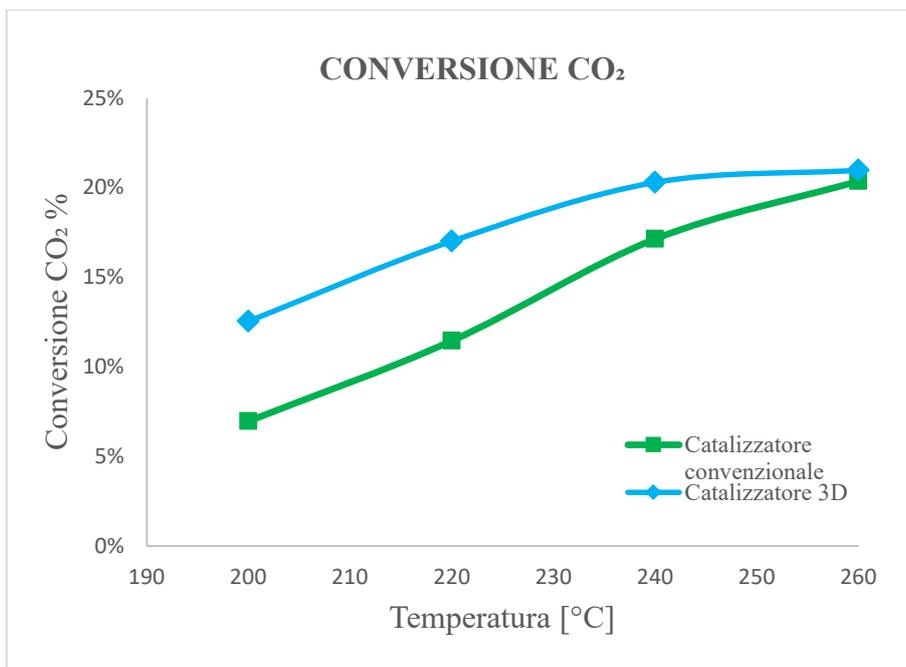


Fig. 4.12. Confronto tra catalizzatore convenzionale (curva verde) e catalizzatore 3D (curva blu): conversione della CO₂ in funzione della temperatura (P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; CO₂/H₂/N₂, 3/9/1 v/v).

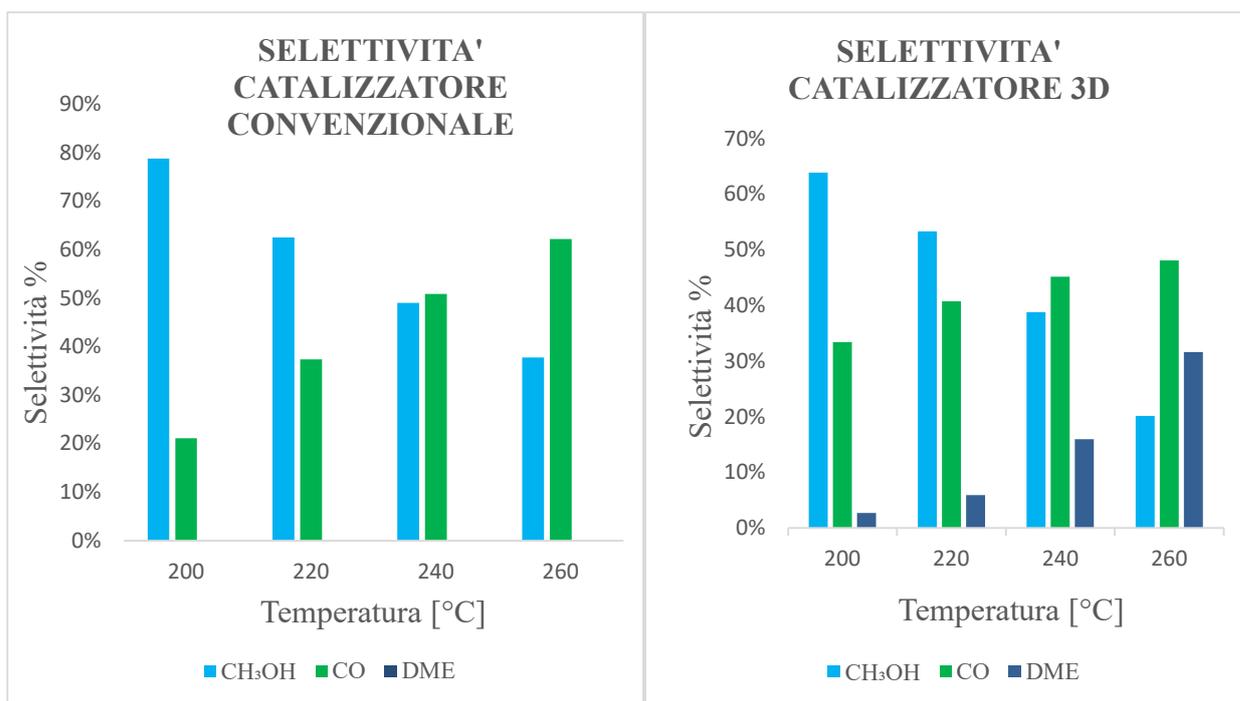


Fig. 4.13. Confronto tra catalizzatore convenzionale (a sinistra) e catalizzatore 3D (a destra): selettività a metanolo in funzione della temperatura (P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; CO₂/H₂/N₂, 3/9/1 v/v).

Tra i due sistemi preparati si può notare una differenza fondamentale: il catalizzatore 3D promuove la formazione di DME, tipicamente favorita in presenza di matrici acide in grado di disidratare il metanolo [63, 64, 65, 66]. La formazione di DME, nel caso delle prove catalitiche effettuate con il catalizzatore 3D è facilmente spiegabile in considerazione dell'utilizzo di alluminosilicati (bentonite) come additivi per la microestruzione.

Come si può osservare dal grafico, su entrambi i sistemi catalitici all'aumentare della temperatura viene favorita la reazione rWGS, con una diminuzione di selettività a metanolo ed un incremento di selettività a CO. In particolare, i valori di selettività registrati nel corso delle misure sperimentali sono stati del 79% e del 64% a 200 °C e del 38% e 20% a 260 °C, rispettivamente per il catalizzatore convenzionale e per il catalizzatore stampato in 3D. Peraltro, sul catalizzatore 3D la diminuzione di metanolo con la temperatura è da mettere anche in luce con una progressiva formazione di DME che a 260 °C è intorno al 30%.

In Fig. 4.14 è riportato l'andamento della resa a metanolo in funzione della temperatura: con il catalizzatore convenzionale si registra un massimo a 240 °C pari a 8.4%, con il catalizzatore 3D si raggiunge il 9.2% a 220 °C.

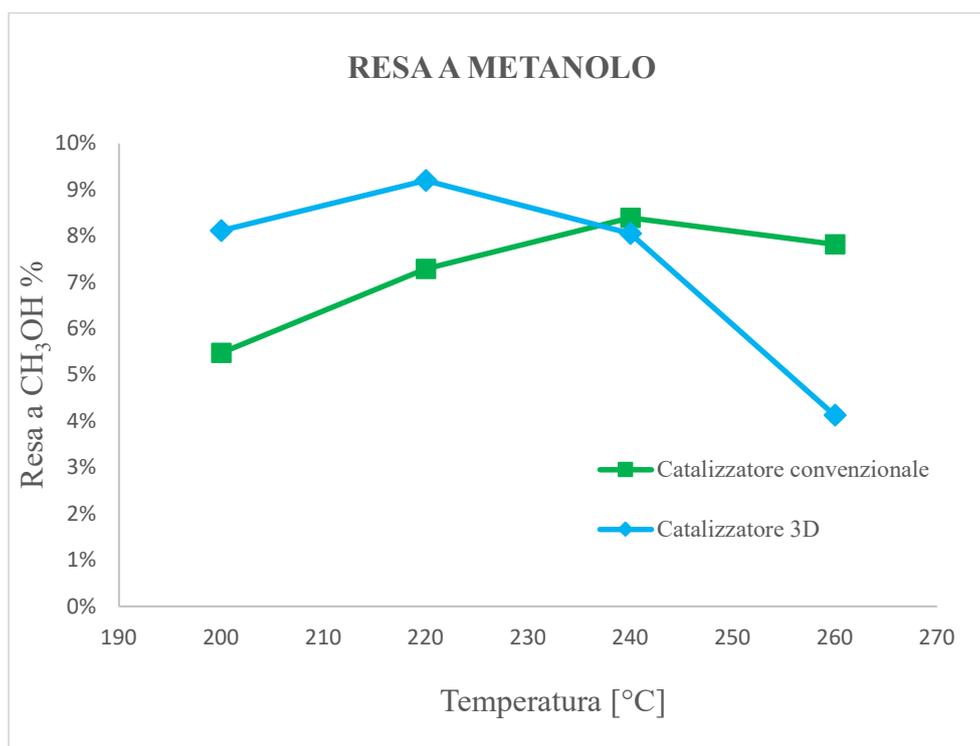


Fig. 4.14. Confronto tra catalizzatore convenzionale (curva verde) e catalizzatore 3D (curva blu): resa a metanolo in funzione della temperatura (P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; $CO_2/H_2/N_2$, 3/9/1 v/v).

In particolare, a temperature inferiori a 240 °C il catalizzatore 3D presenta rese a metanolo più elevate, come risultato di una più elevata conversione della CO₂ a bassa temperatura.

Un altro fattore che si è scelto di confrontare è la produttività oraria a metanolo (STY, *Space Time Yield*), ovvero la quantità di prodotto sintetizzata per unità di tempo e per unità di massa del catalizzatore. Il risultato è rappresentato in Fig. 4.15, in cui è possibile osservare per entrambi i campioni testati un andamento a vulcano della produttività in funzione della temperatura. In particolare, nel caso del catalizzatore 3D la produttività massima è stata registrata a 220 °C con un valore prossimo a 270 g_{CH₃OH} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹, mentre con il catalizzatore convenzionale è stato raggiunto un massimo di 243 g_{CH₃OH} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹ a 240 °C.

In generale, il catalizzatore 3D fornisce una produttività oraria a metanolo maggiore del catalizzatore coprecipitato nell'intervallo di temperatura compreso tra i 210 °C e i 260 °C.

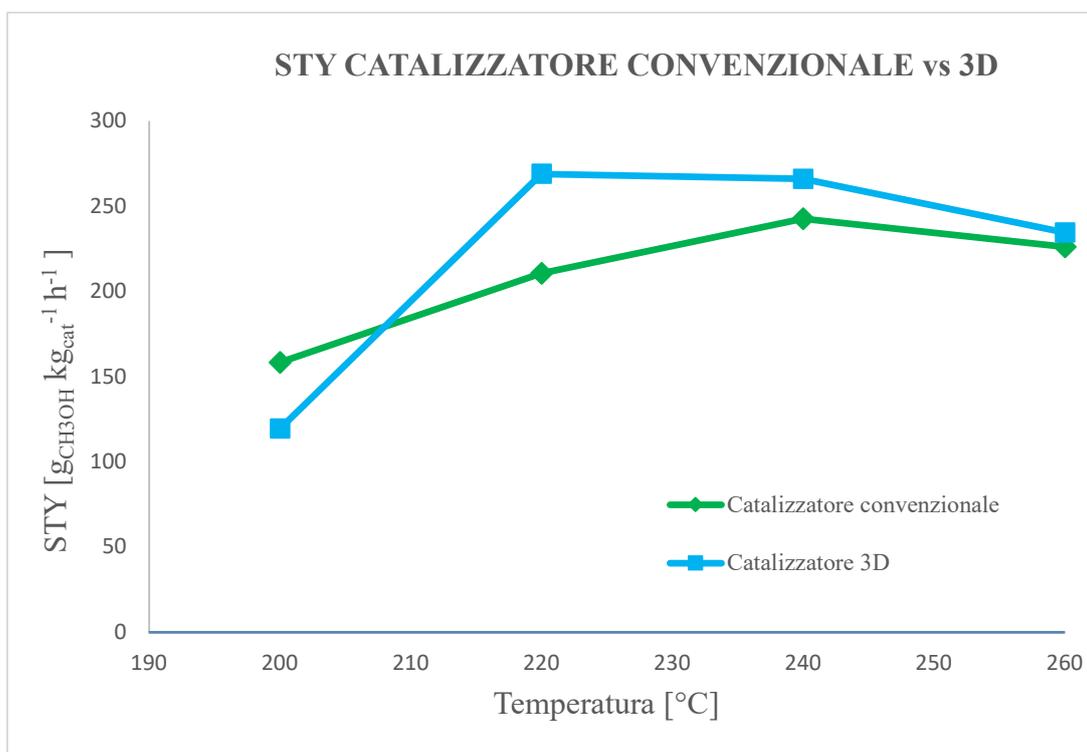


Fig. 4.15. Confronto tra catalizzatore convenzionale (curva verde) e catalizzatore 3D (curva blu): STY dei catalizzatori testati in funzione della temperatura (P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; CO₂/H₂/N₂, 3/9/1 v/v).

Per razionalizzare il comportamento catalitico, l'attività specifica dei due sistemi è stata confrontata in termini di velocità di reazione per unità di superficie. Dai dati elaborati in Fig. 4.16 è evidente come il catalizzatore 3D esibisca una migliore attività specifica rispetto al catalizzatore coprecipitato in tutto l'intervallo di temperatura considerato.

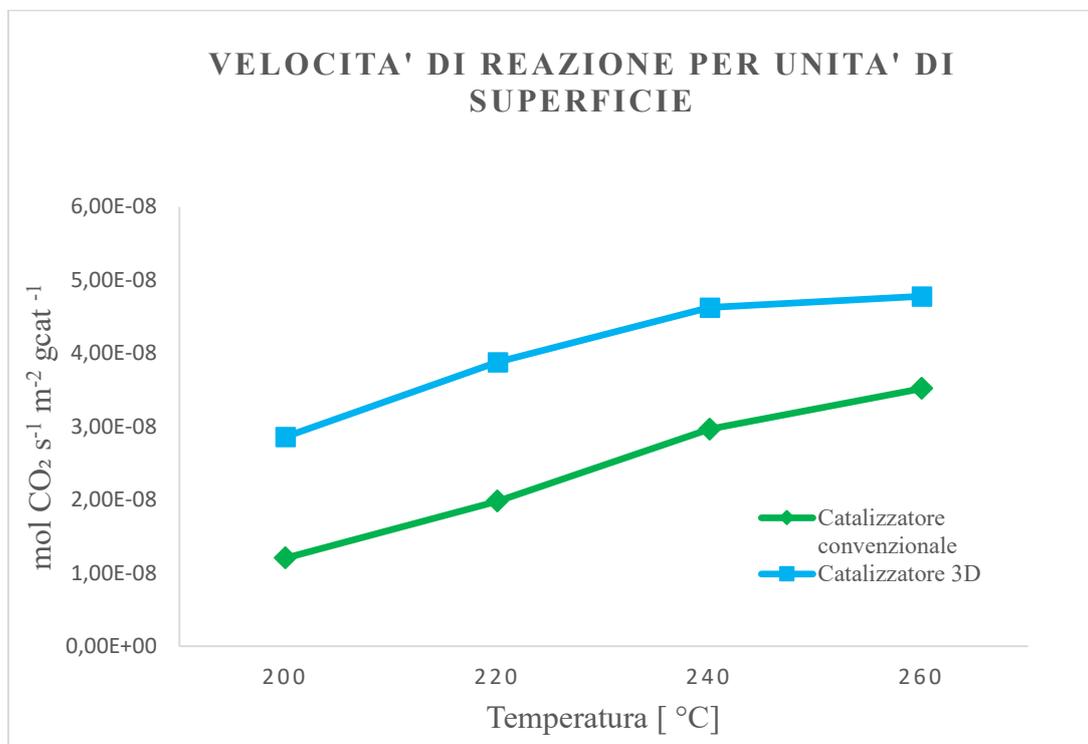


Fig. 4.16. Confronto tra catalizzatore convenzionale (curva verde) e catalizzatore 3D (curva blu): velocità di reazione normalizzata rispetto all'area superficiale in funzione della temperatura (P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; $CO_2/H_2/N_2$, 3/9/1 v/v).

4.4. Stabilità catalitica

Allo scopo di valutare la stabilità dei sistemi catalitici investigati nel tempo, i due sistemi investigati sono stati sottoposti ad una prova di durata, alla temperatura di 260 °C, ad una pressione di 30 bar ed una velocità spaziale di 2,200 NL/Kg_{cat}/h, più bassa rispetto a quella utilizzata nelle prove di confronto tra i vari sistemi investigati, in modo da lavorare a conversioni di CO₂ più elevate e quindi simulare condizioni operative in cui anche i fenomeni diffusionali possono esercitare una certa influenza sul profilo di attività-selettività. Nelle Fig. 4.17 e 4.18 sono riportati i risultati dei test di durata per i due sistemi catalitici investigati, su una scala temporale di 20 ore per il catalizzatore convenzionale e 28 ore per il catalizzatore 3D.

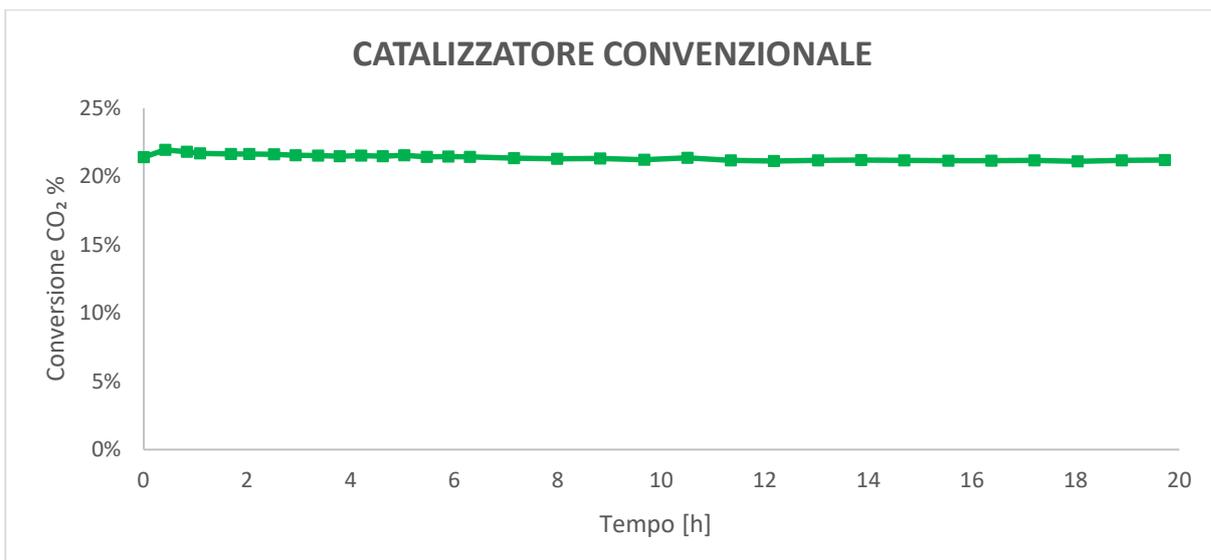


Fig. 4.17. Test di durata con il catalizzatore CuZnZr convenzionale (T_R 260 °C, P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; $CO_2/H_2/N_2$, 3/9/1 v/v).

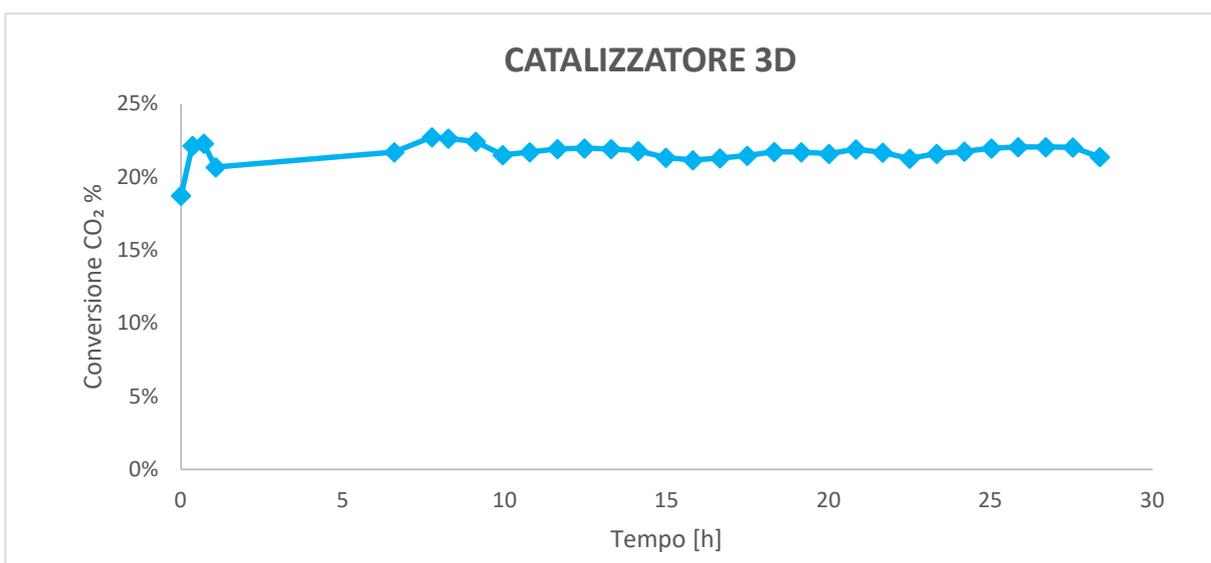


Fig. 4.18. Test di durata con il catalizzatore CuZnZr-3D (T_R 260 °C, P_R , 30 bar; $GHSV$: 8,800 NL/kg_{cat}/h; $CO_2/H_2/N_2$, 3/9/1 v/v).

Analizzando le curve di stabilità in funzione del tempo è stato possibile osservare non solo un'attività iniziale comparabile per i due sistemi con valori di conversione di CO₂ intorno al 22%, ma anche una significativa stabilità catalitica per tutta la durata delle prove sperimentali, dimostrando così ottime proprietà strutturali e catalitiche nelle condizioni operative adottate.

Nel complesso, questi risultati, oltre a dimostrare la fattibilità di un processo di sintesi del metanolo mediante idrogenazione della CO₂, evidenziano anche le potenzialità della stampa 3D quale strumento innovativo per la preparazione di materiali ibridi caratterizzati da proprietà chimico-fisiche e catalitiche controllate, in grado di replicare o addirittura migliorare il comportamento di materiali preparati secondo tecnologie convenzionali. È chiaro che l'intensificazione di processo che muove gli interessi legati alle nuove tecnologie catalitiche di utilizzazione dell'anidride carbonica spinge verso il continuo perfezionamento di sistemi sviluppati mediante stampa 3D, richiedendo ancora un'intensa attività di ricerca e sviluppo in grado di portare nel breve-medio termine ad uno sfruttamento industriale del prodotto e del processo.

5. CONCLUSIONI

Il presente lavoro di Tesi ha avuto come obiettivo la sintesi, la caratterizzazione e il testing catalitico di due sistemi multimetallici CuZnZr, per la sintesi di metanolo mediante idrogenazione dell'anidride carbonica. In particolare, utilizzando come riferimento un catalizzatore convenzionale precedentemente ottimizzato e preparato mediante il metodo di coprecipitazione per acido ossalico in soluzione alcolica (*gel oxalate coprecipitation*) con un rapporto relativo dei precursori metallici pari a 60/30/10 at.%, sono state messe a confronto le proprietà strutturali, morfologiche, superficiali di un catalizzatore innovativo realizzato mediante una tecnica di stampa 3D, valutandone poi il profilo di attività, selettività e stabilità nel tempo.

A partire da un'analisi termodinamica del processo, mediante l'utilizzo del software Aspen, sono stati identificati i vincoli termodinamici legati alla formazione di metanolo. In seguito a questo studio, si è deciso di operare in un intervallo di temperatura compreso tra i 200 e i 260 °C, ad una pressione di esercizio di 30 bar, posto che la reazione di idrogenazione della CO₂ a metanolo, essendo esotermica e procedendo con una riduzione del numero di moli, risulta favorita termodinamicamente dalle basse temperature e dalle alte pressioni.

L'attività sperimentale, eseguita presso i laboratori dell'Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" (ITAE) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Messina, è stata finalizzata alla determinazione delle proprietà chimico-fisiche dei due sistemi investigati ad all'analisi dei risultati delle misure di attività catalitica. A tal proposito sono state impiegate diverse tecniche per la caratterizzazione dei sistemi catalitici, quali: l'analisi porosimetrica e lo studio delle isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto liquido alla temperatura di -196 °C (BET), la diffrazione a raggi X (XRD), la microscopia a trasmissione elettronica (TEM) e le misure di riducibilità con idrogeno (H₂-TPR).

Dall'elaborazione dei risultati di caratterizzazione, è stato osservato che i due sistemi catalitici presentavano struttura, morfologia e proprietà redox simili, ma diversa area superficiale specifica (145 m²/g per il catalizzatore coprecipitato e 110 m²/g per il catalizzatore 3D). A fronte di una composizione analitica simile, le differenze di area superficiale sono state attribuite ai due diversi metodi di preparazione, in quanto la micro-estrazione 3D porta ad una significativa perdita di mesoporosità dovuta soprattutto all'utilizzo di additivi/leganti in fase di stampaggio.

Riguardo le misure di attività catalitica effettuate in un impianto da laboratorio equipaggiato con un reattore tubolare a letto fisso, il catalizzatore 3D ha mostrato una performance catalitica superiore a quella del catalizzatore coprecipitato in termini di conversione di CO₂, con valori compresi tra il 12 e il 20% nell'intervallo di temperatura considerato. In termini di selettività, posto che l'incremento della temperatura di reazione promuova il decorso della reazione di rWGS a scapito della reazione di sintesi del MeOH, l'utilizzo di leganti/additivi (silico-alluminati) per l'ottenimento della pasta che è stata estrusa per produrre il catalizzatore 3D ha determinato anche la formazione di una percentuale non trascurabile di DME, come risultato della disidratazione del metanolo favorita soprattutto sopra i 200 °C.

In generale, la resa a metanolo raggiunta con il catalizzatore coprecipitato è stata pari all'8% contro un valore del 9% ottenuta con il catalizzatore 3D. In termini assoluti, nelle condizioni sperimentali adottate tale valore si attesta tra i migliori fra quelli riportati nello stato dell'arte. Peraltro, normalizzando i valori di velocità di conversione rispetto all'area superficiale dei due sistemi, è stato verificato come l'attività specifica del catalizzatore 3D risulti circa 3 volte più alta del catalizzatore coprecipitato.

Confrontando i valori di produttività oraria a metanolo (STY) forniti dai due catalizzatori, è stato registrato un valore ottimale sul catalizzatore 3D e su quello coprecipitato rispettivamente corrispondente a 269 g_{CH₃OH} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹ a 220 °C e 243 g_{CH₃OH} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹ a 240 °C. In generale, il catalizzatore 3D ha esibito comunque una produttività maggiore a tutte le temperature comprese tra i 210 °C e i 260 °C.

Infine, i test di durata hanno permesso di evidenziare una sostanziale stabilità nel tempo dell'attività dei due sistemi, con andamenti paragonabili e costanti per oltre 20 ore di prove sperimentali continuative che hanno dimostrato così ottime proprietà strutturali e catalitiche nelle condizioni operative adottate.

Nel complesso, i risultati di questa Tesi, la cui attività sperimentale è stata penalizzata dall'emergenza sanitaria globale che ha fortemente limitato l'accesso ai laboratori di ricerca per molti mesi, hanno evidenziato che la stampa 3D può rappresentare uno strumento efficace per lo sviluppo di materiali innovativi con proprietà catalitiche per reazioni di interesse industriale. A tal proposito, è stato già avviato un programma sperimentale per l'ottimizzazione nella sintesi di nuovi sistemi catalitici per la reazione di idrogenazione diretta della CO₂ a metanolo.

Gli sviluppi futuri di questa attività sono finalizzati non solo alla definizione di nuove formulazioni catalitiche con fasi attive alternative al rame, ma soprattutto ad un miglioramento della tecnologia di stampa, in termini di nuovi additivi/leganti in grado di migliorare le proprietà strutturali e di superficie, senza interferire con il profilo di attività/selettività. In particolare, nel breve termine, è atteso che il perfezionamento delle tecniche di stampa 3D, non limitate alla micro-estrusione porterà a una diffusione di materiali con proprietà intelligenti in cui le proprietà chimico-fisiche possano essere 'confezionate' su misura.

In conclusione è stato dimostrato come la stampa 3D possa rappresentare un metodo di produzione efficiente di sistemi catalitici innovativi, progettati con geometrie e proprietà particolari per essere utilizzati nell'ambito di tecnologie produttive e di trasformazione in cui si renda indispensabile un notevole controllo e un'ottima riproducibilità della qualità del materiale e delle specifiche del processo.

Con riguardo alla microestrusione di sistemi a matrice con profilo monolitico, la stampa 3D possiede un grande potenziale per la preparazione di catalizzatori utilizzabili in reattori a letto fisso in alternativa ai tradizionali catalizzatori in polvere sintetizzati mediante tecniche convenzionali. E' infatti risaputo che i catalizzatori monolitici garantiscono un migliore trasporto di energia e di materia e minori perdite di carico rispetto ai catalizzatori pellettizzati, con performance migliori in termini di produttività specifica a prodotto desiderato.

Ovviamente l'applicazione di materiali 3D in processi tecnologici d'attualità passa sicuramente per una ottimizzazione e continua evoluzione delle tecniche di stampa 3D. In tal senso, risulta ancora da migliorare la precisione di stampa su scala nanometrica per un maggiore controllo delle strutture, come anche migliorabile risulta la velocità di produzione per un eventuale utilizzo su larga scala. È chiaro che l'intensificazione di processo che muove gli interessi legati alle nuove tecnologie catalitiche, come quella di utilizzazione dell'anidride carbonica, richiede ancora un'intensa attività di ricerca e sviluppo in grado di portare nel breve-medio termine ad uno sfruttamento industriale del prodotto e del processo.

Bibliografia

- [1] P. Battaglia et al., Methanol synthesis through CO₂ capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment. *Journal of CO₂ Utilization* **44**, 2021.
- [2] D. Romano, Isprambiente 2020.
<https://www.isprambiente.gov.it/files2020/eventi/gas-serra/romano.pdf>. [Consultato il giorno 10 04 2021].
- [3] S. Pappas, Live science 2020. <https://www.livescience.com/37003-global-warming.html>. [Consultato il giorno 7 4 2021].
- [4] IRENA, 2018.
https://irena.org//media/Files/IRENA/Agency/Publication/2018/Apr/IRENA_Report_GET_2018.pdf. [Consultato il giorno 13 5 2021].
- [5] A. Goepfert, G. A. Olah e G. Prakash, Toward a Sustainable Carbon Cycle: The Methanol economy. *Green Chemistry in practice*, 919-920, 2017.
- [6] G. Leonzio, State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. *Journal of CO₂ utilization*, **27**, 2018.
- [7] T. B. Nguyen e E. Zondervan, Methanol production from captured CO₂ using hydrogenation and reforming technologies_ environmental and economic evaluation. *Journal of CO₂ utilization* **34**, 2019.
- [8] A. Basile e F. Dalena, *Methanol: Science and engineering*, Elsevier, San Diego, 2017.
- [9] G. Bozzano e F. Manenti, Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016.
- [10] A. Ribeiro, J. Santos e A. Rodrigues, PSA design for stoichiometric adjustment of bio-syngas for methanol production and co-capture of carbon dioxide. *Chemical Engineering*, 2010.

- [11] N. Ouellette, H. Rogner e D. Scott, Hydrogen from remote excess hydroelectricity. Part II: hydrogen peroxide or biomethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995.
- [12] A. Alper e O. Orhan, CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, **3**, 2017.
- [13] Li et al., Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Catalysis Science and Technology*, **6**, 2014.
- [14] R. Guil-López et al., Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. *Materials*, **12**, 2019.
- [15] K. Tominaga et al., Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol Catalyzed by Ruthenium Cluster Anions in the Presence of Halide Anions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **68** (10), 1995.
- [16] S. Wessebaum et al., Hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a homogeneous ruthenium–Triphos catalyst: from mechanistic investigations to multiphase catalysis. *Chemical Science*, 2015.
- [17] K. Li, B. Peng e T. Peng, Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Conversion to Solar Fuels. *ACS Catalysis*, **6**(11), 2016.
- [18] F. Jiang et al., Insights into the Influence of CeO₂ Crystal Facet on CO₂ Hydrogenation to Methanol over Pd/CeO₂ Catalysts. *ACS Catalysis*, **10**, 2020.
- [19] T. Vu, A. Desgagnes e M. Iliuta, Efficient approaches to overcome challenges in material development for conventional and intensified CO₂ catalytic hydrogenation to CO, methanol, and DME. *Applied Catalysis A: General*, **617**, 2021.
- [20] C. Zhang et al., Preparation and CO₂ hydrogenation catalytic properties of alumina microsphere supported Cu-based catalyst by deposition-precipitation method. *Journal of CO₂ Utilization*, **17**, 2017.

- [21] 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 CO₂ utilization*, **298**, 2013.
- [22] T. Atshba et al., A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons. *Journal of CO₂ utilization*, **44**, 2021.
- [23] X. Liu et al., Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003.
- [24] S. Saeidi et al., Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future development. *Journal of CO₂ utilization*, **5**, 2014.
- [25] K. Li et al., CO₂ Hydrogenation to Methanol over ZrO₂ Containing Catalysts: Insights into ZrO₂ Induced Synergy. *ACS catalysis*, **9**, 2019.
- [26] S. Saeidi et al., Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, **85**, 2021.
- [27] Y. Jiang et al., Slurry methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over microspherical SiO₂ support Cu/ZnO catalysts. *Journal of CO₂ utilization*, **26**, 2018.
- [28] S. Li et al., Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/AlCeO catalyst. *Catalysis Today*, **339**, 2020.
- [29] T. Fujitani et al., Development of an active Ga₂O₃ supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, **125**, 1995.
- [30] A. Karelavic et al., The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. *Catalysis Science & Technology*, **5**, 2015.
- [31] K. Lee e J. Lee, Effects of catalyst composition on methanol synthesis from CO₂/H₂. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **12**, 1995.

- [32] J. Lee et al., A comparative study of methanol synthesis from CO₂/H₂ and CO/H₂ over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, **144**, 1993.
- [33] S. Xiao et al., Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. *Catalysis Today*, **281**, 2017.
- [34] X. Hou et al., Improved methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over CuZnAlZr catalysts with precursor pre-activation by formaldehyde. *Journal of Catalysis*, **379**, 2019.
- [35] S. Li et al., Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/AlCeO catalyst. *Catalysis Today*, **339**, 2020.
- [36] T. Phongamwong et al., CO₂ hydrogenation to methanol over CuO–ZnO–ZrO₂–SiO₂ catalysts: effects of SiO₂ content. *Chemical Engineering Journal*, **316**, 2017.
- [37] Y. Jiang et al., Slurry methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over micro-spherical SiO₂ support Cu/ZnO catalysts. *Journal of CO₂ Utilization*, **26**, 2018.
- [38] H. Bahruji et al., Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of CO₂ utilization*, **343**, 2016.
- [39] J. Song et al., The role of Al doping in Pd/ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **263**, 2020.
- [40] A. Malik et al., Development of highly selective PdZn/CeO₂ and Ca-doped PdZn/CeO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, **560**, 2018.
- [41] N. Koizumi et al., Effects of mesoporous silica supports and alkaline promoters on activity of Pd catalysts in CO₂ hydrogenation for methanol synthesis. *Catalysis Today*, **194**, 2012.
- [42] E. Fiordaliso et al., Intermetallic GaPd₂ Nanoparticles on SiO₂ for Low-Pressure CO₂ Hydrogenation to Methanol: Catalytic Performance and In Situ Characterization. *ACS Catalysis*, **5**(10), 2015.

- [43] L. Fan e K. Fujimoto, Promotive SMSI effect for hydrogenation of carbon dioxide to methanol on a Pd/CeO₂ catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*, **150**, 1994.
- [44] C. Chou e R. Lobo, Direct conversion of CO₂ into methanol over promoted indium oxide-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **583**, 2019.
- [45] K. Sun et al., Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*, **12**, 2015.
- [46] H. Jiang et al., Efficient hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd/In₂O₃/SBA-15 catalysts. *Journal of CO₂ utilization*, **36**, 2020.
- [47] H. Nguyen et al., Novel Ni-Ga alloy based catalyst for converting CO₂ to methanol,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **96**, 2018.
- [48] A. Vourros et al., Carbon dioxide hydrogenation over supported Au nanoparticles: Effect of the support. *Journal of CO₂ utilization*, **19**, 2017.
- [49] Y. Hartadi, D. Widmann e R. Behm, Methanol formation by CO₂ hydrogenation on Au/ZnO catalysts – Effect of total pressure and influence of CO on the reaction characteristics. *Journal of CO₂ utilization*, **333**, 2016.
- [50] G. Bonura et al., The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO₂ hydrogenation reaction to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **152-153**, 2014.
- [51] F. Arena et al., Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis*, **249**, 2007.
- [52] F. Arena et al., Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH. *Applied Catalysis A: General*, **350**, 2008.
- [53] M. Deraz, The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. Precipitation and impregnation methods.. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*, **1(2)** 2017.

- [54] J. Regalbuto, CATALYST PREPARATION: Science and Engineering, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2007.
- [55] F. Pinna, Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, **41**, 1998.
- [56] J. Schwarz, C. Contescu e A. Contescu, Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chemical Reviews*, **7**(1),1995.
- [57] M. Campanati, G. Fornasari e A. Vaccari, Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, **77**, 2003.
- [58] E. Bogdan e P. Michorczyk, 3D Printing in Heterogeneous Catalysis—The State of the Art. *Materials*, *MDPI*, **13**, 2020.
- [59] S. Lawson et al., Recent Advances in 3D Printing of Structured Materials for Adsorption and Catalysis application. *Chemical Reviews*, **121**, 2021.
- [60] T. Vu, A. Desgagnes e M. Iliuta, Efficient approaches to overcome challenges in material development for conventional and intensified CO₂ catalytic hydrogenation to CO, methanol, and DME. *Applied Catalysis A*, **6**, 2020.
- [61] M. Li e S. Tsang, Bimetallic catalysts for green methanol production via CO₂ and renewable hydrogen: a mini-review and prospects. *Catalysis Science & Technology*, **8**, 2018.
- [62] Jones, A. and McNicol, B., Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [63] G. Bonura et al., Desilicated ZSM-5 zeolite: Catalytic performances assessment in methanol to DME dehydration. *Microporous and Mesoporous Materials*, **302**, 2020.
- [64] F. Frusteri et al., Promoting Direct CO₂ Conversion to DME over Zeolite-based Hybrid Catalysts, *Petroleum Chemistry*, **60**, 2020.
- [65] G. Bonura, et al., Dimethyl ether as circular hydrogen carrier: Catalytic aspects of hydrogenation/dehydrogenation steps, *Journal of Energy Chemistry*, **58**, 2021.

- [66] G. Bonura, et al., Inside the reaction mechanism of direct CO₂ conversion to DME over zeolite-based hybrid catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **294**, 2021.

RINGRAZIAMENTI

A conclusione del mio progetto di Tesi vorrei ringraziare il mio relatore, il professore Raffaele Pirone e i miei tutor del CNR-Itae Giuseppe Bonura e Serena Todaro, i quali grazie alla loro umanità e professionalità mi hanno permesso non solo di portare a termine la mia ultima ‘sfida’ universitaria, ma soprattutto di aggiungere nuove competenze e nuove consapevolezze nel mio bagaglio.

Ringrazio mio papà per avermi trasmesso il suo coraggio e la sua caparbia; mia mamma per avermi reso una donna indipendente e per avermi insegnato che l’unica arma che un uomo ha a sua disposizione è il libro; i miei fratelli perché mi hanno sempre resa orgogliosa di loro, come loro lo sono di me.

Ringrazio Santi per aver atteso ogni mio ritorno e per esserci stato in qualsiasi circostanza. Non posso che ringraziare il mio collega Alessandro, grazie ai dubbi che puntualmente mi elencavi dopo lezione, mi hai insegnato a non dare mai nulla per scontato e mi hai trasmesso per osmosi l’amore per lo studio di qualsiasi genere; sei stato anche una fonte inesauribile di risate e insulti.

Un grazie va a Ivana per essere una costante nella mia vita.

Infine, grazie a me, alla mia passione per l’ingegneria chimica e alla mia perseveranza.