

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Sviluppo di sistemi catalitici ibridi  
per l'idrogenazione catalitica diretta  
di CO<sub>2</sub> ad olefine leggere**



**Relatore**

Prof. Raffaele Pirone

**Co-relatore**

Dott. Giuseppe Bonura

**Candidato**

Marco Lo Piccolo

Dicembre 2021

## SOMMARIO

|   | pag.      |
|---|-----------|
| <b>INDICE DELLE FIGURE .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>INDICE DELLE TABELLE .....</b>   | <b>5</b>  |
| <i>Prefazione .....</i>   | <i>6</i>  |
| <b>PARTE GENERALE .....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>1. Introduzione .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>1.1. Tecnologie CCS e CCU .....</b>  | <b>9</b>  |
| 1.1.1. Tecnologia DAC .....   | 14        |
| <b>1.2. Idrogeno .....</b>  | <b>15</b> |
| 1.2.1. <i>Steam reforming</i> del gas naturale .....  | 16        |
| 1.2.2. Ossidazione parziale .....   | 17        |
| 1.2.3. Elettrolisi dell'acqua .....   | 17        |
| <b>1.3. Olefine: utilizzi e produzione .....</b>  | <b>18</b> |
| 1.3.1. Processo di sintesi delle olefine mediante <i>steam-cracking</i> .....   | 20        |
| 1.3.2. Olefine quali precursori per la produzione di polimeri .....   | 22        |
| <b>2. Idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> per la produzione di olefine leggere:<br/>Stato dell'arte .....</b> | <b>24</b> |
| <b>2.1 Termodinamica di formazione delle olefine via idrogenazione di<br/>CO<sub>2</sub> .....</b>                      | <b>25</b> |
| <b>2.2 Sintesi via metanolo .....</b>   | <b>28</b> |
| <b>2.3 Sintesi via CO .....</b>   | <b>30</b> |
| <b>2.4 Motivazione del lavoro di Tesi .....</b>   | <b>33</b> |
| <b>2.5 Tecniche di separazione olefine-paraffine .....</b>  | <b>38</b> |

|   | pag.      |
|---|-----------|
| <b>PARTE SPERIMENTALE .....</b>   | <b>41</b> |
| <b>3. Metodologie sperimentali e sistemi catalitici .....</b>   | <b>41</b> |
| <b>3.1. Preparazione dei sistemi catalitici: co-precipitazione .....</b>                                    | <b>41</b> |
| <b>3.2. Caratterizzazione chimico-fisica dei sistemi catalitici investigati .....</b>                       | <b>43</b> |
| 3.2.1. Determinazione quantitativa della fase attiva mediante misure di fluorescenza di raggi X (XRF) ..... | 43        |
| 3.2.2. Misure di area superficiale totale (BET) .....   | 44        |
| 3.2.3. Diffrazione di raggi X (XRD) .....   | 47        |
| 3.2.4. Misure di riducibilità in temperatura programmata (TPR) .....  | 50        |
| 3.2.5. Misure di desorbimento di CO <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> -TPD) .....                               | 52        |
| 3.2.6. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM) .....   | 52        |
| <b>3.3. Descrizione dell'impianto sperimentale .....</b>  | <b>54</b> |
| <b>4. Risultati e discussione .....</b>   | <b>56</b> |
| <b>4.1. Principali proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori investigati .....</b>                        | <b>56</b> |
| <b>4.2. Misure di attività catalitica .....</b>   | <b>62</b> |
| <b>4.3. Discussione ed elaborazione del modello di attività-selettività .....</b>                           | <b>65</b> |
| <b>4.4. Prove di attività in funzione del tempo .....</b>   | <b>80</b> |
| <b>5. Conclusioni e prospettive future .....</b>  | <b>83</b> |
| <b>Riferimenti bibliografici .....</b>  | <b>86</b> |
| <b>Ringraziamenti.....</b>  | <b>92</b> |

## INDICE DELLE FIGURE

|   | pag. |
|---|------|
| Figura 1.1: Utilizzi della CO <sub>2</sub> .....  | 8    |
| Figura 1.2: Schema dei possibili utilizzi della CO <sub>2</sub> .....   | 9    |
| Figura 1.3: Tecnologie CCS .....  | 10   |
| Figura 1.4: Schema delle tecnologie di separazione della CO <sub>2</sub> .....  | 11   |
| Figura 1.5: Assorbimento CO <sub>2</sub> con sostanze sorbenti .....  | 12   |
| Figura 1.6: Separazione con membrana .....  | 13   |
| Figura 1.7: Separazione criogenica (distillazione) .....  | 13   |
| Figura 1.8: Schema elettrolizzatore per la produzione di idrogeno verde .....   | 18   |
| Figura 1.9: Molecola di etilene .....   | 19   |
| Figura 1.10: Molecola di propilene .....  | 19   |
| Figura 1.11: Molecola di 1,3-butadiene .....  | 19   |
| Figura 1.12: Diagramma di Francis .....   | 20   |
| Figura 1.13: Schema di processo produzione di olefine tramite <i>steam cracking</i> .....   | 21   |
| Figura 1.14: Albero della plastica .....  | 23   |
| <br>  |      |
| Figura 2.1: Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> (%) e selettività (%) dei prodotti in funzione della temperatura, a 10 (bar) e rapporto H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> pari a 3:1. Figura modificata da [25] .....                          | 26   |
| Figura 2.2: Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> (%) e selettività (%) dei prodotti al variare della pressione, considerando una temperatura di 300 °C e rapporto H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> pari a 3:1. Figura modificata da [25] ..... | 27   |
| Figura 2.3: Andamento della conversione di CO <sub>2</sub> (%) e selettività (%) dei prodotti al variare del rapporto H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , considerando una temperatura di 300 °C e pressione di 30 bar. Figura modificata da [25] .....   | 28   |
| Figura 2.4: Schema di separazione delle olefine dalla miscela di <i>cracking</i> . Immagine modificata da [70] .....  | 38   |
| <br>  |      |
| Figura 3.1: Apparecchiatura sperimentale per la sintesi di catalizzatori mediante il metodo di co-precipitazione.....   | 42   |
| Figura 3.2: Classificazione delle isoterme di adsorbimento secondo la IUPAC. Immagine modificata da [76] .....  | 45   |
| Figura 3.3: Relazione tra isteresi e forma dei pori. Tratta da [52] .....   | 46   |
| Figura 3.4: Schematizzazione della legge di Bragg [77] .....  | 47   |
| Figura 3.5: Schema generale di un diffrattogramma .....   | 48   |
| Figura 3.6: Schema dello strumento per l'analisi XRD .....  | 49   |
| Figura 3.7: Schema di funzionamento TPR .....   | 50   |
| Figura 3.8: Schema di funzionamento TEM .....   | 53   |
| Figura 3.9: Immagine dell'impianto sperimentale utilizzato per le misure di attività catalitica al CNR-ITAE di Messina .....  | 54   |
| Figura 3.10: Reattore tubolare incamiciato con tondo metallico .....  | 55   |

|  | pag. |
|--|------|
| Figura 4.1: Spettro XRD del catalizzatore commerciale GTL .....  | 57   |
| Figura 4.2: Foto TEM del catalizzatore commerciale GTL pre-ridotto a 400 °C .....  | 57   |
| Figura 4.3: Profili TPR dei sistemi catalitici investigati .....   | 58   |
| Figura 4.4: Profili CO <sub>2</sub> -TPD dei catalizzatori investigati .....   | 60   |
| Figura 4.5: Produttività specifica ad idrocarburi .....  | 67   |
| Figura 4.6: Quantità di catalizzatore teorica necessaria per la sintesi di 1 kg di idrocarburi .....                           | 67   |
| Figura 4.7: Parametro $\alpha$ e selettività a idrocarburi FT .....  | 71   |
| Figura 4.8: Famiglie di composti sintetizzati ( $C_n$ ) e selettività ad idrocarburi .....                                     | 73   |
| Figura 4.9: Lunghezza media delle catene carboniose per ciascun catalizzatore .....  | 74   |
| Figura 4.10: Produttività specifica ad idrocarburi riferita alla conversione di CO <sub>2</sub> .....                          | 75   |
| Figura 4.11: Produttività superficiale ad idrocarburi riferita alla superficie BET .....                                       | 77   |
| Figura 4.12: Produttività ad olefine normalizzata rispetto alla quantità di catalizzatore e rispetto alla superficie BET ..... | 79   |
| Figura 4.13: Produttività a metano ( $STY_{CH_4}$ ) in funzione del tempo di reazione .....                                    | 80   |
| Figura 4.14: Produttività a idrocarburi ( $STY_{-CH_2-}$ ) in funzione del tempo di reazione .....                             | 81   |

**INDICE DELLE TABELLE**

|  | pag. |
|--|------|
| Tabella 2.1: Catalizzatori bifunzionali a base di ossidi metallici combinati con strutture SAPO-34 e zeolite HZSM-5 .....  | 30   |
| Tabella 2.2: Catalizzatori a base ferro per la sintesi di olefine .....  | 32   |
| Tabella 2.3: Peculiarità delle tipologie reattoristiche (tubolare a letto fisso, letto fluidizzato e reattore <i>slurry</i> ) .....  | 37   |
| Tabella 3.1: Lista dei catalizzatori investigati .....   | 42   |
| Tabella 4.1: Composizione analitica dei sistemi preparati, dati quantitativi di H <sub>2</sub> -TPR e diametro medio dei cristalliti di ferro .....  | 56   |
| Tabella 4.2: Dati quantitativi ottenuti dall'elaborazione dei profili CO <sub>2</sub> -TPD .....   | 59   |
| Tabella 4.3: Valori di conversione, selettività (CH <sub>4</sub> , CO, idrocarburi e <i>carbon loss</i> ), rapporto O/P e parametro $\alpha$ ( $T_R=300$ °C; $P_R=20$ bar; GHSV=1.5 NL/g/h; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 9/3/1 v/v) ..... | 62   |
| Tabella 4.4: Produttività specifica di processo .....  | 65   |
| Tabella 4.5: Rapporto olefine/paraffine (O/P) per ciascuna famiglia di idrocarburi C <sub>n</sub> ( $2 \leq C_n \leq 6$ ) .....  | 68   |
| Tabella 4.6: Produttività specifica a paraffine e olefine .....  | 70   |
| Tabella 4.7: Produttività superficiale ad idrocarburi determinata in funzione dell'area superficiale BET .....   | 76   |
| Tabella 4.8: Produttività ad olefine normalizzata rispetto alla quantità di catalizzatore e rispetto alla superficie BET .....   | 78   |

## ***Prefazione***

Questo lavoro di Tesi per il conseguimento della Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili è stato svolto presso il CNR-ITAE “Nicola Giordano” di Messina, in parte secondo la modalità a distanza in considerazione dell'emergenza sanitaria globale e di tutte le difficoltà legate agli spostamenti e all'accesso dei laboratori di ricerca.

La finalità del lavoro sperimentale è stata quella di studiare sistemi catalitici e metodi sperimentali adeguati alla sintesi di olefine leggere quali mattoni indispensabili per la produzione di biopolimeri, usando come materia prima la CO<sub>2</sub>. È noto, infatti, che l'anidride carbonica rappresenta l'ultimo prodotto di ossidazione generato in ogni processo di combustione e la sua trasformazione in un prodotto a più alto valore aggiunto rappresenta una tematica di ricerca di grande interesse da un punto di vista energetico, economico e ambientale. In particolare, nel presente lavoro di Tesi, è stata studiata la trasformazione dell'anidride carbonica in olefine leggere, utilizzando catalizzatori multimetallici a base di Ferro. La reazione è stata condotta in un reattore a letto fisso, alimentando H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in fase gassosa con un rapporto volumetrico 3:1.

L'obiettivo della ricerca è stato quello di valutare la performance di quattro sistemi catalitici Fe-Cu in cui la presenza di un terzo ossido inorganico gioca un ruolo fondamentale non solo ai fini dell'attivazione della CO<sub>2</sub>, ma anche nel meccanismo di chemisorbimento di H<sub>2</sub>, stadi cruciali nel processo complessivo di sintesi delle olefine.

## PARTE GENERALE

### 1. Introduzione

La continua dipendenza dai combustibili fossili come principale fonte di energia primaria potrebbe aumentare la temperatura media globale oltre 2 °C (rispetto all'era preindustriale). L'obiettivo è quello di mantenere l'aumento della temperatura globale al di sotto di 1,5 °C, come proposto nell'Accordo di Parigi nel 2015. Questo può essere ottenuto attraverso un controllo rigoroso delle emissioni di CO<sub>2</sub> (e di altri gas serra), fissando l'obiettivo verso un'emissione di carbonio bassa o nulla. L'emissione globale di CO<sub>2</sub> è stata stimata in crescita a un tasso dello 0,6% all'anno dal 2018 al 2050, anche se questa proiezione non è distribuita globalmente [1].

Per capire come l'emissione di gas serra porti a un aumento della temperatura globale, è necessario conoscere l'effetto serra: la radiazione solare arriva sul Pianeta e viene riflessa verso lo spazio, ma grazie ai gas serra, parte di questa radiazione viene intrappolata nell'atmosfera mantenendone costante la temperatura. In realtà si tratta di un effetto benefico, grazie al quale la temperatura sul pianeta è mantenuta costante lungo tutto l'anno solare.

Tuttavia, se la quantità di gas serra aumenta, cresce anche la quantità della radiazione intrappolata sul pianeta e quindi aumenta anche la temperatura media, con le conseguenze disastrose per l'ecosistema (flora, fauna, scioglimento dei ghiacciai, meteo etc.). Il capostipite dei gas serra è la CO<sub>2</sub>, nonostante ci siano altre molecole che a pari quantità provocano un riscaldamento maggiore della CO<sub>2</sub>. Dunque, per semplificare, tutti i diversi gas serra vengono riuniti in un'unica misura nota come "CO<sub>2</sub> equivalente". In particolar modo, esiste un indice, chiamato GWP (*Global Warming Potential*) che indica il contributo delle varie molecole all'effetto serra relativamente alla CO<sub>2</sub>, la quale ha un potenziale di riferimento pari a uno. Questo indice è calcolato per uno specifico intervallo temporale, generalmente pari a cento anni e permette di capire quanto le molecole impattano sull'effetto serra rispetto alla CO<sub>2</sub>, ad esempio il metano ha un GWP pari a 25, mentre i CFC, utilizzati in passato come fluidi refrigeranti hanno un GWP pari a 10900 [2]. È chiaro, dunque, che vi sono molecole che hanno un impatto molto maggiore della CO<sub>2</sub> nei confronti del surriscaldamento globale, tuttavia questa molecola viene presa come riferimento, anche perché negli ultimi dieci anni la concentrazione di CO<sub>2</sub> è aumentata da 370 ppm a 415.9 ppm (Luglio 2021) [3]. E questa tendenza è destinata ancora a crescere se non viene fatto nulla.



Per cui, una delle strategie (che viene proposta in questo lavoro di Tesi) è quella di utilizzare la  $\text{CO}_2$  come materia prima per la produzione di *chemicals*. Mediante la riduzione della  $\text{CO}_2$ , infatti, è possibile ottenere svariati prodotti, come mostrato nella [Figura 1.1](#), tra cui idrocarburi e/o composti ossigenati, utilizzabili come intermedi di base per la produzione di moltissimi prodotti, quali polimeri o benzine sintetiche. Dunque, la  $\text{CO}_2$  può essere utilizzata come un reagente per la produzione di *chemicals* necessari all'industria chimica; ma può essere anche utilizzata come tale, ad esempio come fluido refrigerante; infatti, è il principale componente del ghiaccio secco, può essere utilizzata come agente estinguente, e come agente estraente se utilizzata in condizioni supercritiche.

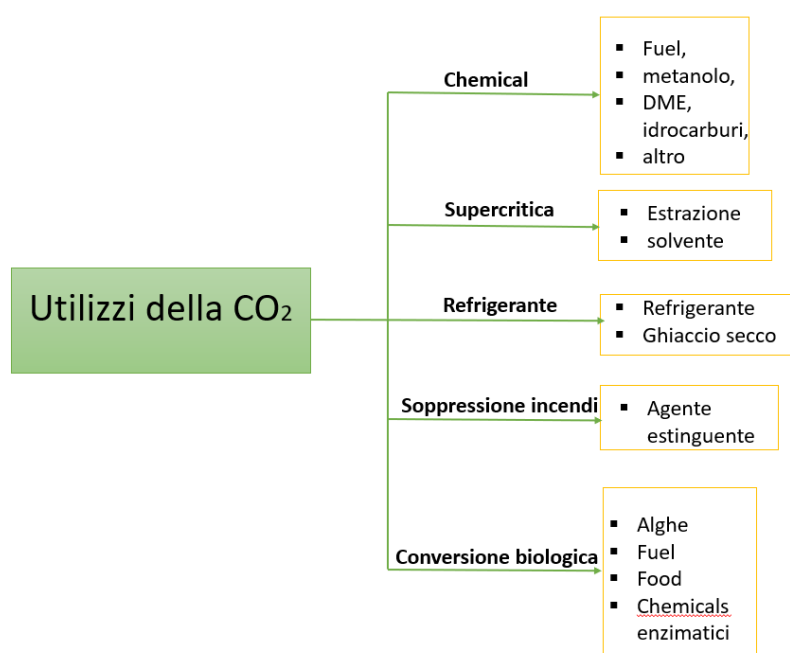


Figura 1.1: Utilizzi della  $\text{CO}_2$ .

Il problema principale dell'utilizzo della  $\text{CO}_2$  come molecola reagente è la sua stabilità; infatti, essa è lo stadio finale di ogni reazione di combustione e il numero di ossidazione del carbonio è pari a +4, inoltre, la sua struttura lineare, nella quale il carbonio è compreso tra due atomi di ossigeno nei quali sono presenti due doppi legami, la rende estremamente difficile da attivare. Per questo motivo è necessario l'intervento della catalisi, che deve essere in grado di attivare la  $\text{CO}_2$  e allo stesso tempo essere selettiva nei confronti dei prodotti di interesse, che possono essere svariati; infatti, **lo scopo di questo lavoro di Tesi è quello di individuare un catalizzatore attivo ed efficiente nel processo di idrogenazione della  $\text{CO}_2$  a prodotti di interesse commerciale, quali le olefine leggere.**

## 1.1. Tecnologie CCS e CCU

Al fine di mitigare ulteriori emissioni di carbonio e mantenere l'aumento medio della temperatura globale al di sotto di 2 °C entro la fine di questo secolo, sono state proposte due applicazioni: CCU e CCS. Il termine CCS (Carbon Capture and Storage) è utilizzato per indicare un insieme di tecnologie che permettono la cattura e lo stoccaggio della CO<sub>2</sub> proveniente da grandi sorgenti stazionarie, come ad esempio centrali elettriche, industria del cemento etc. Questa tecnica permette l'uso di combustibili fossili con emissioni di CO<sub>2</sub> significativamente più basse, in quanto vengono catturate e stoccate. Il termine CCU (*Carbon Capture and Utilization*), invece, è utilizzato per indicare l'utilizzo della CO<sub>2</sub> come reagente. Nella [Figura 1.2](#) sono schematizzati i possibili utilizzi dell'anidride carbonica a valle dei processi di cattura e stoccaggio. In particolare, la CO<sub>2</sub> può essere utilizzata non solo come solvente, fluido di lavoro o agente di trasferimento del calore, ma anche come reagente per essere convertita in prodotti chimici, polimeri e/o combustibili [4], utilizzando diverse tecniche di trasformazione, tra cui vie chimiche, biochimiche, fotochimiche o elettrochimiche.

Ai fini del presente lavoro di Tesi, si farà riferimento proprio alle tecnologie CCU, poiché lo scopo è quello di studiare il comportamento catalitico di sistemi in grado di idrogenare la CO<sub>2</sub> a olefine, quali precursori utilizzati per la produzione di plastiche.

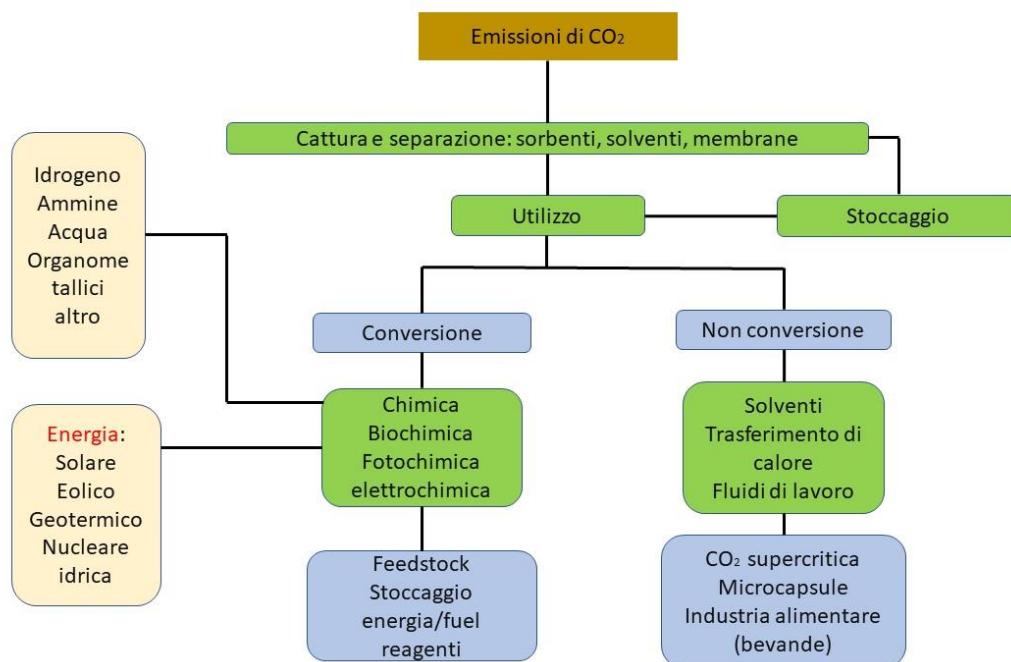


Figura 1.2: Schema dei possibili utilizzi della CO<sub>2</sub>.

Per quanto concerne la cattura della  $\text{CO}_2$ , a livello industriale esistono quattro tipi di tecnologie che possono essere utilizzate, come si può vedere nella [Figura 1.3](#).

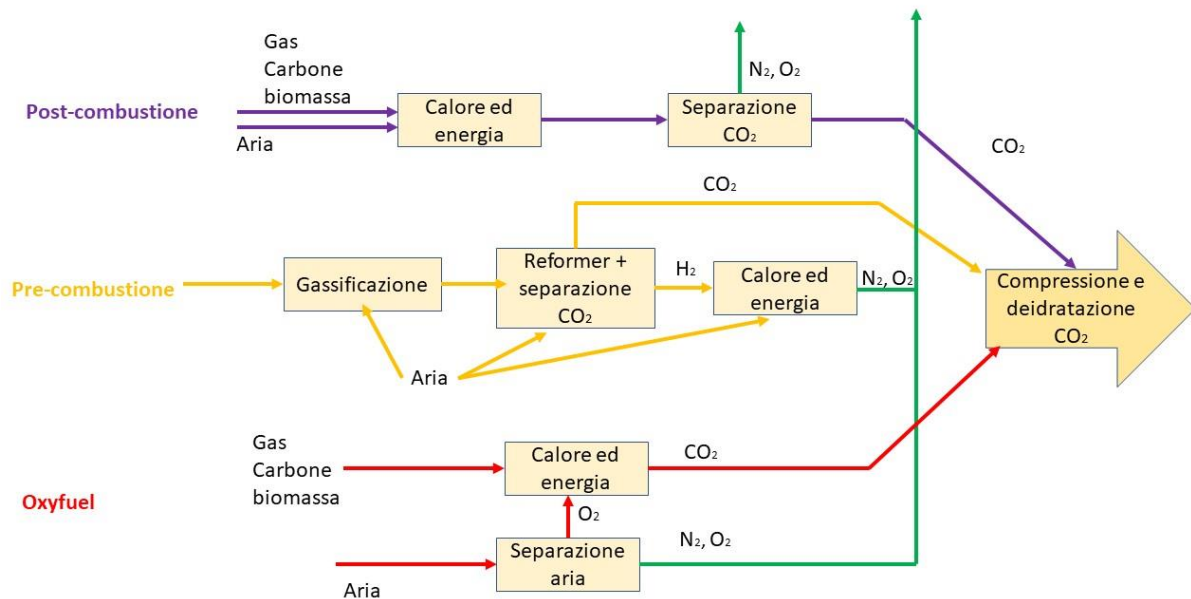


Figura 1.3: Tecnologie CCS.

1. **Post-combustione:** durante un processo di combustione vi è la formazione di  $\text{CO}_2$ , infatti, come già detto, questa molecola è il prodotto ultimo di una reazione di ossidazione. Questa tecnica prevede la separazione della  $\text{CO}_2$  dagli altri gas di scarico, prima che questi vengano immessi in atmosfera. La  $\text{CO}_2$  separata viene deidratata e stoccata in un serbatoio [5].
2. **Pre-combustione:** questo tipo di processo prevede la trasformazione del combustibile in syngas, cioè una miscela di  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , grazie alla reazione con ossigeno, vapore o aria. In un secondo momento, il monossido di carbonio presente nel syngas viene fatto reagire in un reattore catalitico, nel quale si ha la produzione di  $\text{CO}_2$ , che viene poi separata con un processo di assorbimento fisico o chimico, ottenendo un combustibile ricco di idrogeno, che può essere utilizzato come combustibile per fini energetici. Un tipico esempio di questo processo è un impianto a ciclo combinato a gassificazione integrata (IGCC) nel quale il carbone viene trasformato in syngas prima della combustione [5].

3. **Oxy-combustion (ossicombustione):** questo processo non prevede l'utilizzo di aria come comburente, bensì ossigeno puro. Questo tipo di combustione produce un gas di scarico composto principalmente vapore d'acqua e anidride carbonica, più semplice da trattare e inviare allo stoccaggio, in quanto non vi è la grande quantità di  $N_2$ , ciò permette di minimizzare la produzione di ossidi d'azoto e semplificando la separazione di eventuali inquinanti presenti in concentrazioni maggiori. Di contro, però. L'utilizzo dell'ossigeno puro ha un inconveniente dal punto di vista economico, in quanto la separazione dell'ossigeno dall'aria prevede in un primo momento la liquefazione dell'aria e in un secondo momento la sua distillazione, ciò ha un dispendio energetico molto alto [5].
4. **Processi industriali:** questo metodo prevede la cattura di  $CO_2$  da processi industriali, quali la purificazione di gas naturale e la produzione di gas di sintesi contenenti idrogeno. Negli esempi precedenti molte delle tecniche adottate sono riconducibili a quelle della pre-combustione. Ulteriori processi industriali dai quali è possibile catturare la  $CO_2$  consistono nella produzione di cementi e metalli o nella fermentazione per la produzione di cibi e bevande, per i quali è possibile adottare tecniche di cattura simili alla pre-combustione, alla post-combustione e all'ossi-combustione [5].

Nella [Figura 1.4](#) sono rappresentati i metodi usati per la cattura e la separazione dell'anidride carbonica. In sintesi, si può affermare che i sistemi adottati sono riconducibili a cinque categorie: l'assorbimento, l'adsorbimento, la separazione a membrana, la distillazione criogenica e la separazione/fissazione biologica usando batteri chemioautotrofi o alghe [4,6]. Di seguito vengono descritti i primi tre.

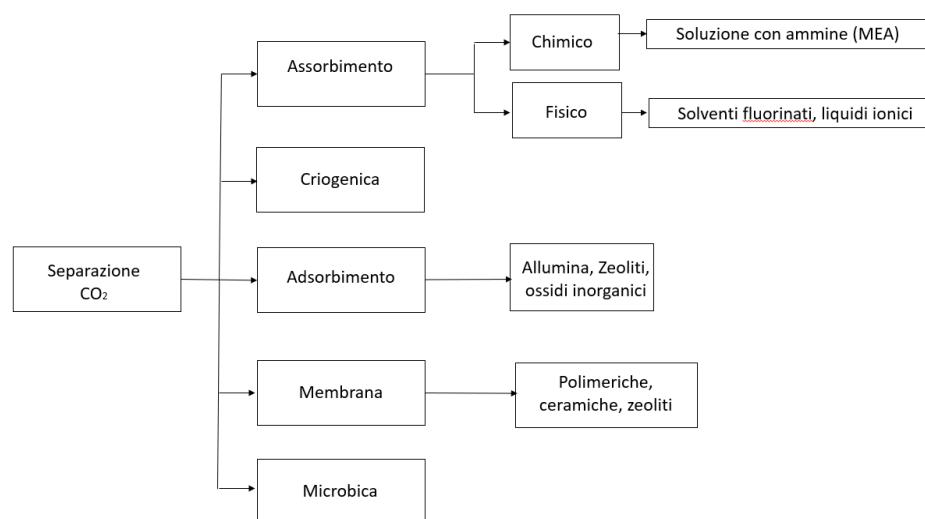


Figura 1.4: Schema delle tecnologie di separazione della  $CO_2$ .

1. Separazione con solventi/adsorbenti: la separazione della  $\text{CO}_2$  è ottenuta facendo passare il gas di scarico a contatto con un liquido o solido in grado di catturare la  $\text{CO}_2$ . Nello schema generale (Figura 1.5), si vede che il sorbente carico di  $\text{CO}_2$  viene trasportato in un altro recipiente, in cui vi è la fase di rigenerazione. Durante questa fase viene spesa dell'energia, in quanto è necessario variare le condizioni fisiche del sistema, quali la temperatura o la pressione. In questo modo, viene separata la  $\text{CO}_2$ , che è il prodotto di interesse, mentre il sorbente viene integrato da sorbente di make-up e mandato nuovamente alla sezione di assorbimento.

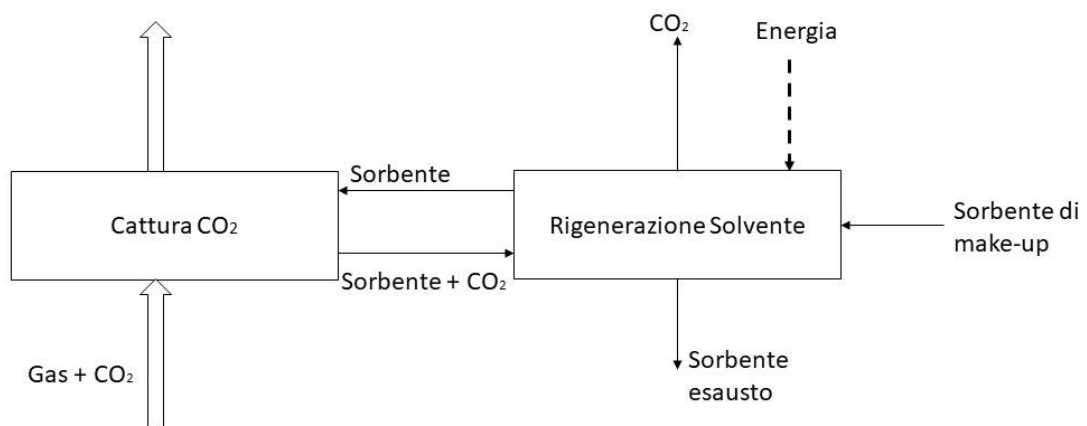


Figura 1.5: Assorbimento  $\text{CO}_2$  con sostanze sorbenti.

Uno dei problemi che presentano questi sistemi è dovuto alle dimensioni delle apparecchiature e all'energia richiesta per la rigenerazione del sorbente. Questo perché il flusso di sorbente dipende fortemente dall'enorme flusso di  $\text{CO}_2$ ; quindi, ci sarà un'importante penalizzazione dell'efficienza e alti costi, non solo del sorbente stesso, ma anche delle apparecchiature e dei costi operativi.

2. Separazione con membrane: le membrane sono dei materiali che permettono la permeazione selettiva di un gas ed è proprio la natura del materiale è la caratteristica principale che influenza la selettività. Il flusso di gas che attraversa la membrana è guidato dalla differenza di pressione tra monte e valle, come schematizzato nella Figura 1.6, per cui, questa metodica è conveniente nel momento in cui vi sono flussi ad alta pressione, altrimenti la perdita di carico imposta dalla membrana non darebbe la possibilità al gas di attraversarla.

Per quanto riguarda i materiali delle membrane, ve ne sono di diversi tipi, tra cui metallici, ceramici e polimerici; tuttavia, nonostante questa metodica trovi molte applicazioni nell'industria chimica, non è molto diffusa per la cattura della  $\text{CO}_2$ , a causa dell'alta affidabilità richiesta e dell'alto costo.

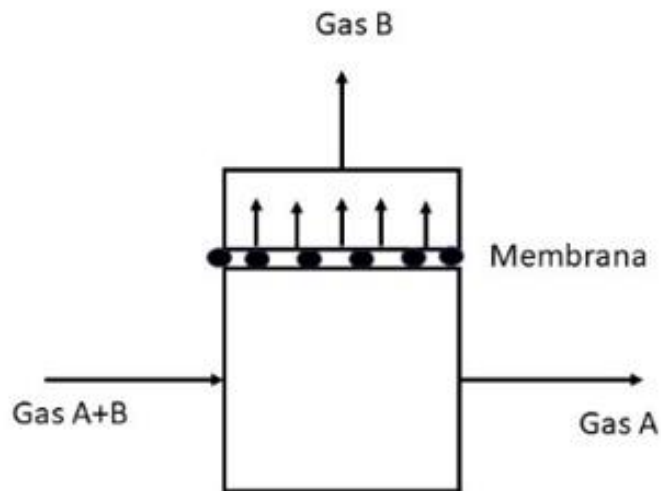


Figura 1.6: Separazione con membrana.

3. Distillazione criogenica: è noto che un gas può essere liquefatto in seguito a delle fasi di compressione, raffreddamento ed espansione. Una volta che la miscela di partenza si trova in fase liquida, può essere distillata per separare i vari componenti. Questo metodo è utilizzato, per esempio, nella separazione dell'ossigeno dall'aria, che, come già affermato qualche riga sopra, è necessario liquefare e distillare. Allo stesso modo, è possibile utilizzare questa tecnica per la separazione della  $\text{CO}_2$  da una miscela gassosa [5], come schematizzato nella Figura 1.7.

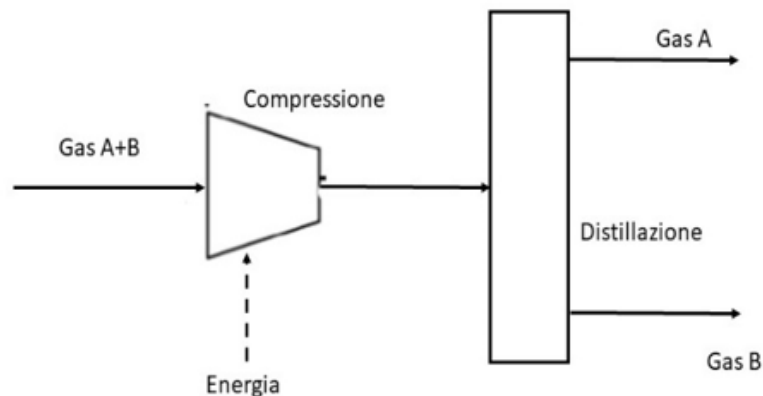


Figura 1.7: Separazione criogenica (distillazione).

### 1.1.1. Tecnologia DAC

Le tecnologie descritte sopra (separazione con solventi, separazione con membrane e distillazione criogenica) sono in grado di separare la CO<sub>2</sub> da una miscela gassosa nelle grandi sorgenti stazionarie. In realtà, esiste una tecnologia, chiamata DAC (*direct air capture*) che offre la possibilità di catturare l'anidride carbonica direttamente dall'aria, generando un flusso concentrato di CO<sub>2</sub>, superiore al 90%, con il fine del successivo sequestro e utilizzo [7]. Questa tecnologia è stata dimostrata in un ambiente industrialmente rilevante, per cui si può attribuire un livello di maturità (TRL) pari a 6. Uno dei vantaggi che offre questa tecnologia è quello di dare delle emissioni negative, diminuendo la concentrazione dell'anidride carbonica nell'atmosfera; inoltre, la DAC può essere applicata a fonti mobili e distribuite, come veicoli o industrie geograficamente isolate, dove l'utilizzo di un sistema CCS risulterebbe impraticabile o troppo dispendioso.

Nonostante i vantaggi citati, si può notare subito che, per ottenere una purezza di CO<sub>2</sub> molto alta, è necessario catturare considerevoli volumi d'aria e questo ha alti consumi energetici. Secondo l'IEA (*International Energy Agency*) ci sono quindi impianti DAC che operano nel mondo, catturando una quantità di CO<sub>2</sub> superiore a 9000 tonnellate annue, anche se l'obiettivo è quello di raggiungere, entro il 2030, la cattura di dieci milioni di tonnellate annue e questo richiede una continuità di ricerca e sviluppo della tecnologia con lo scopo della riduzione dei costi per poter essere applicata [8]. Concludendo, questa tecnologia non è ancora pronta a un impiego globale e, anche se lo fosse, sarebbe un metodo estremamente inefficiente per risolvere il problema mondiale della CO<sub>2</sub>, considerandone l'enorme quantità emessa ogni anno (cinquantuno miliardi di tonnellate in un anno), per cui, ai fini delle indagini di questo lavoro, vengono considerate le tecnologie in grado di catturare la CO<sub>2</sub> dalle grandi sorgenti stazionarie, secondo le metodiche descritte sopra.

## 1.2. Idrogeno

L'obiettivo del seguente lavoro di Tesi è quello di utilizzare la CO<sub>2</sub> per la produzione di olefine, abbandonando l'utilizzo di combustibili fossili e chiudendo il bilancio netto di CO<sub>2</sub> a zero. Questo fine, però, può essere raggiunto solo utilizzando come reagente idrogeno verde, cioè prodotto a partire da fonti rinnovabili.

L'idrogeno in condizioni standard è un gas biatomico incolore, inodore e altamente infiammabile; in linea di principio, è il combustibile green per eccellenza, in quanto, dalla sua combustione con l'ossigeno si ottiene acqua. I problemi dell'utilizzo dell'idrogeno come combustibile sono sia economici che di sicurezza. In primo luogo, è difficile da stoccare, infatti essendo una molecola molto piccola, è necessario portarlo a 700 bar, con costi di compressione molto alti (infatti i costi di compressione dipendono dal numero di molecole), e sempre a causa della loro dimensione, le molecole di H<sub>2</sub> possono comunque sfuggire dal serbatoio, generando dei problemi non indifferenti dal punto di vista della sicurezza.

Ma non solo: se l'obiettivo è quello di utilizzare l'idrogeno come combustibile green per eliminare il problema della CO<sub>2</sub>, è necessario indagare i metodi di produzione dell'idrogeno, che attualmente, a livello industriale sono lo *steam reforming* del gas naturale e l'ossidazione parziale di miscele idrocarburiche. Quindi, se l'idrogeno è prodotto con i metodi classici convenzionali, il problema dell'emissione della CO<sub>2</sub> non viene risolto, ma "nascosto".

Esistono delle tecnologie che producono idrogeno dall'elettrolisi dell'acqua: un processo che prevede la scissione della molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno. La reazione è endotermica, per cui è necessario fornire energia al sistema. Affinché l'idrogeno sia verde, questa energia da fornire deve derivare non da fonti fossili, ma da fonti rinnovabili e immateriali, come per esempio l'eolico e il solare. Queste fonti, però, hanno dei problemi da risolvere con il miglioramento delle tecnologie.

I maggiori problemi delle fonti rinnovabili citate sono la bassa intensità per metro quadro rispetto ai combustibili fossili, un costo maggiore e soprattutto l'intermittenza; infatti, queste fonti non generano energia elettrica in modo continuo, mentre il bisogno dell'energia elettrica non è intermittente: deve essere sempre disponibile. Sfruttando la combustione del metano o del diesel in una centrale termoelettrica, vi è la certezza di una produzione di energia continua e costante, invece, utilizzando le fonti rinnovabili, la continuità e la costanza non sono sicuramente assicurate, si pensi solo al fatto che durante la notte la radiazione solare non è disponibile per i pannelli fotovoltaici.

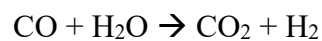
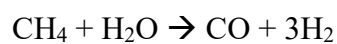


Allo stesso tempo, durante il giorno potrebbero esserci dei picchi di energia dovuti a una maggiore intensità della radiazione [9]. Questi picchi possono essere utilizzati per stoccare l'energia elettrica e renderla disponibile quando serve. Esistono diverse tecniche che possono essere utilizzate per lo stoccaggio e la loro scelta dipende dalla quantità di energia da conservare: si passa dalle batterie, al "pumped storage", fino alla produzione di idrogeno. Quest'ultimo è il caso di interesse ai fini di questo lavoro. In particolare, sfruttando i picchi di energia accumulata è possibile produrre dell'idrogeno verde, grazie alle celle elettrolitiche.

Di seguito vengono brevemente passati in rassegna i metodi maggiormente utilizzati per la produzione di idrogeno: *steam reforming*, ossidazione parziale ed elettrolisi dell'acqua [10].

### 1.2.1. *Steam reforming* del gas naturale

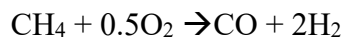
Lo steam reforming del metano è il processo di produzione di idrogeno più utilizzato e consiste nella reazione tra metano e vapor d'acqua (date le temperature). In primo luogo, vi è la reazione di steam reforming, con la formazione di CO e H<sub>2</sub> e in secondo luogo la reazione di water gas shift, che ha lo scopo di incrementare la quantità di idrogeno prodotto.



Generalmente, in un impianto di steam reforming vi sono due reattori. Nel primo si opera a temperatura più bassa per consentire che il calore possa inizialmente essere trasferito mediante scambio termico superficiale; nel secondo, invece, si sale di temperatura (oltre 1000 °C): iniettando ossigeno in opportune quantità si riescono ad incrementare i livelli termici a spese di una combustione endogena che consuma parte dell'idrogeno generato nel primo reattore. Il contenuto energetico dell'idrogeno prodotto è quindi più elevato di quello del metano utilizzato, ma l'enorme quantità d'energia richiesta per il funzionamento degli impianti fa scendere il rendimento del processo a circa 65%.

### 1.2.2. Ossidazione parziale

Il processo di gassificazione consiste nell'ossidazione parziale di una miscela idrocarburica: tale processo può essere schematizzato con la seguente reazione



Questo processo consiste nel far reagire il metano direttamente con l'ossigeno in presenza di un catalizzatore, con l'obiettivo di ottenere una miscela di CO e H<sub>2</sub>, chiamato gas di sintesi (o syngas). È una reazione esotermica (ossidazione), per cui da un punto di vista energetico è più conveniente dello *steam reforming*. Di contro, però, i reagenti danno problemi da un punto di vista della sicurezza (miscela esplosiva) e l'ossigeno puro è molto costoso.

### 1.2.3. Elettrolisi dell'acqua

Il processo di elettrolisi permette di ottenere l'idrogeno verde, che può essere poi utilizzato per la riduzione dell'anidride carbonica. L'idrogeno viene prodotto grazie alle celle elettrolitiche, ossia dei sistemi in cui si fornisce energia affinché possano avvenire delle reazioni termodinamicamente sfavorite, cioè reazioni che hanno un valore di energia libera di Gibbs positivo. Una cella elettrolitica è in genere composta da due elettrodi di metallo inerte, uno positivo e uno negativo, immersi in una soluzione elettrolitica e connessi a una sorgente di corrente rinnovabile, per gli scopi presi in considerazione.

La reazione globale di scissione dell'acqua è la seguente:



E da un punto di vista termodinamico ha  $\Delta H$  pari a +237 kJ/mol, per cui la reazione non avviene spontaneamente ed è necessario fornire energia al sistema.

Questa reazione può essere divisa in due semi-reazioni:

- Reazione catodica:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- Reazione anodica:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}^-$

La corrente elettrica dissocia la molecola d'acqua in ioni H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>. Sotto l'effetto del campo elettrico esterno, gli ioni H<sup>+</sup> tendono ad accumularsi verso l'elettrodo negativo (catodo) e gli ioni OH<sup>-</sup> verso l'anodo, mentre gli elettroni che si liberano durante la reazione di riduzione viaggiano attraverso un circuito esterno, come schematizzato nella [Figura 1.8](#).

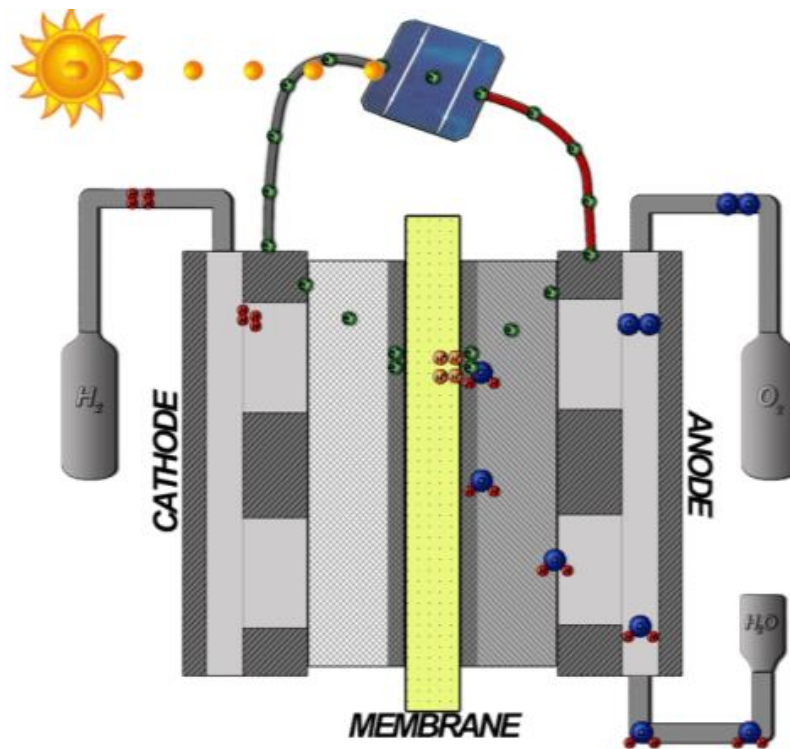


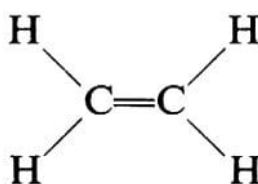
Figura 1.8: Schema elettrolizzatore per la produzione di idrogeno verde.

Da ciò si comprende che l'idrogeno è un vettore di energia che può essere prodotto dalla sovrapproduzione di energia delle fonti intermittenti, diventando un vero e proprio metodo di stoccaggio dell'energia. Inoltre, il processo di elettrolisi produce contemporaneamente ossigeno molecolare come coprodotto [11], che può essere utilizzato per altre applicazioni, come ad esempio il recupero della  $\text{CO}_2$ , tramite l'ossicombustione come descritto nella sezione precedente.

### 1.3. Olefine: utilizzi e produzione

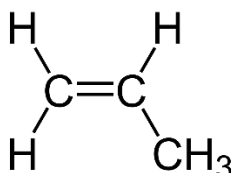
Le olefine sono degli idrocarburi insaturi aventi il doppio legame tra il primo e il secondo atomo di carbonio della catena. Convenzionalmente vengono prodotte dallo "steam cracking" della carica idrocarburica e hanno alta reattività grazie alla presenza dell'insaturazione. Per capire la loro importanza a livello industriale ed economico basta guardare i loro utilizzi: produzione di chemicals e polimeri. Tra le olefine leggere, vengono descritte le più importanti: etilene, propilene e 1,3-butadiene:

- **Etilene:** questa molecola ([Figura 1.9](#)) è utilizzata come materia prima nella produzione di polimeri (come il polietilene) e altri prodotti chimici industriali, come l'ossido di etilene, il glicole etilenico e il dicloruro di etilene. I polimeri di etilene sono usati per la produzione di fibre, bidoni, secchi, casse, bottiglie, tubature, pellicole per alimenti, guaine per fili e cavi, prodotti per l'edilizia etc. Il monomero, invece, è anche usato per la produzione di altri prodotti chimici utilizzati come antigelo, solventi, tensioattivi, poliglicoli, etanolammine [\[12\]](#).



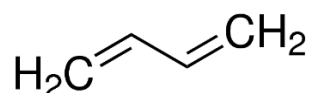
*Figura 1.9: Molecola di etilene.*

- **Propilene:** anche in questo caso, questa molecola ([Figura 1.10](#)) non viene utilizzata direttamente dai consumatori, ma è un intermedio chimico per la produzione di propilene (polimero), ossido di propilene, acrilonitrile, acido acrilico, etc. [\[12\]](#).



*Figura 1.10: Molecola di propilene*

- **1,3-butadiene:** anche questa olefina ([Figura 1.11](#)) è utilizzata come intermedio chimico e come monomero nella produzione di polimeri come gomme sintetiche o elastomeri. I polimeri che provengono da questa olefina leggera sono tipicamente usati nella produzione di pneumatici, tappeti, guanti in plastica, mute, tubi di gomma e guarnizioni [\[12\]](#).



*Figura 1.11: Molecola di 1,3-butadiene.*

1.3.1. Processo di produzione delle olefine mediante *steam-cracking*

Convenzionalmente, le olefine derivano da fonti fossili e il processo di produzione è lo steam cracking, che consiste nel portare l'alimentazione ad alta temperatura con il vapore.

Per capire l'effetto termodinamico delle reazioni si fa riferimento al diagramma di Francis (Figura 1.12) che riporta l'energia libera di formazione degli idrocarburi per atomo di carbonio in funzione della temperatura.

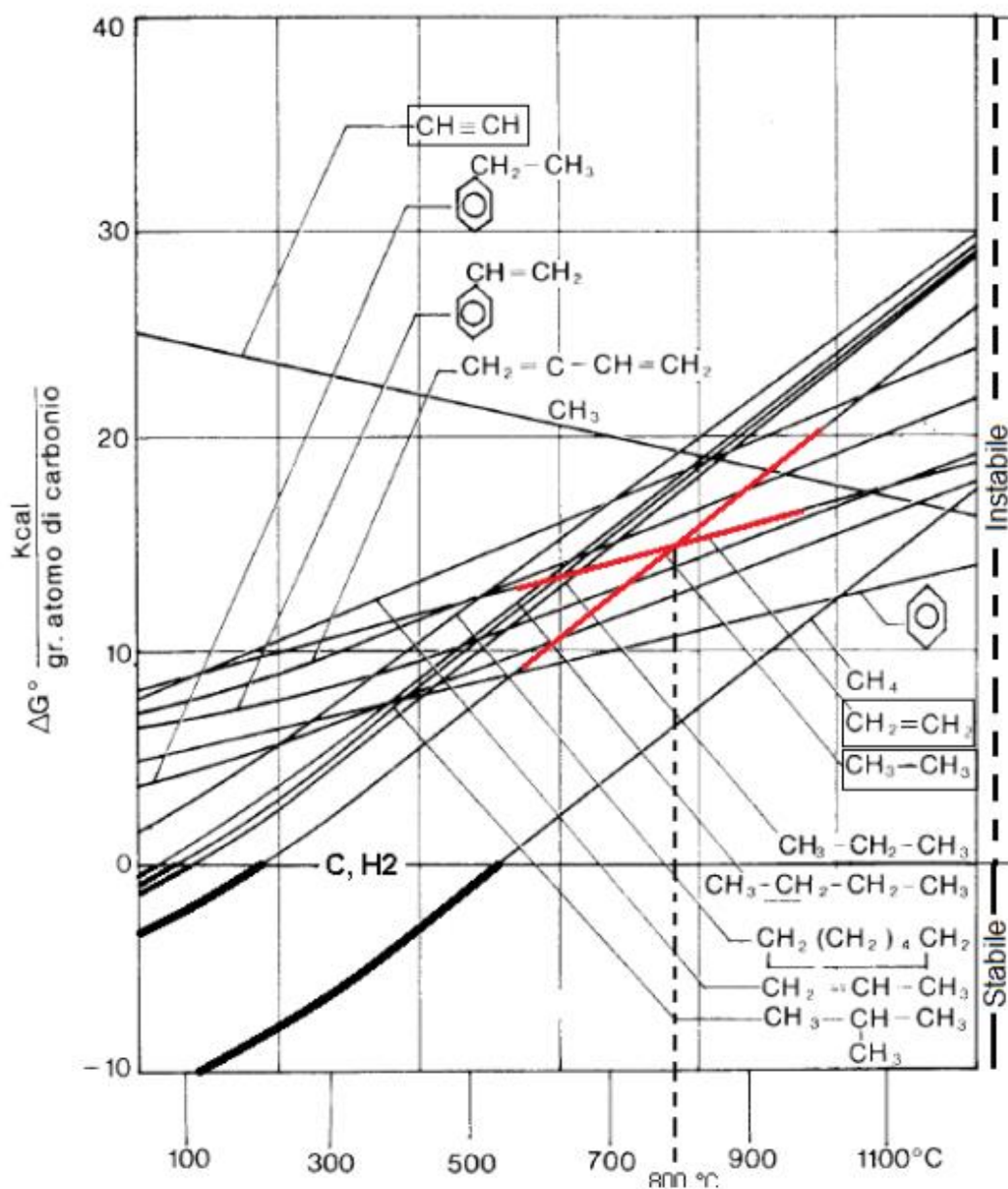


Figura 1.12: Diagramma di Francis.

Si nota che tutti gli idrocarburi hanno un'energia libera di formazione, che corrisponde alla reazione tra C e H. Questa energia è nulla in corrispondenza dei singoli elementi. A temperatura ambiente la maggior parte degli idrocarburi hanno  $\Delta G$  positivo, ciò significa che sono instabili e che tendono a decomporsi, tuttavia, la cinetica di decomposizione è lenta.

Aumentando la temperatura, si vede dal diagramma, tutti gli idrocarburi eccetto l'acetilene aumentano la loro energia libera di formazione; pertanto, aumentano la loro instabilità e tendono a decomporsi.

La decomposizione in C e H non avviene in modo istantaneo, ma per stadi: un idrocarburo si rompe formando molecole via via più piccole fino a ottenere C e H. Questo significa che portando ad alta temperatura un qualsiasi idrocarburo per un tempo breve, generalmente minore di 1 secondo, si ottengono gli intermedi di reazione, ossia i prodotti di interesse.

Generalmente, le temperature di cracking sono superiori a 350 °C, dove ci può essere la rottura dei legami carbonio-carbonio, favorita per gli idrocarburi ad alto peso molecolare, o la rottura dei legami carbonio-idrogeno, ossia una deidrogenazione, favorita per gli idrocarburi leggeri.

Lo schema di processo prevede, come mostrato nella [Figura 1.13](#), una zona di preriscaldamento, un reattore dove avviene il cracking, un *quench* e un separatore. La miscela di alimentazione viene preriscaldata e vaporizzata, a questa poi viene aggiunto il vapore d'acqua. L'alimentazione va al reattore, dove sta per un tempo inferiore al secondo e subito dopo al *quench*: lo scopo è raffreddare per bloccare il più rapidamente possibile le reazioni, infine vi è la sezione di separazione.

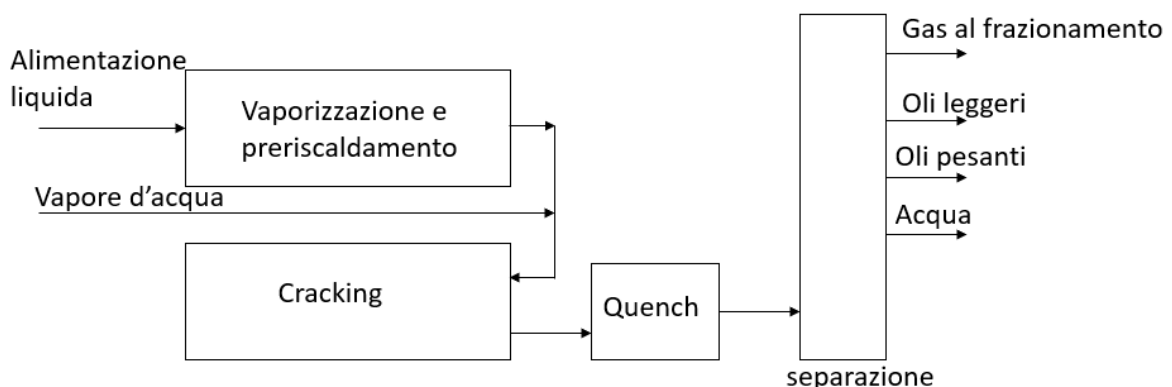


Figura 1.13: Schema di processo produzione di olefine tramite steam cracking.

### 1.3.2. Olefine quali precursori per la produzione di polimeri

I polimeri sono materiali organici a elevato peso molecolare, ossia costituite da macromolecole, utilizzati per la produzione di plastiche e in grado di determinarne le loro caratteristiche. Le plastiche possono essere costituite da polimeri puri o miscelati con additivi. Come già accennato, i polimeri più comuni sono sintetici prodotti a partire da sostanze derivate dal petrolio (olefine), ma vi sono anche materie plastiche sviluppate partendo da altre fonti [13]. Infatti, le plastiche derivano da reazioni di polimerizzazione, ossia reazioni chimiche che prevedono la produzione di queste macromolecole (polimeri) a partire dalle molecole base, i monomeri. Ad esempio, dall'etilene (olefina) si ottiene il polietilene (PE), una plastica utilizzata in diversi ambiti. Per citare un altro esempio si considerino i monomeri etilene (olefina) e acido tereftalico, dai quali si ottiene, in seguito al processo di polimerizzazione, il materiale più utilizzato per la produzione di bottiglie per uso alimentare. Possono essere citate moltissime altre plastiche di uso comune, tutte che derivano dalle olefine, che, come già detto, attualmente si ottengono dal petrolio. Per cui, dati i problemi causati dall'utilizzo del petrolio come fonte primaria è necessario trovare un'alternativa per la produzione delle plastiche, che non può essere eliminata. Questi sono solo alcuni dei possibili esempi da citare nel momento in cui si parla di plastiche; infatti, è possibile schematizzare la produzione dei polimeri con un albero, che comunemente viene chiamato 'albero della plastica'. Come schematizzato nella [Figura 1.14](#), le radici rappresentano il greggio, il tronco il processo di produzione di olefine, il cracking, allontanandosi dal tronco si hanno i rami, che rappresentano i vari monomeri e infine, i rami più piccoli rappresentano i polimeri.

Negli ultimi decenni, la produzione di plastica è aumentata, raggiungendo attualmente circa 350 milioni di tonnellate all'anno [14]. L'utilizzo della plastica non può essere eliminato, in quanto questo materiale presenta svariati vantaggi, tra cui la durata, la flessibilità e l'economicità, tutte caratteristiche che rendono la plastica onnipresente indispensabile nella vita quotidiana, e quindi distribuita a livello globale. Tuttavia, è sempre più evidente che l'attuale uso e smaltimento della plastica porta a un sostanziale inquinamento degli ecosistemi terrestri e acquatici [15]. Si stima che oltre 250.000 tonnellate di plastica galleggino in mare, influenzando negativamente la fauna marina e gli esseri umani con l'ingresso della plastica nella catena alimentare. Inoltre, l'uso diffuso della plastica in agricoltura è stato postulato come una fonte rilevante di degrado del suolo e di microplastiche (cioè, particelle di plastica più piccole di 5 mm) nel suolo [16].

Inoltre, le particelle di plastica possono agire come veicoli di inquinanti persistenti. Il potenziale pericolo per la salute umana potrebbe quindi derivare dall'assunzione di prodotti alimentari che sono stati in contatto con plastica o che contengono microplastiche. Non solo, gli esperimenti di laboratorio dimostrano che la plastica è una fonte di cambiamento climatico antropogenico in quanto la plastica più comunemente usata potrebbe produrre gas a effetto serra quando esposte alla luce del sole [17].



Figura 1.14: Albero della plastica.

Riassumendo, il problema dell'inquinamento della plastica è legato alla grande stabilità di questo materiale, caratterizzato dalla presenza di catene carboniose difficilmente degradabili, per cui i rifiuti in plastica rimangono in ambiente per centinaia di anni. Inoltre, la produzione di plastica con metodi convenzionali emette CO<sub>2</sub>, in quanto deriva da combustibili fossili; quindi, l'ideale sarebbe quello di eliminarne il consumo. Ma, come già detto, questo materiale non può essere abbandonato a causa delle sue caratteristiche (tra cui l'economicità), per cui si cerca di incentivare l'utilizzo di bio-plastiche, materiali con le stesse caratteristiche a cui si è abituati, ma che derivino da fonti non fossili.

**L'obiettivo della Tesi è proprio quello di sintetizzare olefine quali intermedi di base per la produzione di biopolimeri, utilizzando la CO<sub>2</sub> non necessariamente proveniente da fonti fossili e anche ottenibile da processi di cattura.**



## 2. Idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> per la produzione di olefine leggere: Stato dell'arte

Nel Capitolo precedente è stato sottolineato che attualmente la maggior parte delle olefine prodotte è di natura fossile, risultando così strategico lo sviluppo di un nuovo processo a partire dall'utilizzazione di CO<sub>2</sub> in presenza di H<sub>2</sub> ottenuto da fonti rinnovabili. Questo processo viene denominato CTLO (CO<sub>2</sub>-to-Light Olefins) e in letteratura sono rintracciabili diversi studi sui possibili meccanismi di reazione, che possono essere divisi in due categorie: quelli che, come intermedio, passano per la formazione di metanolo e quelli che procedono via CO. In entrambi i casi, i dati rilevanti risultano: la conversione di CO<sub>2</sub>, la selettività del processo e il rapporto tra olefine e paraffine (O/P).

Per quanto riguarda il meccanismo secondo la via del metanolo, è stato dimostrato che le olefine possono essere prodotte a partire dall'idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> in due modi: in un processo a doppio stadio o in un processo di idrogenazione diretta a singolo stadio. In particolare, il processo a doppio stadio prevede una prima fase di sintesi del metanolo e una seconda fase di disidratazione del metanolo per la produzione di olefine leggere. Il processo diretto, invece, consiste nel far avvenire la sintesi del metanolo e la sua disidratazione in un unico passaggio. Ovviamente per ragioni soprattutto economiche, legate ai costi di investimento e ai costi operativi, la ricerca si sta orientando sullo sviluppo del processo di conversione diretta della CO<sub>2</sub> ad olefine. Peraltro, la trasformazione consecutiva del metanolo in olefine in un'unica fase può eliminare l'accumulo di metanolo nel reattore, che generalmente limita la conversione della CO<sub>2</sub> a causa di vincoli termodinamici [18].

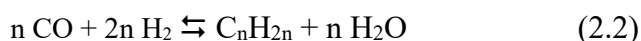
Il meccanismo che procede attraverso la formazione dell'intermedio CO è governato inizialmente dal decorso della "reazione inversa di water gas shift" (rWGS). In tal caso, la distribuzione dei prodotti può essere, in prima approssimazione, descritta dal modello Anderson-Schulz-Flory (ASF) utilizzato per i processi di polimerizzazione. Secondo questo modello, la crescita delle catene idrocarburiche avviene per incorporazione successiva di unità monomeriche (specie metileniche). In linea di principio, la probabilità di crescita della catena ( $\alpha$ ) determina la composizione del taglio idrocarburico. Una delle sfide della sintesi di olefine leggere via CO è rappresentato proprio dal controllo della distribuzione dei prodotti. Sebbene le condizioni operative (pressione, temperatura, tempo di contatto o selezione del reattore) possano essere aggiustate per dirigere il processo verso un gruppo di prodotti desiderato, nella pratica l'individuazione di un *optimum* tra le variabili in gioco risulta alquanto problematico [19,20,21].

## 2.1. Termodinamica di formazione delle olefine via idrogenazione di CO<sub>2</sub>

Da un punto di vista termodinamico, la sintesi di olefine mediante idrogenazione di CO<sub>2</sub> coinvolge una serie di reazioni il cui equilibrio è fortemente influenzato dalle condizioni sperimentali adottate. In particolare, l'attivazione della CO<sub>2</sub> dà luogo inizialmente alla formazione di CO mediante la reazione (2.1) di "reverse water gas shift" (rWGS), una reazione endotermica che richiede temperature elevate [22]. Questa reazione dipende anche dal rapporto C/H effettivo sulla superficie del catalizzatore; infatti, la CO<sub>2</sub> ha una forza di adsorbimento inferiore a quella dell'idrogeno, per cui è favorita l'idrogenazione delle specie carboniose presenti sulla superficie, portando a una produzione di metano, che è indesiderata [23]:



Successivamente l'idrogenazione del CO procede con formazione di idrocarburi tramite il processo FT, come schematizzato nella (2.2):



E' da sottolineare che la (2.2) è una reazione multistadio che prevede l'adsorbimento del reagente, l'inizio, la crescita, la terminazione della catena e infine il desorbimento del prodotto [24]. Considerando il processo completo, ossia l'accoppiamento delle (2.1) e (2.2), si osserva che la reazione rWGS è endotermica, mentre la reazione FT è esotermica; inoltre le condizioni operative, ossia temperatura, pressione e rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> influenzano notevolmente la conversione di CO<sub>2</sub> e la distribuzione dei prodotti.

In uno studio effettuato da Yao *et al.* è stata analizzata la termodinamica del processo in esame [25], investigando l'effetto delle variabili termodinamiche sulla conversione di CO<sub>2</sub> e sulla selettività di processo, tra cui la formazione di olefine.

Nella [Figura 2.1](#) sono riportati i valori di conversione di CO<sub>2</sub> e di selettività a diversa temperatura, alla pressione di 10 bar e rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 3:1. In queste condizioni si osserva un andamento della conversione di CO<sub>2</sub> che diminuisce nell'intervallo 100-300 °C, mentre torna ad aumentare dopo i 500 °C. Nelle condizione investigate, la selettività a CO rimane molto bassa, quasi nulla, quando la temperatura è inferiore a 300 °C, ma aumenta bruscamente quando la temperatura supera 400 °C, raggiungendo quasi il 100% oltre i 700 °C. Allo stesso tempo i prodotti di reazione FT sono favoriti a temperature più basse, per cui, nel processo di idrogenazione di CO<sub>2</sub>, il CO può convertirsi in olefine a bassa temperatura.

Per temperature inferiori a 400 °C la selettività a olefine risulta prossima al 100%; tuttavia, all'aumentare della temperatura la selettività ad 1-etene diminuisce, mentre la selettività ad altre olefine leggere inizialmente aumenta fino a raggiungere un massimo e poi diminuisce. Le temperature di picco della formazione delle olefine aumentano al diminuire del numero di atomi di carbonio nella molecola, il che dimostra che la formazione di olefine a catena lunga è favorita maggiormente a temperature più basse rispetto alle olefine a catena corta. Nello studio è stato riscontrato che il valore massimo di selettività del propene ha raggiunto il 55% per una temperatura di 400 °C; quindi, la temperatura al di sotto di questo valore è adatta per la sintesi di olefine leggere [25].

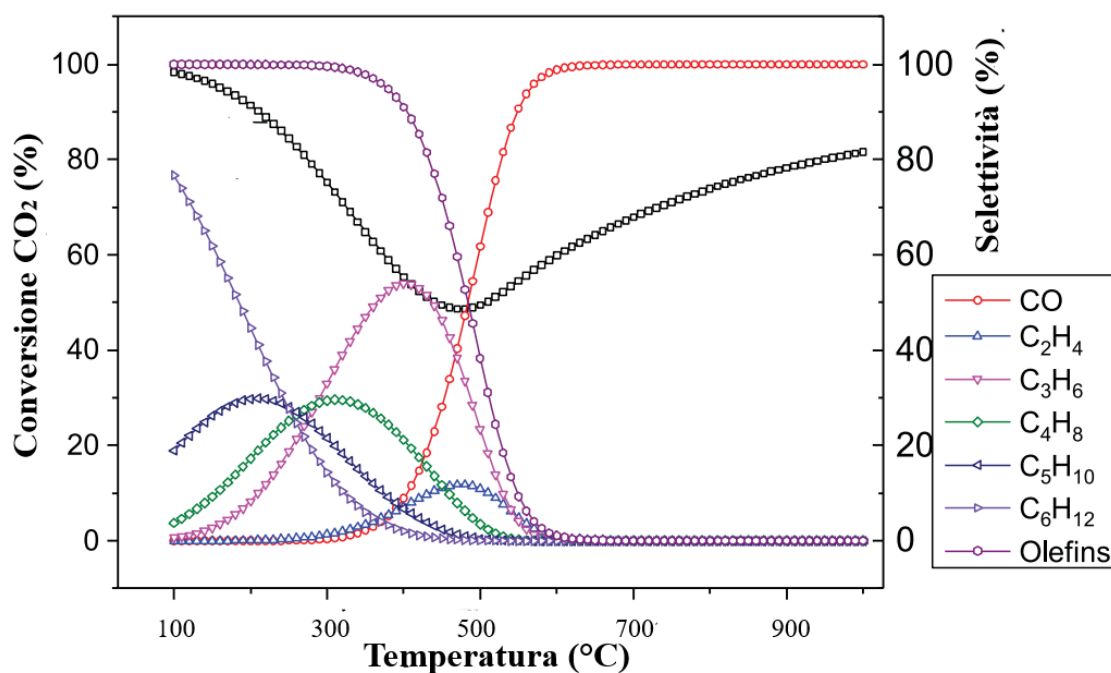


Figura 2.1: Andamento della conversione di CO<sub>2</sub> (%) e selettività (%) dei prodotti in funzione della temperatura, a 10 bar e rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 3:1. Figura modificata da [25].

Nello studio condotto da Yao *et al.* [23] sono stati esaminati anche gli effetti della pressione, considerando una variazione tra 1 e 50 bar a diversi valori di temperatura. Nella [Figura 2.2](#) vengono riportati i valori di conversione di CO<sub>2</sub> e selettività dei prodotti al variare della pressione, considerando un valore di temperatura pari a 300 °C e rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 3:1.

In accordo al principio di Le Chatelier per reazioni che procedono con diminuzione del numero di moli, l'aumento della pressione favorisce un aumento di conversione della  $\text{CO}_2$ , più marcato sotto i 10 bar e più regolare a pressioni più elevate.

Una tendenza analoga è stata osservata per quanto riguarda la selettività ad olefine, con valori prossimi al 100% alla temperatura di  $300\text{ }^\circ\text{C}$  nell'intervallo di pressione compreso tra 5 e 50 bar. Le selettività a etilene risulta molto bassa e stabile, mentre la selettività a propene diminuisce con l'aumento della pressione. In generale è possibile vedere che la pressione di 20-30 bar favorisce il miglior profilo di attività-selettività [25].

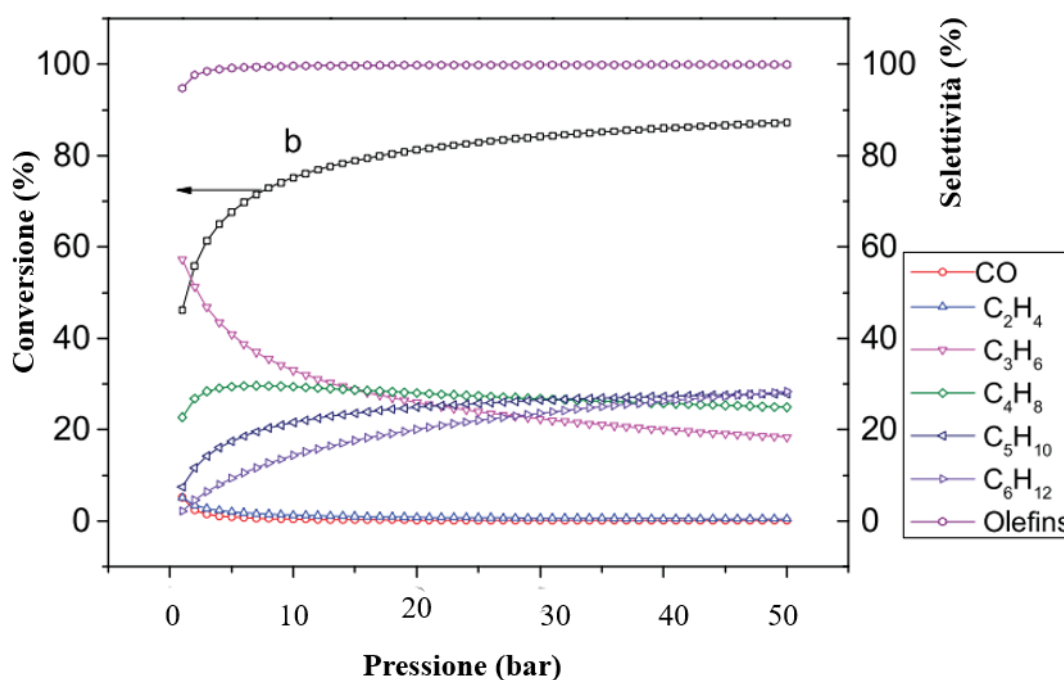


Figura 2.2: Andamento della conversione di  $\text{CO}_2$  (%) e selettività (%) dei prodotti al variare della pressione, considerando una temperatura di  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  pari a 3:1. Figura modificata da [25].

La Figura 2.3 evidenzia la dipendenza della conversione di  $\text{CO}_2$  e della selettività ad idrocarburi dal rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  a diverse temperature. È possibile osservare che all'aumentare del rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  la conversione della  $\text{CO}_2$  aumenta rapidamente, per poi stabilizzarsi oltre rapporti  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  superiori a 3; invece, la selettività a olefine raggiunge un valore massimo già per valori di  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  molto bassi, in particolar modo si stabilizza al 100% quando il rapporto è equimolare. È anche possibile osservare che la selettività ad 1-esene diminuisce all'aumentare della concentrazione di  $\text{H}_2$  nella miscela di reazione, mentre la selettività a idrocarburi C2-C5 risulta

più elevata quando il rapporto  $H_2/CO_2$  supera il valore di 3. Ciò indica che l'aumento del rapporto  $H_2/CO_2$  può accelerare la formazione di olefine leggere.

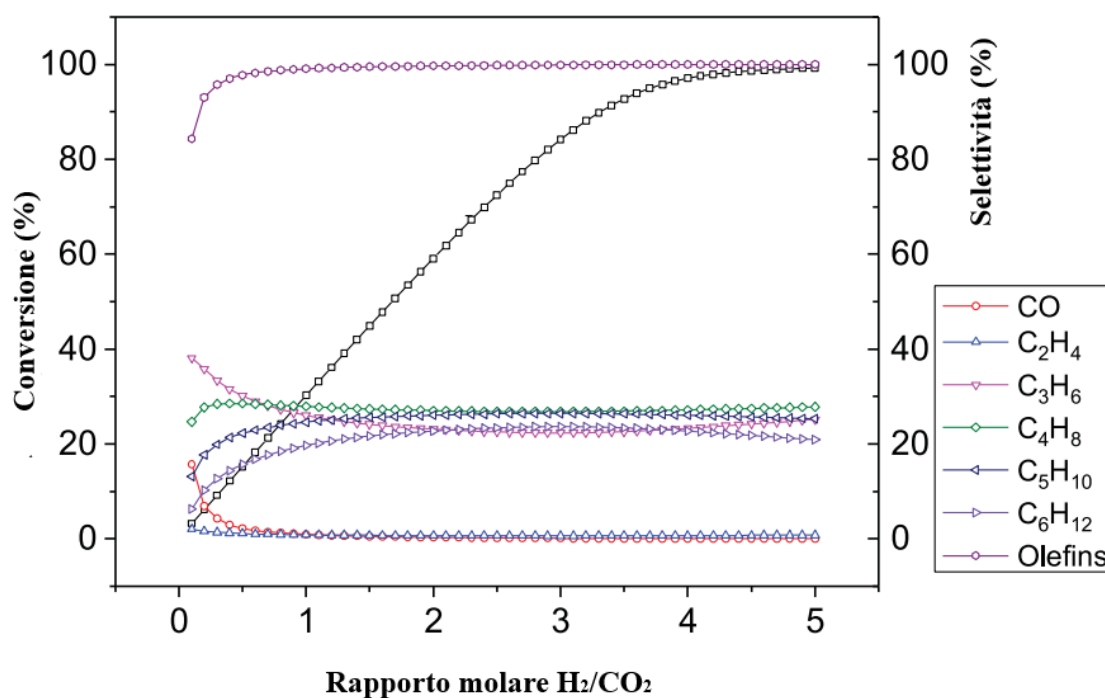
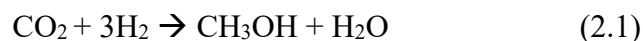


Figura 2.3: Andamento della conversione di  $CO_2$  (%) e selettività (%) dei prodotti al variare del rapporto  $H_2/CO_2$ , considerando una temperatura di 300 °C e pressione di 30 bar. Figura modificata da [25].

## 2.2. Sintesi via metanolo

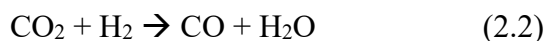
Il primo stadio di reazione prevede la riduzione di  $CO_2$  a metanolo, secondo la reazione (2.1):



Dai dati termodinamici si evince che la reazione che porta all'intermedio metanolo presenta un valore di entalpia negativo, risultando così esotermica e favorita a basse temperature; tuttavia, per motivi cinetici il processo non decorre per temperature inferiori a 200 °C. Da qui la necessità di utilizzo di un sistema catalitico opportunamente sviluppato che risulti attivo, selettivo e stabile nelle condizioni di reazioni adottate.

Inoltre, dalla stechiometria di reazione è possibile osservare come la reazione di idrogenazione della CO<sub>2</sub> a metanolo proceda con una diminuzione del numero di moli, suggerendo come per l'ottenimento di conversioni elevate sia necessario lavorare ad alte pressioni di esercizio [26].

Anche il secondo stadio del processo (*MTO, methanol-to-olefines*), è caratterizzato da un decorso esotermico, che richiede comunque una temperatura di almeno 400 °C per indirizzare il processo verso la formazione di olefine. Il problema è che già sopra i 250 °C diventa inevitabile l'avanzamento della reazione (2.2) di rWGS (*reverse Water Gas Shift*) che da un lato implica una maggiore conversione di CO<sub>2</sub>, ma dall'altro promuove la formazione di CO, a scapito dei prodotti desiderati:



Da un punto di vista applicativo, il processo diretto di idrogenazione di CO<sub>2</sub> in olefine leggere può essere catalizzato da sistemi bifunzionali, caratterizzati da una funzionalità metallo-ossido alla base dell'attivazione dei reagenti e da una funzionalità acida, indispensabile per guidare la conversione consecutiva del metanolo in frazioni olefiniche. In letteratura sono riportati vari esempi di catalizzatori bifunzionali utilizzati per la sintesi di olefine leggere, con una formulazione prevalentemente costituita da una fase di rame (isolata o in miscela con altri metalli di transizione o metalli nobili) combinata con un solido di natura acida (come HZSM-5, HZSM-22, SAPO-34, SAPO-57, SAPO-59, HS-13, ...) [18,27]. Ovviamente, non solo la composizione della funzionalità di sintesi del metanolo, ma anche la matrice acida giocano un ruolo fondamentale nel modello di attività-selettività del catalizzatore bifunzionale utilizzato [28,29].

Nella [Tabella 2.1](#) vengono riportati gli studi effettuati negli ultimi anni (dal 2017 al 2020) sui catalizzatori bifunzionali che utilizzano ossidi metallici in combinazioni con strutture SAPO-34 e HZSM-5, con indicazione delle condizioni operative adottate e risultati sperimentali in termini di conversione di CO<sub>2</sub> e distribuzione dei prodotti.

Tabella 2.1: Catalizzatori bifunzionali a base di ossidi metallici combinati con strutture SAPO-34 e zeolite HZSM-5.

| Catalizzatore   | T <sub>R</sub><br>(°C) | P <sub>R</sub><br>(bar) | GHSV<br>(ml/g/h) | X <sub>CO2</sub><br>(%) | Distribuzione prodotti |                                    |                                    |                 | Rif. |
|---|------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|------|
|   |                        |                         |                  |                         | CH <sub>4</sub>        | C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (P) | C <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> (O) | C <sub>5+</sub> |      |
| nZrO/SAPO-34  | 380                    | 20                      | 3600             | 12.6                    | 3                      | 14                                 | 80                                 | 3               | [30] |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SAPO-34                   | 360                    | 25                      | 6000             | 28.2                    | 5                      | 18                                 | 70                                 | 2.3             | [31] |
| ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SAPO-34                 | 370                    | 30                      | 5400             | 13.6                    | NA                     | 8                                  | 88                                 | 2               | [32] |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> -SAPO-34 | 380                    | 30                      | 9000             | 17                      | 1.6                    | 11.1                               | 85                                 | 2.3             | [33] |
| CuZnZr@Zn-SAPO-34   | 400                    | 20                      | 3000             | 19.4                    | 14.6                   | 20.2                               | 60.5                               | 4.8             | [34] |
| CuZnZr-SAPO-34  | 400                    | 20                      | 3000             | 12.6                    | 8.8                    | 45.7                               | 42.5                               | NA              | [34] |
| ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SAPO-34                 | 370                    | 30                      | 5400             | 15                      | 0.7                    | 10                                 | 87                                 | 2.2             | [35] |
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SAPO-34                 | 370                    | 30                      | 5400             | 8.7                     | 1.9                    | 25                                 | 65                                 | 8               | [35] |
| NiCu/CeO <sub>2</sub> -SAPO-34                            | 375                    | 20                      | 12000            | 17                      | 2.1                    | 16.7                               | 78                                 | 3.2             | [36] |
| CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SAPO-34           | 400                    | 30                      | 1800             | NA                      | 10                     | 25                                 | 62                                 | NA              | [37] |
| ZnZrO/HZSM-5  | 320                    | 40                      | 1200             | NA                      | 0.3                    | 14.5                               | 4.9                                | 80.3            | [38] |
| ZnAlO <sub>x</sub> /HZSM-5                                | 320                    | 30                      | 2000             | 9.1                     | 0.5                    | 6.7                                | 10.7                               | 80.3            | [39] |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZSM-5                     | 375                    | 30                      | 5000             | 48.9                    | 13.9                   | NA                                 | 12.1                               | NA              | [40] |

### 2.3. Sintesi via CO

Il meccanismo alternativo di produzione diretta di olefine mediante idrogenazione di anidride carbonica prevede la formazione di CO come intermedio attraverso la reazione inversa di water gas shift (rWGS) e la sua successiva conversione in idrocarburi mediante processo Fischer-Tropsch. I catalizzatori più studiati per questo processo risultano quelli a base di ferro, sia nella forma di Fe<sup>o</sup> che come carburi (Fe<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) [23]. In tutti i casi, la formulazione catalitica per questo processo è generalmente completata dall'utilizzo di ossidi di metalli di transizione in composizioni binarie, ternarie o più complesse, in seguito anche all'aggiunta di possibili promotori, come K, Cu, Ru, Zn o Al [22,36-47].

Tra i vari ossidi di metallo, la combinazione di ZrO<sub>2</sub> con la fase attiva a base di ferro ha permesso di evidenziare come la presenza di siti basici favorisca l'adsorbimento della CO<sub>2</sub> che è una molecola blandamente acida [41]. Anche CeO<sub>2</sub> sotto forma di nanoparticelle ha esibito attività catalitica per la formazione di olefine, sulla base delle sue proprietà redox intrinseche in grado di esercitare un'influenza diretta sulla fase attiva [42].

In considerazione dei problemi legati al tempo di vita dei sistemi catalitici in condizioni FT, dovuti a sinterizzazione, cambiamenti di fase o ossidazione della fase attiva, recentemente sono state anche investigate anche formulazioni catalitiche a base di strutture metallo-organiche (MOF), in grado di resistere in linea di principio alla disattivazione grazie all'incapsulamento delle loro nanoparticelle metalliche nella matrice di carbonio o all'assenza di particelle di grandi dimensioni [43].

Come ricordato sopra, l'utilizzo di promotori si è visto rivestire un ruolo rilevante ai fini del comportamento catalitico. Per esempio, è stato osservato che l'utilizzo di metalli alcalini caratterizzati da un raggio atomico di grosse dimensioni favorisce la trasformazione dell'ossido di ferro in carburo di ferro, rispetto a ioni metallici più piccoli come  $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$  [44]. In molti casi, questi metalli hanno consentito un miglioramento della performance catalitica in termini di resa ad olefine, sfavorendo il loro adsorbimento sulla superficie del catalizzatore e impedendone di conseguenza l'ulteriore idrogenazione e quindi la saturazione a paraffine. Anche l'utilizzo di promotori in sistemi strutturati ha fornito risultati interessanti in termini di selettività a olefine leggere. A tal proposito, il doping con K di un monolita a base di grafene con struttura a nido d'ape ha facilitato la formazione di un'abbondante fase di carburo di ferro  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , esibendo buone conversioni di  $\text{CO}_2$  e alta selettività alle olefine leggere, rispetto a sistemi analoghi non drogati [45].

In effetti, il ruolo del potassio è stato riconosciuto come promotore elettronico, in grado di modificare la densità di elettroni delle specie a base di ferro, indebolendo il legame C-O e rafforzando quello Fe-C, attivo nella produzione di olefine [44].

Per verificare l'effettivo miglioramento nel modello di attività-selettività apportato dall'utilizzo del potassio in qualità di promotore, uno studio effettuato da Gascon *et al.* [46] ha evidenziato come lo sviluppo e il doping con K di un catalizzatore FT a partire dal fango rosso (scarto inevitabile ottenuto nel processo Bayer per la produzione di allumina) abbia determinato valori di conversione di  $\text{CO}_2$  e selettività a olefine a 30 bar e 375 °C nettamente superiori rispetto a quelli ottenuti in presenza del catalizzatore non promosso [47].

Altri studi riguardano l'utilizzo di Mn, Cr, e Na, quali promotori strutturali in grado di migliorare la stabilità catalitica e la selettività a olefine [48].



Un discorso a parte merita, infine, l'utilizzo del Cu. Il suo utilizzo si è visto facilitare la dispersione delle particelle di Fe, la riduzione dell'ossido di ferro e la formazione del carburo di ferro. Peraltro, diversi studi evidenziano la necessità di una concentrazione ottimale di rame nella formulazione del catalizzatore, poiché oltre certi valori di concentrazione l'interazione Fe-Cu non è più efficace e produce una separazione di fase, che gioca un ruolo sfavorevole ai fini dell'attività e della formazione di idrocarburi a taglio olefinico [49].

Un altro aspetto di cui bisogna tener conto riguarda la temperatura di calcinazione, in quanto questa ha effetti diretti sulle prestazioni dei catalizzatori. In particolare, sembra ci sia una correlazione diretta tra conversione e temperatura di calcinazione, poiché l'attività dei sistemi a base di ferro mostra una netta diminuzione all'aumentare della temperatura di calcinazione, a causa dell'aumento della dimensione dei cristalliti metallici [50].

Nella [Tabella 2.2](#) sono riassunti in ordine cronologico gli studi effettuati sui catalizzatori a base ferro: vengono riportate le condizioni operative, la conversione di CO<sub>2</sub>, la selettività a olefine, il rapporto O/P, l'anno e l'articolo di riferimento.

*Tabella 2.2: Catalizzatori a base ferro per la sintesi di olefine.*

| Catalizzatore  | T <sub>R</sub><br>(°C) | P <sub>R</sub><br>(bar) | GHSV<br>(ml/g/h) | X <sub>CO2</sub><br>(%) | Distribuzione prodotti |                                    |                                    |                             | Rif. |
|--|------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------|
|  |                        |                         |                  |                         | CH <sub>4</sub>        | C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (P) | C <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> (O) | C <sub>5</sub> <sup>+</sup> |      |
| FeK1.5/HSG   | 340                    | 20                      | NA               | 18.2                    | 10.3                   | 25.2                               | 61.2                               | 4.0                         | [45] |
| 1Fe-1Zn-K  | 320                    | 5                       | 1000             | 51.1                    | 34.8                   | 7.8                                | 53.6                               | 3.7                         | [51] |
| S-2Fe-1Zn/K  | 320                    | 20                      | 1000             | 46.3                    | 24.2                   | 8.2                                | 56.3                               | 11.4                        | [52] |
| C-2Fe-1Zn/K  | 320                    | 20                      | 1000             | 54.8                    | 23.1                   | 8.5                                | 57.4                               | 11.1                        | [52] |
| 5Mn-Na/Fe  | 320                    | 30                      | 2040             | 38.1                    | 11.8                   | 4.1                                | 30.2                               | 42.1                        | [53] |
| Fe-CoK-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | 320                    | 20                      | 1000             | 49.1                    | 23.1                   | 5.7                                | 37.0                               | 25.9                        | [50] |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 350                    | 30                      | 10000            | 44.2                    | 13.3                   | n.a.                               | 31.0                               | n.a.                        | [54] |
| 10Fe0.8K0.53Co   | 300                    | 25                      | 560              | 54.6                    | 19.3                   | 7.8                                | 24.9                               | 48.0                        | [55] |
| 10Fe4.8K   | 320                    | 25                      | 560              | 35.2                    | 7.4                    | 3.9                                | 14.9                               | 64.8                        | [55] |

## 2.4. Motivazione del lavoro di Tesi

Nel seguente lavoro di Tesi è stato seguito l'approccio descritto nello stato dell'arte (*Par. 2.2*) secondo la via del CO. In particolare, sono stati utilizzati catalizzatori "in bulk" a base di ferro e rame, in grado di promuovere l'adsorbimento di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e, in combinazione con altri ossidi inorganici, indirizzando la selettività ad idrocarburi. Sulla base di studi precedenti effettuati su catalizzatori ternari sono state così individuate quattro famiglie di catalizzatori Fe-Cu attive nella reazione di sintesi diretta di olefine da miscele CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, caratterizzate dalla presenza nella loro formulazione di ossidi metallici di natura diversa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> e ZnO). Tali sistemi, molto simili per composizione analitica, sono stati presi a riferimento di ogni famiglia sulla base della loro attività specifica mostrata in attività passate.

**Pertanto, lo scopo dell'attività sperimentale condotta è stato quello di valutare l'efficienza di questi sistemi catalitici ternari nella conversione di miscele CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mediante tecnologia Fischer-Tropsch (FT).**

Da un punto di vista chimico, la sintesi di FT può essere vista come una reazione di polimerizzazione dell'intermedio C<sub>1</sub>. Al processo prendono parte un numero elevato di reazioni catalitiche che per semplificazione possono essere riassunte in cinque principali reazioni:

1.  $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{(2n+2)} + n\text{H}_2\text{O}$  (paraffine,  $\Delta H < 0$ )
2.  $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$  (olefine,  $\Delta H < 0$ )
3.  $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$  (alcoli,  $\Delta H < 0$ )
4.  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (rWGS)
5.  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  (Boudouard)

Nonostante oltre cento anni di interesse scientifico nei riguardi della sintesi di idrocarburi via idrogenazione di ossidi di carbonio, l'effettivo meccanismo di reazione non è ancora ben noto, sebbene le evidenze sperimentali suggeriscano un decorso in tre stadi:

1. inizio della catena con formazione di C<sub>1</sub>;
2. crescita della catena idrocarburica con aggiunta di mattoni C<sub>1</sub>;
3. terminazione della catena con desorbimento delle specie insature di superficie ed idrogenazione e desorbimento delle specie sature.

La comprensione dettagliata delle specie chimiche che si formano e scompaiono sulla superficie dei catalizzatori non è immediata e per questo motivo nel corso degli anni si sono moltiplicati vari studi di cinetica chimica con avanzate tecniche di indagine basate sulla sostituzione di un reagente con il rispettivo isotopo.

I meccanismi ritenuti più credibili nel caso di conversione di gas di sintesi sono tre: meccanismo di inserzione del CO, meccanismo del carbene e meccanismo dell'idrossicarbene, per i quali non si entrerà nel dettaglio [48]. Tali meccanismi descritti risultano molto sensibili alle condizioni operative adottate e, in linea di principio, tali meccanismi sono applicabili anche all'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, nonostante le limitazioni imposte dall'equilibrio della reazione di "reverse water gas shift" (rWGS) [56].

Ai fini di questo lavoro, è importante anche la valutazione della crescita della catena, cioè il parametro  $\alpha$ , che viene solitamente determinato seguendo la distribuzione probabilistica di Anderson-Schulz-Flory (ASF) (2.1):

$$\log(W_n/n) = n \log(\alpha) + \text{const} \quad (2.1)$$

dove  $W_n$  è la frazione in massa delle specie con un numero di atomi di carbonio  $n$ . Dalla pendenza del "plot" di  $\log(W_n/n)$  in funzione del numero di atomi di carbonio "n" si ottiene il valore della probabilità di crescita " $\alpha$ ".

Industrialmente si applicano due differenti regimi di reazione:

1. LT (Low Temperature),  $T_R = 180\text{-}230^\circ\text{C}$ ,  $P_R = 10\text{-}45$  bar;
2. HT (High Temperature),  $T_R = 330\text{-}350^\circ\text{C}$ ,  $P_R = 25$  bar.

In regime LT si mira alla sintesi di un prodotto più pesante e di taglio lineare ( $\alpha > 0,9$ ). A bassa temperatura, i catalizzatori a base di cobalto procedono con una maggiore conversione di CO e un maggior prodotto paraffinico. In regime HT sono necessari, invece, catalizzatori a base di ferro, in quanto il cobalto produce troppo metano. Per tale via si ottiene un prodotto olefinico solo parzialmente ramificato ( $0,65 < \alpha < 0,80$ ).

Tra le possibili scelte del catalizzatore, il cobalto ha una maggiore velocità di conversione rispetto al ferro, tuttavia, altre caratteristiche portano a dire che il ferro è il catalizzatore migliore per questo tipo di reazione. In primo luogo, perché è più tollerante alla presenza di zolfo e impurità, rispetto al cobalto. Inoltre, ha un costo minore, una disponibilità maggiore ed è selettivo per le olefine leggere e poco per le cere pesanti, mentre il cobalto ha una tendenza al ri-adsorbimento delle olefine prodotte. Anche la vita dei due catalizzatori è diversa: 3-4 anni per il ferro (anche se non può essere rigenerato) e 1-3 mesi per il cobalto (che può essere rigenerato). Tutte le caratteristiche descritte portano alla scelta del ferro come fase attiva per l'idrogenazione diretta di CO<sub>2</sub> a olefine [57].

Nelle condizioni operative del processo FT, i sistemi a base di ferro formano fasi coesistenti, tra cui ferro metallico, ossidi di ferro e carburi di ferro. L'effetto di ogni fase sull'attività catalitica non è del tutto chiara, in quanto le fasi stesse possono cambiare durante la reazione [58,59]. Ad ogni modo, è riconosciuto che l'aggiunta di altri ossidi metallici nella formulazione dei catalizzatori a base di ferro può migliorare l'efficienza complessiva del sistema catalitico. In particolare, in letteratura sono rintracciabili diversi studi che evidenziano un ruolo specifico del rame in cooperazione con la fase attiva di ferro. In uno studio effettuato da Herranz *et al.* [60] viene indicato che l'aggiunta di rame promuove la riducibilità del ferro, portando a un aumento significativo della conversione di CO<sub>2</sub>, senza alterare la selettività [61]. Questo viene giustificato dal fatto che l'introduzione del rame è in grado di fornire siti attivi per adsorbire in modo dissociativo l'idrogeno una volta ridotto nella sua forma metallica. Oltre a influenzare la riducibilità e la dispersione delle particelle di ferro, il rame riveste anche un ruolo attivo nella reazione di rWGS, inibendo al contempo la produzione di metano [62].

Oltre alla promozione dei catalizzatori a base ferro con il rame, altri metalli di transizione, tra cui Mn e Zn, hanno dimostrato un ruolo attivo nel processo di idrogenazione della CO<sub>2</sub> a idrocarburi. In particolar modo, lo zinco sembra rivestire principalmente la funzione di promotore strutturale, aumentando l'area superficiale del catalizzatore e migliorando la dispersione dei siti attivi del ferro [51]. Peraltro, l'aggiunta dello zinco porta anche alla formazione di una fase spinello ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in grado di favorire l'adsorbimento di CO<sub>2</sub> [63]. L'aggiunta di manganese, invece, ha mostrato un'influenza diretta sulle prestazioni di sistemi catalitici sintetizzati per co-precipitazione: quando questo metallo viene co-precipitato con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si osserva, in particolare, la sostituzione di alcuni degli ioni Fe<sup>3+</sup> con Mn<sup>3+</sup>, con formazione di una soluzione solida in grado di prendere parte al processo di attivazione della CO<sub>2</sub> [48]. Il manganese è anche in grado di sopprimere la formazione di metano, favorendo l'incremento del rapporto olefine/paraffine (O/P) durante il processo [61]. In letteratura, sono anche riportati studi su promozione da zinco e manganese in grado di indurre marcate proprietà redox al sistema catalitico. In generale, la basicità della superficie aumenta con l'aggiunta di Mn o Zn [48], anche se non mancano esempi contraddittori sull'efficacia dell'uno piuttosto che dell'altro elemento [51]. Per esempio, Falbo *et al.* [64] hanno dimostrato che la presenza di zinco incrementa la basicità superficiale del sistema, portando ad un miglioramento nella conversione di CO<sub>2</sub> ed un aumento del rapporto O/P nell'intervallo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>.

Tuttavia, studi precedenti avevano dimostrato che i catalizzatori a base ferro contenenti Mn sono in grado di conferire una basicità superficiale più marcata rispetto ai catalizzatori contenenti Zn [48]. Questi risultati sono stati recentemente interpretati da uno studio di Wang *et al.* [65], il quale ha dimostrato che l'effetto elettronico dipende fortemente dal carico del metallo e dal metodo di preparazione utilizzato [65].

Una nota di rilievo spetta anche all'ossido di cerio, spesso utilizzato in formulazioni binarie nei sistemi a base di ferro, grazie alle sue spiccate proprietà redox, in grado di modificare le proprietà del catalizzatore senza necessità di ulteriori promotori, facilitando quindi la riduzione della fase attiva [41].

Anche se il processo FT impiega tipicamente sistemi catalitici in "bulk", caratterizzati da una fase attiva di ferro ad alta concentrazione, esistono anche evidenze dell'utilizzo di supporti nella composizione del catalizzatore, in grado di disperdere la fase attiva ed evitare l'agglomerazione durante la reazione. La maggior parte di tali studi hanno proposto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come supporto, grazie alla sua alta area superficiale e alle forti interazioni metalli-supporto in grado di ritardare la sinterizzazione metallica [66]. Di contro, però, queste interazioni metallo-supporto hanno anche evidenziato una certa diminuzione dell'attività catalitica, limitando la carburazione delle specie di ferro [67].

Anche la tipologia di reattore utilizzato ha una importanza fondamentale sulla produttività catalitica. Le configurazioni reattoristiche più utilizzate nel processo sono quelle a letto fisso, a letto fluidizzato e reattore *slurry*.

In [Tabella 2.3](#) vengono elencate le varie peculiarità dei reattori citati, anche se quello di interesse nel caso in esame è il reattore a letto fisso, in quanto quest'ultimo è stato utilizzato per il testing dei catalizzatori [68].

Tabella 2.3: Peculiarità delle tipologie reattoristiche (tubolare a letto fisso, letto fluidizzato e reattore slurry).

| <b>Tubolare Letto Fisso</b>   | <b>Letto Fluidizzato</b>   | <b>Reattore Slurry</b>  |
|---|--|---|
| Difficile lo smaltimento del calore                                       | Ottima rimozione del calore e controllo della temperatura                                | Scambio termico buono con eccellente controllo della temperatura                                |
| Progettazione semplice  | Campo di applicazione limitato a prodotti volatili e scale-up complesso                  | Progettazione semplice ad eccezione della fluidodinamica. Adatto per produzioni su grande scala |
| Favorevole al controllo di eventuali impurità del syngas                  | Rischio di deposizione di idrocarburi sul catalizzatore con Perdita della fluidizzazione | Necessaria la presenza di un filtro per separare i prodotti dal catalizzatore                   |
| Interventi sul catalizzatore per il reintegro o sostituzione poco agevoli | Presenta la possibilità di intervenire sul catalizzatore durante il funzionamento        | Presenta la possibilità di intervenire sul catalizzatore durante il funzionamento               |

Le indagini sperimentali condotte nell'ambito di questo lavoro di Tesi sono state opportunamente orientate verso la formulazione ed il testing di sistemi catalitici costituiti da ferro (fase attiva) in stretta interazione con altre fasi metallo-ossido. I sistemi multi-metallici a base di ferro, infatti, oltre a favorire la reazione di rWGS, che costituisce lo stadio iniziale (e fondamentale) della sintesi FT da miscele di gas composte prevalentemente da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, garantirebbero un maggiore stabilità termica e catalitica. In tale contesto, sono stati preparati, caratterizzati e testati diversi sistemi catalitici a base di ossidi misti, al fine di valutare il ruolo delle condizioni operative (temperatura, pressione e velocità spaziale) sulla performance catalitica in condizioni FT. Peraltro, particolare attenzione è stata posta alla formulazione del catalizzatore (composizione chimica, presenza e tipologia di supporti/promotori) [69].

## 2.5. Tecniche di separazione olefine-paraffine

Come riportato nel [Paragrafo 1.3.2](#), le olefine vengono prodotte a partire dal processo di *steam cracking* di idrocarburi e il metodo maggiormente utilizzato nelle industrie petrolchimiche per la loro separazione sfrutta delle colonne di distillazione in serie.

Nella [Figura 2.4](#) è mostrato un tipico diagramma di flusso per la separazione delle olefine dalla miscela di *cracking*. La corrente idrocarburica uscente dal forno viene in primo luogo inviata a una colonna di raffreddamento con l'obiettivo di rimuovere l'acqua e le frazioni pesanti. Il gas in uscita da questa colonna viene compresso e mandato a una serie di apparecchiature. La prima colonna, indicata come *de-propanizer* separa il flusso  $<C_3$  dal flusso  $C_4$ . La frazione più leggera giunge quindi ad una seconda colonna, chiamata *de-methanizer*, in cui si effettua la separazione di  $H_2/CH_4$  dalla corrente  $C_2-C_3$  che esce dalla coda della colonna e viene inviata a una terza apparecchiatura, *de-ethanizer*, che separa il flusso  $C_2-C_3$ . Il flusso  $C_2$  viene inviato alla colonna *C<sub>2</sub> splitter*, che separa l'etano (coda) dall'etilene (testa); mentre il taglio  $C_3$  viene inviato alla colonna *C<sub>3</sub> splitter*, che separa il propano (coda) dal propilene (testa).

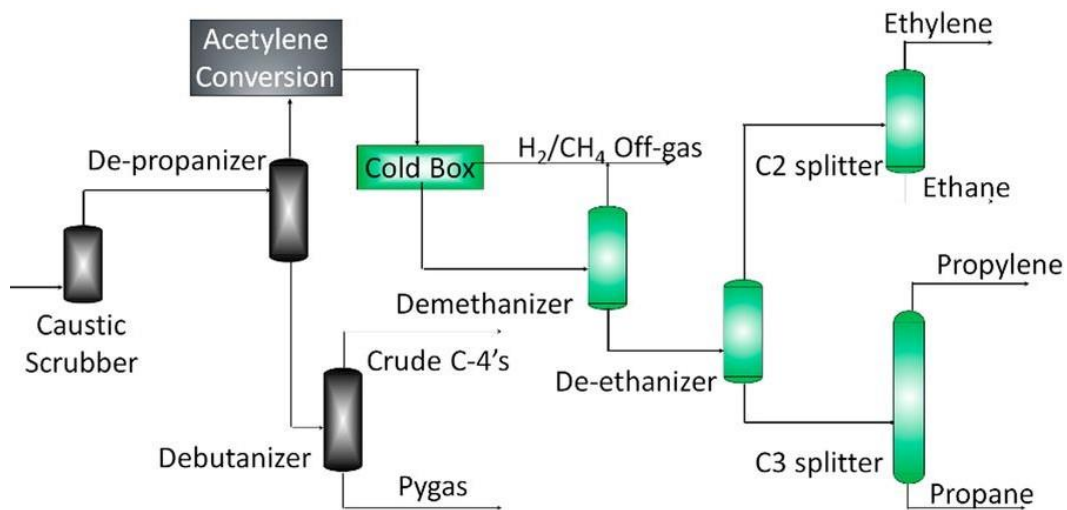


Figura 2.4: Schema di separazione delle olefine dalla miscela di *cracking*. Immagine modificata da [70].

Le sezioni di colore verde mostrate nella [Figura 2.4](#) rappresentano le operazioni unitarie sulle quali è possibile applicare tecnologie avanzate in grado di ridurre i costi in termini energetici ed economici [70]. Oltre alla distillazione, infatti, esistono altre tecniche che permettono di separare le olefine dalle paraffine, come ad esempio l'adsorbimento, l'assorbimento e la separazione con membrane.

Tra le varie tecniche proposte, le membrane sono considerate una delle tecnologie più promettenti per questo tipo di applicazione. I processi a membrana, infatti, hanno il vantaggio di presentare un ridotto consumo energetico; in particolare, Sholl *et al.* [71] affermano che l'utilizzo generalizzato di sistemi di separazione a membrana porterebbe a consumare il 90% di energia in meno rispetto alla distillazione. I materiali utilizzabili come membrane sono svariati e classificati come membrane polimeriche convenzionali, membrane a trasporto facilitato, inorganico (zeoliti e MOF), setacci molecolare del carbonio.

Attualmente le membrane polimeriche sono disponibili in commercio per diverse applicazioni di separazione di gas su larga scala; tuttavia, nel caso delle separazioni di idrocarburi sono state utilizzate solo per applicazioni di recupero di olefine su piccola scala [72]. Per la progettazione di queste membrane è necessario ancora comprenderne a fondo il meccanismo di diffusione e assorbimento.

Per le applicazioni pratiche e soddisfare la purezza richiesta delle olefine (>99%), la selettività di un processo di separazione dovrebbe essere superiore alle attuali prestazioni garantite dalle membrane polimeriche. Pertanto, introducendo dei gruppi funzionali su una comune membrana polimerica è possibile facilitare il trasporto dell'olefina attraverso la membrana. In queste membrane, a *trasporto facilitato*, le olefine possono legarsi reversibilmente a un vettore, attraverso l'interazione dei loro legami  $\pi$  con i legami  $\sigma$  e  $\pi$  del vettore (metallico), ottenendo una prestazione di separazione più elevata rispetto ad una membrana polimerica.

Per quanto riguarda le membrane inorganiche, esse sono caratterizzate da elevata resistenza termica e chimica, oltre ad una elevata efficienza di separazione, il che le rende una scelta interessante per le separazioni petrolchimiche [73]. I materiali porosi sono molto interessanti in quanto possono trattare elevati flussi di gas rispetto ai non porosi, pur avendo una buona selettività, grazie alle loro strutture porose rigide e uniformi nell'intervallo delle dimensioni molecolari. Diverse membrane a matrice zeolitica hanno mostrato selettività a olefine più elevate rispetto ad altre membrane. Anche i MOF (*metal-organic frameworks*) sono una classe di materiali cristallini porosi, composti da legami di coordinazione tra ioni metallici e leganti organici, che risultano vantaggiosi rispetto anche alle zeoliti per la loro facilità di struttura e modifica chimica a livello molecolare. Attualmente, da un punto di vista commerciale, le membrane inorganiche sono utilizzate solo per le applicazioni di disidratazione [74]. La ricerca sta prestando attenzione ai problemi quali la riproducibilità, lo spessore e i costi, che possono diminuire a seconda dei materiali di partenza utilizzati.



In definitiva, nonostante l'esistenza di soluzioni alternative per la separazione olefine-paraffine, la distillazione rappresenta l'approccio industrialmente più utilizzato, in parte per la natura conservatrice dell'industria petrolchimica e in parte per gli sviluppi ancora necessari delle nuove tecnologie che non ne consentono un pieno sfruttamento industriale. Su questo tema esistono ancora larghi margini di ricerca e sviluppo, basati non solo sull'efficienza di separazione, ma anche sui possibili vantaggi di tipo economico [75].

## PARTE SPERIMENTALE

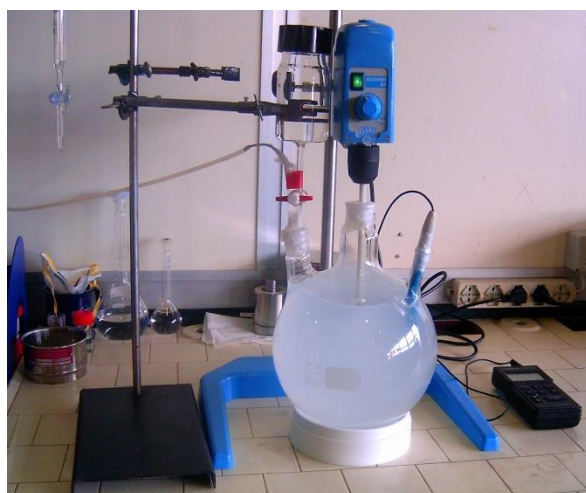
### 3. Metodologie sperimentali e sistemi catalitici

#### 3.1. Preparazione dei sistemi catalitici: co-precipitazione

Una serie di catalizzatori Fe-Cu-Me (con Me=Al, Ce, Zn o Mn) è stata preparata mediante il metodo di “coprecipitazione”. Tale metodica permette di ottenere catalizzatori con una buona distribuzione tra fasi di natura diversa, oltre a garantire una buona resistenza meccanica e ad essere facilmente scalabile a livello industriale. La “coprecipitazione” è la metodica più utilizzata nella preparazione di catalizzatori “in bulk” in cui la fase attiva presenta tipicamente una composizione multi-metallica.

Nella prima fase di questa metodica si prepara una prima soluzione contenente tutti i precursori dei diversi elementi che andranno poi a costituire il sistema catalitico (es., Fe, Cu, Ce, etc...), utilizzando un opportuno solvente più o meno polare. Questa soluzione deve essere solitamente mantenuta sotto vigorosa agitazione (e/o a caldo e/o ad un determinato valore di pH e/o sotto irraggiamento da ultrasuoni). Si procede così alla simultanea precipitazione di tutti gli elementi che andranno poi a costituire il catalizzatore. La precipitazione viene eseguita miscelando la prima soluzione ad una seconda contenente un agente precipitante, generalmente alcalino (MOH,  $M_2CO_3$ , R-OH,  $NH_4OH$ ,  $CO(NH_2)_2$ , R- $NH_3OH$ , etc.) e solitamente in concentrazione maggiore rispetto alla quantità teorica necessaria per la precipitazione quantitativa dei cationi. La miscelazione delle due soluzioni, che può essere eseguita più o meno velocemente, comporta generalmente una variazione del pH di una delle due soluzioni, che deve essere opportunamente controllata mediante l’aggiunta di soluzioni acide o basiche. Il risultato della co-precipitazione è un precipitato che può essere costituito da idrossidi (misti), idrossi-carbonati (misti), carbonati (misti), sali amminici (misti) e/o da una miscela di essi. La formazione del catalizzatore vero è proprio avviene solo dopo il trattamento di calcinazione (consolidamento delle strutture metallo-ossido), dove i precipitati vengono decomposti ad ossidi. Visto l’alto grado di mescolamento, l’interazione tra il metallo ed il *carrier* risulta molto più forte di quella ottenibile mediante impregnazione, metodo non utilizzabile qualora si voglia ottenere sistemi ad alto carico di fase attiva (> 20 wt. %). Per questa via è possibile ottenere una maggiore dispersione della fase metallica ed una minore dimensione dei cristalliti metallici anche ad alti valori di “carico” di metallo. Come risultato della migliore interazione metallo-ossido i catalizzatori risultano più stabili e meno sensibili ai fenomeni di disattivazione.

Nel caso specifico della preparazione di sistemi ternari Fe-Cu-Me (con Me=Al, Ce, Zn o Mn), alla soluzione dei nitrati dei precursori sono state aggiunte aliquote controllate di una soluzione acquosa di idrossido di ammonio tale da mantenere un pH costante di 7 durante l'intero intervallo di precipitazione. Dopo precipitazione il preparato è stato invecchiato per un'ora alla temperatura di 60 °C e poi filtrato e lavato con acqua bi-distillata calda per allontanamento dei nitrati di ammonio. Le acque di filtraggio e di lavaggio sono state raccolte ed analizzate per via spettrofotometrica al fine di verificare l'eventuale perdita di precursori. Dopo il filtraggio, il precipitato è stato essiccato a 110 °C in stufa per 24 ore e quindi calcinato in muffola a 450°C per ulteriori 5 ore. Il materiale infine è stato “pellettizzato” ad una pressione di 9 ton/cm<sup>2</sup> e quindi frantumato e setacciato per il recupero della frazione 40-70 mesh, da destinare alle misure di caratterizzazione chimico-fisica ed al testing catalitico. In [Figura 3.1](#) è riportata la foto dell'apparato sperimentale utilizzato per la sintesi dei catalizzatori Fe-Cu.



*Figura 3.1: Apparecchiatura sperimentale per la sintesi di catalizzatori mediante il metodo di co-precipitazione.*

Nella [Tabella 3.1](#) è riportata la lista dei catalizzatori preparati e la loro composizione di progetto.

*Tabella 3.1: Lista dei catalizzatori investigati.*

| <b>SIGLA</b> | <b>Metodo di preparazione</b> | <b>COMPOSIZIONE DI PROGETTO (wt %)</b>  |
|--------------|-------------------------------|---|
| Fe-Cu-Al     | coprecipitazione              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80.0)-CuO (4.0)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (16.0) |
| Fe-Cu-Ce     | coprecipitazione              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80.0)-CuO (4.0)-CeO <sub>2</sub> (16.0)               |
| Fe-Cu-Zn     | coprecipitazione              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80.0)-CuO (4.0)-ZnO (16.0)                            |
| Fe-Cu-Mn     | coprecipitazione              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80.0)-CuO (4.0)-MnO <sub>2</sub> (16.0)               |

### 3.2. Caratterizzazione chimico-fisica dei sistemi catalitici investigati

La caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori permette di ottenere informazioni concernenti l'area superficiale, la quantità di principio attivo presente nel catalizzatore, la morfologia e informazioni sulla reattività del sistema catalitico. I campioni preparati sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche descritte nei paragrafi seguenti, in particolare sono state utilizzate come tecniche: analisi XRF per la composizione analitica, fisisorbimento con azoto (metodo BET) per la determinazione dell'area superficiale, XRD per l'identificazione delle fasi cristalline, TPR per la riducibilità dei sistemi, TPD di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> per le proprietà di chemisorbimento e TEM per l'analisi della struttura.

#### 3.2.1. Determinazione quantitativa della fase attiva mediante misure di fluorescenza di raggi X (XRF)

La determinazione della concentrazione di fase attiva dei catalizzatori è stata effettuata mediante misure XRF (*S4 Explorer X-ray Fluorescence spectrometer, BRUKER AXS*) sui campioni solidi, previa calibrazione delle relative linee di emissione degli elementi da analizzare.

La tecnica della fluorescenza si basa sul bombardamento di un atomo, considerato attraverso il modello di Bohr, con una radiazione che copre l'intero spettro dei raggi X. Questo bombardamento provoca l'estrazione di elettroni appartenenti a livelli energetici più interni che vengono ripristinati attraverso un successivo rilassamento di elettroni che si trovano in livelli energetici più elevati. Proprio questi ultimi sono rilevati e per questo si parla di tecnica di fluorescenza in emissione. Essendo la radiazione X molto energetica sono interessati solo i livelli energetici più interni senza informazioni specifiche relativamente all'intorno chimico dell'elemento.

In generale, la fluorescenza di raggi X costituisce un'analisi di superficie anche se questo dipende dalla densità del campione. Per campioni non omogenei l'analisi viene condotta su polveri, mentre per la quantitativa su elementi del 1° e 2° gruppo, bisogna operare generalmente in atmosfera inerte, poiché le linee emesse da questi elementi vengono assorbite dall'ossigeno.

### 3.2.2. Misure di area superficiale totale (BET)

Questa tecnica permette di determinare l'area superficiale del campione. È importante tenere in considerazione l'area superficiale, in quanto all'aumentare di essa si ha un aumento dei siti attivi disponibili e dunque un'attività catalitica più elevata. I campioni vengono analizzati misurando il volume di gas adsorbito a specifiche pressioni e temperature, ad esempio, nel caso dell'adsorbimento di azoto ( $N_2$ ) si misura il volume del gas adsorbito in funzione della pressione parziale di  $N_2$  a 77 K (temperatura di liquefazione a pressione atmosferica). Si tratta di un fenomeno di fisisorbimento, ossia di interazione con forze di Van der Waals, tra un gas (adsorbato) e una superficie solida (adsorbente). Questo fenomeno è funzione della pressione parziale del gas, della temperatura e dalla natura del sistema solido-gas. Il sistema viene mantenuto isoterma, quindi a temperatura costante, e tenendo presente che la dipendenza della natura solido-gas è una costante, la quantità di azoto adsorbita sarà funzione solo della pressione parziale del gas. In questo modo si ottiene l'isoterma di assorbimento; si tratta di una relazione tra la quantità di gas adsorbito in funzione della sua pressione parziale a una precisa temperatura mantenuta costante. Da quest'analisi è possibile ricavare informazioni sull'area superficiale, sul volume dei pori e sul diametro dei pori. Le forme delle isoterme che si ottengono possono essere diverse e dipendono principalmente dalle dimensioni dei pori dell'adsorbente e dalla temperatura del sistema, per cui la IUPAC ha classificato le possibili curve isoterme che si possono ottenere, come si può vedere nella [Figura 3.2](#). In particolar modo le isoterme di tipo I prevedono la formazione di un singolo strato, per cui sono caratteristiche dei materiali microporosi, mentre quelle di tipo II e III sono caratteristiche dei materiali mesoporosi e quelle di tipo IV e V dei macroporosi.

Conoscendo il volume di azoto adsorbito è possibile risalire al numero di moli adsorbite; quindi, tramite il numero di Avogadro al numero di molecole adsorbite. Conoscendo l'area occupata da una singola molecola di  $N_2$  adsorbita è possibile calcolare l'area superficiale secondo la relazione mostrata nell'equazione 3.1:

$$S = n_m A_m N \quad (3.1)$$

Nel caso di materiali meso- e macro-porosi su cui tipicamente si osserva la formazione di *multi-layers* viene utilizzato il metodo matematico BET, che permette di risalire al volume del monolayer in funzione del volume adsorbito totale.

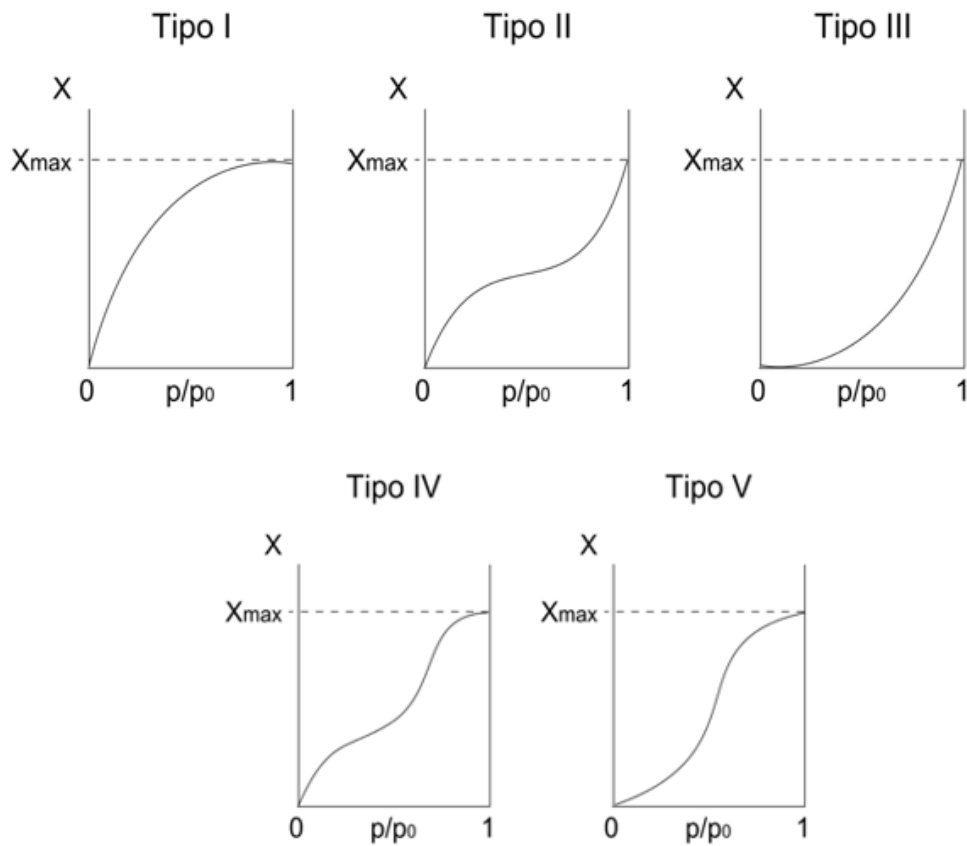


Figura 3.2: *Classificazione delle isoterme di adsorbimento secondo la IUPAC. Immagine modificata da [76].*

Questa metodica prevede di considerare gli strati che si formano come un numero infinito di *layers* non interagenti tra loro e per ognuno dei quali valgono le ipotesi di Langmuir, ossia:

- Tutti i siti attivi si equivalgono (hanno la stessa entalpia di adsorbimento);
- Le molecole si chemisorbono in un unico strato;
- Le molecole adsorbite non interagiscono tra loro

Lo strumento restituisce una retta che deriva dalla linearizzazione dell'equazione BET (equazione 3.2):

$$V = V_m \frac{c (p/p^0)}{[1-(p/p^0)][1+(c-1)(p/p^0)]} \quad (3.2)$$

Riarrangiando l'espressione si ottiene una retta, cioè l'equazione 3.3

$$\frac{p}{V(p-p^0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)}{V_m c} \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (3.3)$$

dove  $V$  è il volume totale adsorbito,  $V_m$  è il volume del monolayer,  $C$  è una costante che dipende dall'interazione tra adsorbente e adsorbito. Dunque, trovando  $V_m$  è possibile risalire all'area superficiale tramite l'equazione vista sopra.

Per determinare la forma e la dimensioni dei pori, si sfrutta il fenomeno dell'isteresi: le isoterme sono delle curve che possono essere rappresentate in un diagramma dove, sulle ordinate viene riportato il volume di gas assorbito e sulle ascisse il rapporto tra la pressione parziale del gas e la sua tensione di vapore. In tal modo, considerando che la tensione di vapore dell'azoto a 77 K è 1 atm, la liquefazione avviene per  $p/p^0$  pari a 1. Per cui, si ottiene prima l'isoterma di assorbimento aumentando gradualmente la pressione parziale dell'azoto; in seguito, si diminuisce la pressione dell'azoto e si ottiene l'isoterma di desorbimento.

Si nota subito che le curve di assorbimento e di desorbimento non si sovrappongono, soprattutto per pressioni parziali di azoto alte. Questo è dovuto al fenomeno dell'isteresi che, a causa della condensazione capillare, rende maggiormente difficile il desorbimento, il quale fenomeno necessita di pressioni di azoto più basse. A seconda della forma e della dimensione dell'isteresi si possono anche ricavare informazioni riguardo la dimensione dei pori e la loro forma, come schematizzato nella [Figura 3.3](#).

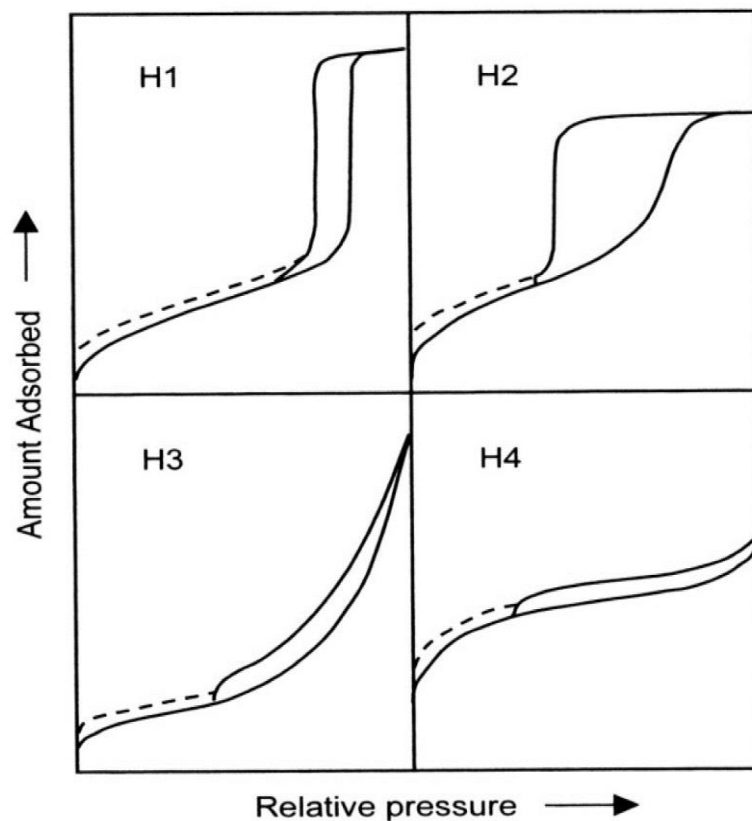


Figura 3.3: Relazione tra isteresi e forma dei pori. Tratta da [52].

Secondo la IUPAC, i materiali nei quali sono presenti dei pori cilindrici ben definiti restituiscono una curva di tipo H1, mentre la presenza di una forma dei pori disordinata, che presenta colli di bottiglie o strozzature, porta a una tipologia H2. Se invece nel materiale ci sono pori a forma di lamelle disposte in strati sottili, l'isoterma che si ottiene è di tipo H3, dunque, per alti valori di pressione parziale del gas non vi è un limite di adsorbimento. Infine, l'isoterma di tipo H4 si ottiene con materiali microporosi e mesoporosi.

### 3.2.3. Diffrazione di raggi X (XRD)

La tecnica XRD è nata per identificare le fasi cristalline di un materiale, in cui quindi sia assicurata la presenza di uno scheletro di atomi ordinati, le cui dimensioni siano comparabili con quelle della sorgente. Nel caso dei raggi X la lunghezza d'onda può variare tra 0.5 e 2 Å, dimensione comparabile con la distanza interplanare. La tecnica permette di ottenere uno spettro con dei picchi, dove nelle ordinate viene riportata l'intensità nel picco e nelle ascisse il doppio dell'angolo di incidenza  $\theta$ . In particolare, i picchi si formano nel momento in cui viene soddisfatta la legge di Bragg, secondo la (3.4):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.4)$$

dove  $n$  è un numero intero che rappresenta l'ordine di diffrazione,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda,  $d$  è la distanza tra due piani del reticolo cristallino e  $\theta$  è l'angolo di incidenza. Questi parametri sono schematizzati nella [Figura 3.4](#).

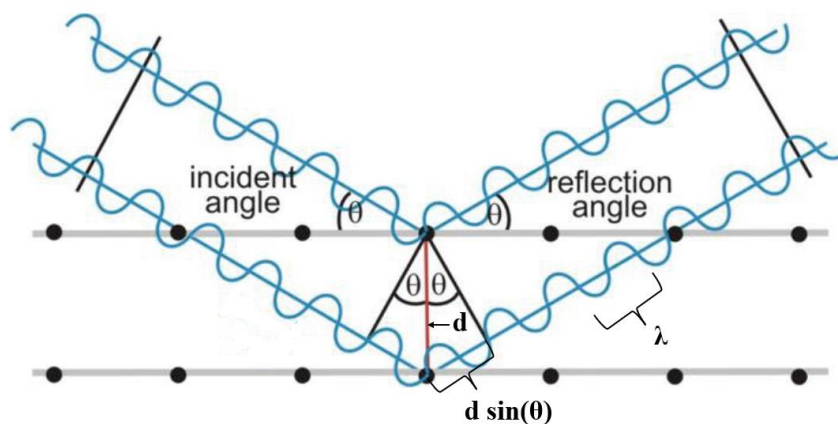


Figura 3.4: Schematizzazione della legge di Bragg [77].



Ottenuto il diffrattogramma, si confrontano i picchi con un database costruito nei decenni che contiene più di un milione di solidi cristallini. Ogni picco del diffrattogramma (Figura 3.5) dipende solo dalla disposizione e dalla distanza tra i piani atomici del campione. Per determinare le fasi cristalline si studiano i picchi, infatti, ciascun picco corrisponde a una terna degli indici di Miller; quindi, rappresenta la geometria di una determinata configurazione planare. L'insieme posizione-intensità del picco consente di identificare la sostanza analizzata.

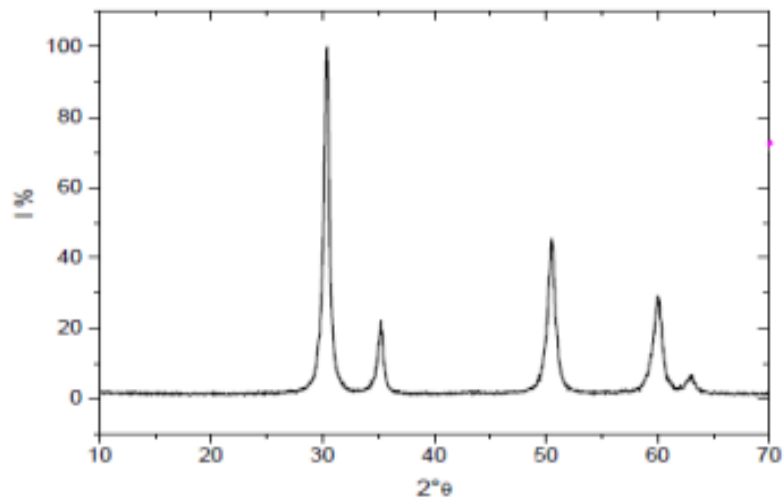


Figura 3.5: Schema generale di un diffrattogramma.

Un'altra informazione che può essere ricavata da questa tecnica è la dimensione dei cristalliti dalla relazione descritta in (3.5):

$$D = \frac{k \lambda}{b \cos(\theta)} \quad (3.5)$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda,  $\theta$  è l'angolo di incidenza,  $b$  è la larghezza del picco a metà ampiezza e  $k$  una costante compresa tra 0.9 e 1 che ha il significato fisico di sfericità.

Da questa relazione si nota, dunque, che più i picchi sono stretti e intensi, più la dimensione dei cristalliti è grande.

I pattern di diffrazione di raggi X dei catalizzatori preparati in questo lavoro sono stati ottenuti mediante un diffrattometro Philips X-Pert, operante con la radiazione Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) a 40 kV and 30 mA nel range  $2\theta$  di 10-80°. L'identificazione dei picchi di diffrazione è stata eseguita sulla base del database *JCPDS* dei composti di riferimento.

Nella [Figura 3.6](#) viene schematizzato il goniometro porta-campione dello strumento utilizzato: il porta-campione è posto al centro di una circonferenza sulla quale sono poste sorgente e detector, che si muovono simultaneamente e danno il segnale nel momento in cui viene soddisfatta la legge di Bragg.

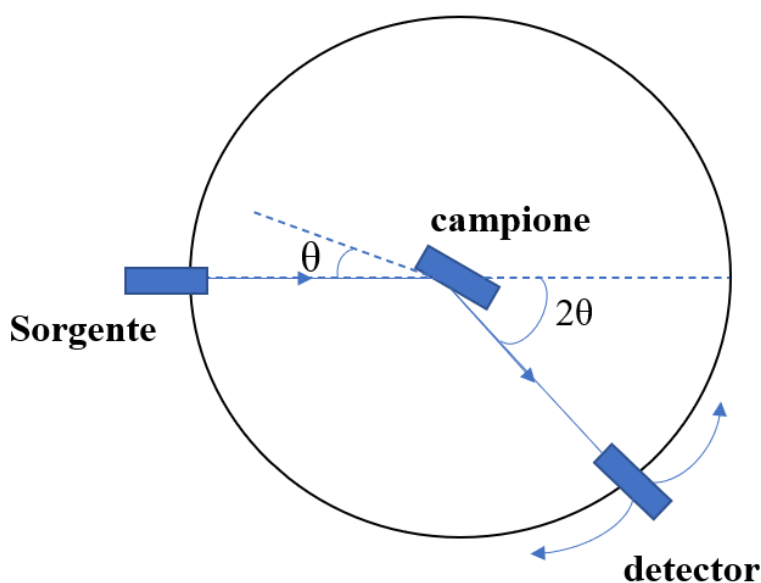


Figura 3.6: Schema dello strumento per l'analisi XRD.

### 3.2.4. Misure di riducibilità in temperatura programmata (TPR)

La riduzione in temperatura programmata (TPR) permette di caratterizzare i solidi riducibili e i catalizzatori. Questa tecnica consiste nell'esporre il solido a un flusso di una miscela di gas riducente, come  $H_2$ , mentre la temperatura è aumentata in modo controllato e predeterminato. Tipicamente viene riportato in un diagramma il consumo di agente riducente in funzione della temperatura, in modo da poter determinare, oltre il consumo dell'agente riducente, il grado di riduzione e lo stato di ossidazione medio del solido dopo la riduzione. Si ottengono una serie di picchi ciascuno corrispondente a un distinto processo di riduzione riguardante un particolare processo componente chimico.

Nella [Figura 3.7](#) viene schematizzato l'impianto utilizzato per le misure TPR. Per quanto riguarda il misuratore, viene utilizzato un rivelatore a termoconduttività (TCD).

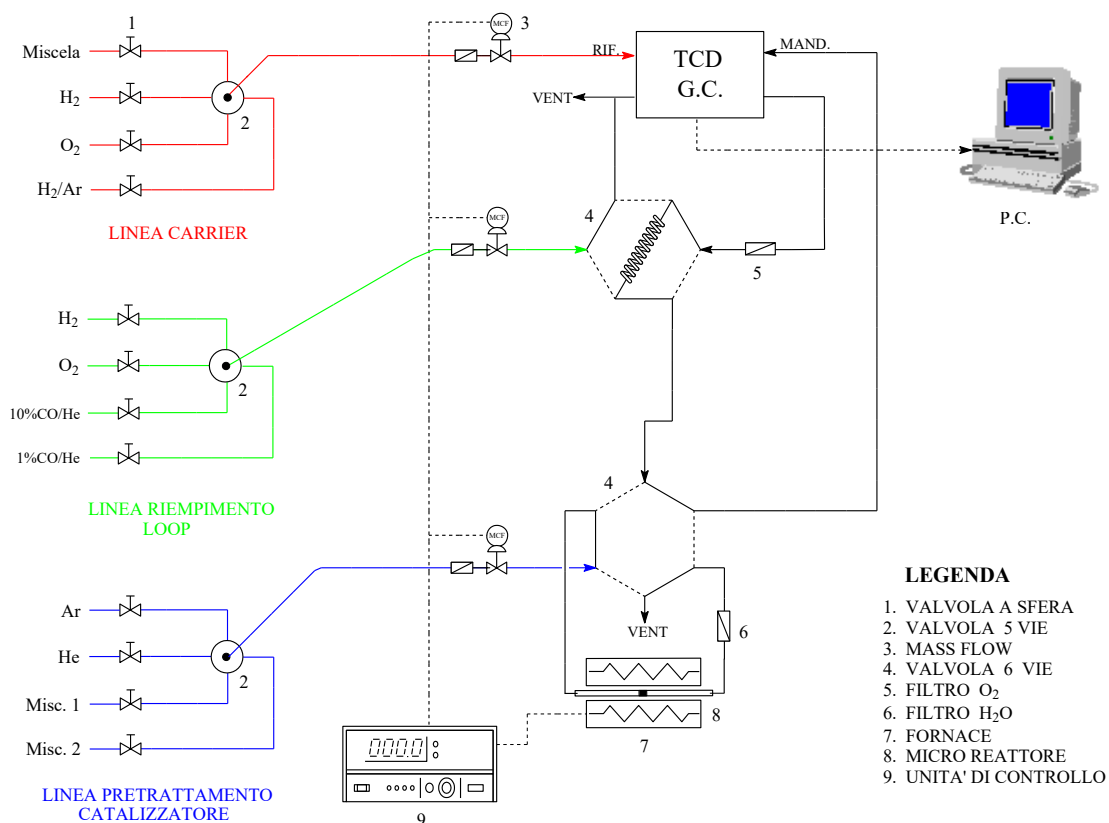


Figura 3.7: Schema di funzionamento TPR.

Il principio di funzionamento è basato sul ponte di Wheatstone, ossia sull'utilizzo di quattro resistenze abbinata in parallelo. Due resistenze in parallelo vengono fatte attraversare dal carrier in ingresso, mentre l'uscita del reattore attraverserà le altre due resistenze in parallelo. Se il ponte si trova in equilibrio, cioè se l'ingresso e l'uscita sono uguali, il segnale non verrà sbilanciato. È importante tenere in considerazione il tipo di carrier utilizzato, infatti, questo rivelatore è maggiormente sensibile nel momento in cui vi è una differenza di conducibilità termica alta tra *carrier* e molecola sonda. Generalmente, se si considera l'idrogeno come molecola sonda, caratterizzato da un'alta conducibilità termica, si usa come carrier l'azoto, che invece ha bassa conducibilità termica.

Tipicamente un'aliquota di catalizzatore opportunamente scelta per evitare l'insorgenza di fenomeni diffusionali viene inserita in un reattore lineare in quarzo tra due pistoncini di lana di quarzo, all'interno del quale è alimentata la miscela riducente al ( $H_2/Ar$ ), purificata da eventuali tracce di  $O_2$  e  $H_2O$ . Prima delle misure, i catalizzatori vengono generalmente pretrattati in situ in un flusso di  $O_2/He$  per stabilizzare l'ossido metallico da ridurre.

Gli esperimenti vengono realizzati ad una velocità di riscaldamento controllata, in un determinato intervallo di temperatura, monitorando il flusso di gas attraverso un rivelatore a termoconducibilità (TCD) collegato ad un PC per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati. La risposta quantitativa del TCD viene opportunamente calibrata monitorando il processo di riduzione di quantità note di ossidi standard (come  $CuO$ ). In tali condizioni, l'analisi TPR risulta sostanzialmente riproducibile, sia in termini di posizione dei massimi che di quantità di idrogeno consumato.

### 3.2.5. Misure di desorbimento di CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD)

Misure di CO<sub>2</sub>-TPD sono state effettuate sui catalizzatori “fresh” previamente ridotti e sono state realizzate utilizzando il micro-impianto a flusso precedentemente descritto (vedi [Figura 3.7](#)). Prima della misura, i catalizzatori (ca. 50 mg) sono stati pretrattati *in situ* in isoterma a 400 °C in flusso di idrogeno (100 stp mL/min) per 1h. Dopo pre-riduzione, i campioni sono stati “lavati” in He (30 stp mL/min) per 30 min e, quindi portati a temperatura ambiente sempre in flusso di He. Successivamente, i campioni sono stati “saturati” con CO<sub>2</sub>, mediante pulsi di una miscela 10% CO<sub>2</sub>/He. Dopo la saturazione, i campioni sono stati lasciati in flusso di He (30 stp mL/min) fino al raggiungimento di condizioni di stabilità della linea di base. Quindi, il desorbimento a temperatura programmata è stato realizzato nell’intervallo 20-800 °C, utilizzando una velocità di riscaldamento di 20 °C/min, e come carrier He (30 stp mL/min). La risposta quantitativa del TCD è stata calibrata mediante pulsi di CO<sub>2</sub>, usando un loop a volume noto (0.5 mL).

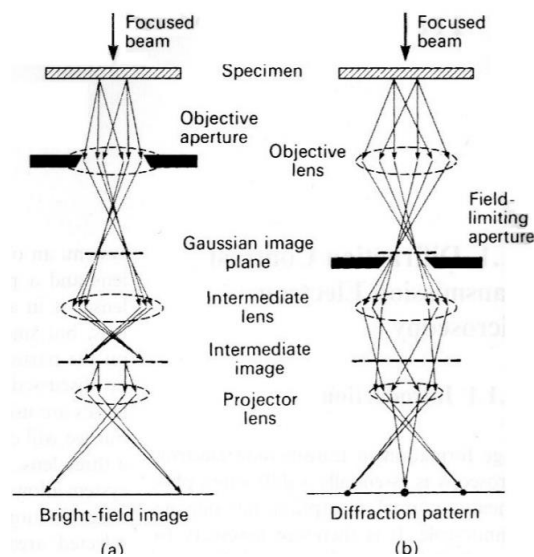
### 3.2.6. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

La microscopia elettronica a trasmissione (TEM) si basa sul fenomeno della diffrazione elettronica. Questa tecnica consiste nell’accelerare gli elettroni e farli interagire con un campione, e permette di ottenere informazioni sulla morfologia del materiale (forma, dimensione, difetti), cristallografia e composizione elementare. Lo spessore del campione deve essere estremamente piccolo quando è un solido intero (compreso tra 50 e 500 nm), ma è anche possibile utilizzare il campione sotto forma di polvere, disperdendola il più possibile. Per questo motivo i campioni devono essere sottoposti a una determinata tecnica di preparazione: si disperde la polvere in una soluzione alcolica di isopropanolo, che evapora facilmente, si inerisce la fialetta in un bagno a ultrasuoni per disaggregare gli aggregati, si prende una goccia della soluzione ottenuta e la si disperde su un retino di rame.

In un microscopio elettronico a trasmissione si hanno due tipi di sorgenti di elettroni, che riescono ad accelerare gli elettroni fino da 100 keV (quelli convenzionali) fino a 1 MeV (quelli più evoluti). L’energia con cui gli elettroni vengono accelerati è importante perché è correlata alla risoluzione delle immagini. Gli elettroni accelerati sono diretti lungo la colonna del microscopio, dove vengono deviati da alcune lenti elettromagnetiche, interagiscono con il campione e vengono infine proiettati su uno schermo fluorescente o rivelati da un sensore CCD.

Nella [Figura 3.8](#) viene schematizzato il funzionamento di un TEM: il sistema di lenti del microscopio elettronico a trasmissione si divide in tre parti: la lente obiettivo, la lente intermedia e la lente di proiezione. Inoltre, si ha anche una lente di condensazione, che si trova prima di tutte le altre e ha lo scopo di focheggiare il fascio subito dopo l'emissione.

In realtà, ciascuna lente è formata da più lenti: le lenti elettromagnetiche sono delle bobine attraverso le quali viene fatta passare la corrente, si genera in questo modo un campo magnetico che devia il fascio elettronico.



*Figura 3.8: Schema di funzionamento TEM.*

Nella colonna sono presenti delle aperture circolari di diverse dimensioni che consentono di bloccare parte del fascio elettronico, permettendo di selezionare determinati angoli di diffrazione o particolare aree nel campione. Le immagini restituite dallo strumento sono in bianco e nero, nonostante possano essere migliorate digitalmente.

### 3.3. Descrizione dell'impianto sperimentale

Il testing nella reazione di sintesi di olefine via idrogenazione di CO<sub>2</sub> è stato realizzato utilizzando un impianto catalitico operante a pressione (<50 atm), all'interno dei laboratori del CNR-ITAE di Messina ([Figura 3.9](#)). L'impianto è dotato di controllori di portata elettronici (*Brooks Instruments, DDE Smart Series 2000*) per l'alimentazione della miscela reagente. Le linee di connessione sono state tutte riscaldate a 150 °C, al fine di prevenire la parziale condensazione dei reagenti liquidi, mediante nastri riscaldanti a resistenza elettrica controllati da sistemi elettronici di controllo e sicurezza attraverso termocoppie tipo K.

Per il processo catalitico è stato utilizzato un reattore a letto fisso, costituito da un tubo in acciaio inox (AISI 316; id, 6 mm; l, 200 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 ([Figura 3.10](#)) viene regolata mediante un regolatore "back-pressure" (KENMAC TECHNOLOGY). Le misure di testing sono state effettuate nelle seguenti condizioni operative:

1. attivazione in flusso di H<sub>2</sub> (100%) a 400°C per 8 ore, velocità di riscaldamento=2 °C/min, GHSV=10.0 NL/g/h;
2. testing in miscela H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (9/3/1 v/v), T<sub>R</sub>= 300 °C, P<sub>R</sub>= 20 bar, GHSV=1.5 NL/g/h.



*Figura 3.9: Immagine dell'impianto sperimentale utilizzato per le misure di attività catalitica al CNR-ITAE di Messina.*

La composizione dell'alimentazione e dei prodotti di reazione è stata analizzata on-line mediante gas-cromatografo (modello HP 5890) connesso all'uscita dell'impianto ed equipaggiato con un sistema analitico composto da tre colonne cromatografiche (MS, ZB-35HT Inferno e Poraplot-Q), un rivelatore per gas permanenti a termo-conducibilità elettrica (TCD) ed un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) per gli idrocarburi e gli ossigenati.



*Figura 3.10: Reattore tubolare incamiciato con tondo metallico.*



## 4. Risultati e discussione

### 4.1. Principali proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori investigati

Nel corso dell'attività sperimentale è stata valutata la *performance* di cinque catalizzatori a base Fe-Cu per l'idrogenazione diretta di CO<sub>2</sub> ad olefine leggere. In particolare, il comportamento catalitico di quattro catalizzatori preparati con il metodo della coprecipitazione è stato messo a confronto con un catalizzatore industriale SASOL, qui denominato 'GTL'.

In considerazione del numero dei sistemi investigati in questo lavoro di Tesi, per ogni tipologia di caratterizzazione effettuata sono qui illustrati i risultati principali relativi alle peculiarità più significative esibite da uno specifico campione sottoposto ad analisi.

In [Tabella 4.1](#) è riportata la lista dei catalizzatori in studio con i relativi dati di caratterizzazione chimico-fisica ottenuti da misure BET e TPR.

*Tabella 4.1: Composizione analitica dei sistemi preparati, dati quantitativi di H<sub>2</sub>-TPR e diametro medio dei cristalliti di ferro.*

| Campione | COMPOSIZIONE ANALITICA<br>(wt %)   | Consumo H <sub>2</sub> <sup>(a)</sup><br>(mmol <sub>H<sub>2</sub></sub> /g <sub>cat</sub> ) | $\frac{H_2}{(Fe^{\circ}+Cu^{\circ})}$ <sup>(b)</sup> | $d_{Fe}$ <sup>(c)</sup><br>(nm) |
|----------|--|---|--|---------------------------------|
| Fe-Cu-Al | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80.2)-CuO(4.1)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15.7)         | 3.258   | 1.28   | 29                              |
| Fe-Cu-Ce | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (78.7)-CuO(4.3)-CeO <sub>2</sub> (17.0)                       | 2.217   | 1.46   | 18                              |
| Fe-Cu-Zn | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (79.3)-CuO(4.1)-ZnO(16.6)                                     | 3.886   | 1.25   | 14                              |
| Fe-Cu-Mn | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (79.5)-CuO(4.4)-MnO <sub>2</sub> (18.1)                       | 2.842   | 1.40   | 15                              |
| GTL      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (79.5)-CuO(3.8)-SiO <sub>2</sub> (12.3)-K <sub>2</sub> O(3.3) | 3.018   | 1.15   | 18                              |

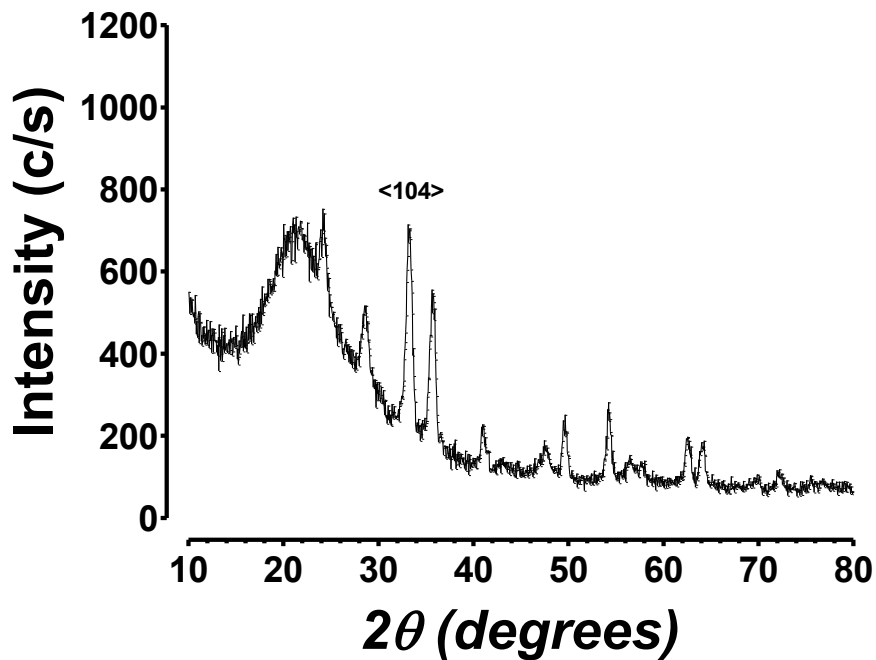
(a) calcolato da TPR su tutto l'intervallo di temperatura

(b) dalla deconvoluzione dei profili TPR e sulla base della stechiometria di riduzione

(c) da misure XRD

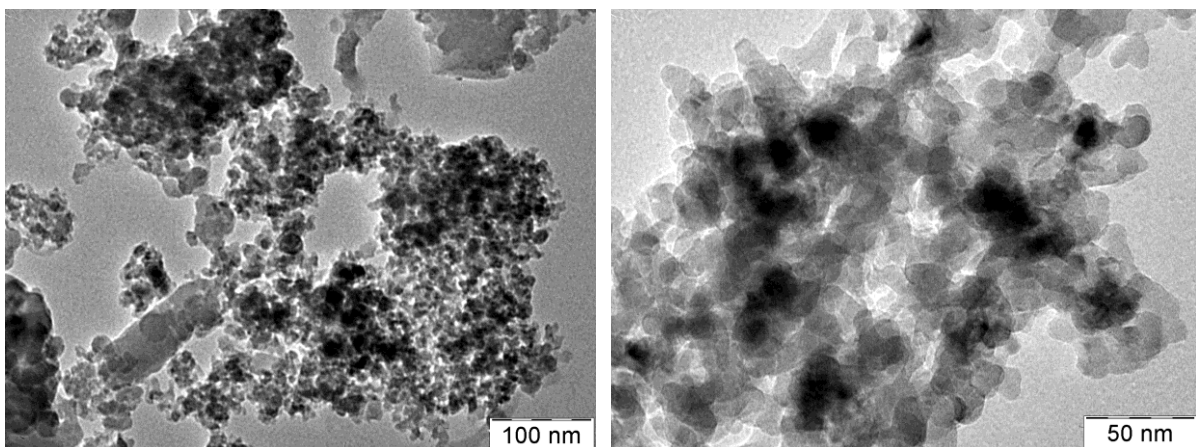
I risultati riportati in [Tabella 4.1](#) mostrano chiaramente che il tipo di ossido utilizzato come supporto è determinante nello sviluppo delle proprietà chimico-fisiche dei vari sistemi. Infatti, dalla caratterizzazione strutturale dei sistemi preparati mediante analisi XRD è stata effettivamente riscontrata la presenza di fasi cristalline differenti in ogni campione, con la caratteristica comune della presenza della fase ematite e  $\alpha$ -ferro in tutti i campioni sottoposti a pre-riduzione a 400 °C. Peraltro, solo per il sistema Fe-Cu-Al è stata calcolata una dimensione dei cristalliti di ferro intorno ai 30 nm, mentre per tutti gli altri sistemi hanno mostrato la presenza di fasi cristalline di ferro inferiori ai 20 nm.

A titolo esemplificativo, la [Figura 4.1](#) riporta lo spettro XRD del sistema industriale GTL, con riflessi intensi e ben definiti, ascrivibili alla presenza di cristalliti di ematite.



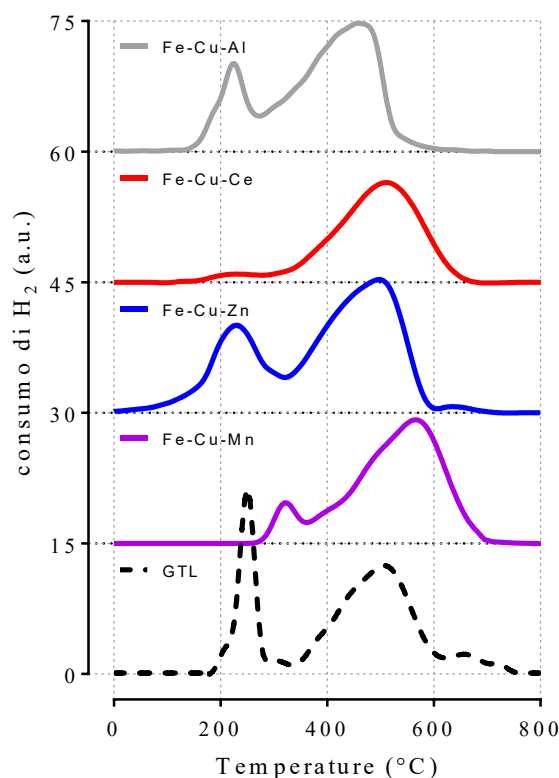
*Figura 4.1: Spettro XRD del catalizzatore commerciale GTL.*

L'analisi TEM effettuata sul catalizzatore industriale GTL dopo pre-riduzione a 400 °C (vedi [Figura 4.2](#)) ha inoltre confermato una distribuzione omogenea delle particelle di Fe, con dimensioni comprese tra 15 e 20 nm. L'immagine TEM ad alto ingrandimento ([Fig. 4.2](#), a destra) mostra più nel dettaglio la disposizione prevalentemente uniforme delle fasi ossido, caratterizzata dalla presenza di cluster ossidi in stretta sinergia con le particelle metalliche di ferro.



*Figura 4.2: Foto TEM del catalizzatore commerciale GTL pre-ridotto a 400 °C.*

Le misure TPR e TPD hanno mostrato che la differente composizione dei sistemi influenza significativamente le proprietà redox e di chemisorbimento, evidenziando un comportamento differente tra i catalizzatori “home-made” e quello commerciale. In [Figura 4.3](#) sono illustrati i profili TPR dei campioni preparati mediante coprecipitazione in riferimento al sistema industriale GTL. In generale, tutti i catalizzatori ternari preparati mettono in luce un consumo di idrogeno (vedi [Tabella 4.1](#)), ascrivibile alla riduzione superficiale degli ossidi ( $Me^{n+} \rightarrow Me^{(n-1)+} \rightarrow Me^0$ ) facenti parte della composizione catalitica. In particolare, è possibile osservare che tutti i sistemi presentano un profilo di riduzione simile, caratterizzato dalla presenza di due zone principali di consumo di idrogeno, riconducibili rispettivamente alla riduzione di  $CuO$  a  $Cu^0$  e di  $FeO_x$  a  $Fe^0$  ( $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$  e poi a  $Fe^0$ ).



*Figura 4.3: Profili TPR dei sistemi catalitici investigati.*

Da un punto di vista quantitativo, si può notare che il consumo di  $H_2$  risulta per tutti i sistemi superiore alla quantità stechiometrica necessaria per ridurre gli ossidi di rame e ferro alle rispettive fasi metalliche ( $H_2/(Fe^0+Cu^0) > 1.0$ ), come conseguenza di possibili effetti di “spillover” di  $H_2$  (controllato dalla velocità di nucleazione degli ossidi superficiali) o anche di un potenziale assorbimento di  $H_2$  nella struttura del sistema catalitico [78], evidenziando come l’entità della sinergia tra i vari ossidi metallici ha effetti diretti sulla riducibilità complessiva del sistema Fe-Cu.

Nello specifico, il sistema industriale esibisce un picco di riduzione più netto a più bassa temperatura (200-300 °C) rispetto agli altri sistemi, indicativo di una più debole interazione tra le fasi ossido che caratterizzano il sistema catalitico. Di contro, tutti i catalizzatori preparati mostrano un maggior grado di riduzione nell'intervallo di temperatura sopra i 300 °C. A parte una differenza relativa nel consumo di H<sub>2</sub> (3.258 vs. 3.886 mmol/g<sub>cat</sub>), i sistemi Fe-Cu-Al e Fe-Cu-Zn mostrano un profilo di riduzione sostanzialmente simile, mentre nel sistema Fe-Cu-Ce, non solo il consumo di H<sub>2</sub> risulta sostanzialmente più basso (2.217 mmol/g<sub>cat</sub>), ma anche il picco di riduzione a bassa temperatura appare quasi assente, come a suggerire una completa dispersione delle particelle di CuO nella struttura della CeO<sub>2</sub>, le cui proprietà legate alla mobilità dell'ossigeno reticolare sono ben note [79]. Per quanto riguarda il catalizzatore Fe-Cu-Mn, è ben visibile non solo una diminuzione in assoluto del consumo di idrogeno (2.842 mmol/g<sub>cat</sub>), ma anche uno spostamento dei massimi di riduzione a temperature più elevate, come riflesso di una cinetica di riduzione rallentata, verosimilmente a causa della capacità di specie MnO<sub>x</sub> di stabilizzare altri ioni metallici (Fe<sup>n+</sup> e/o Cu<sup>n+</sup>) [80,81]. A tal proposito, in letteratura è già stata riportata l'esistenza di fasi di ossido misto tra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in catalizzatori Fe-Mn (senza Cu), associando tale sinergia ad una inibizione nella migrazione di cationi Fe verso la superficie del catalizzatore, in modo da limitarne drasticamente la riduzione [82]. Pertanto, se da un lato l'aggiunta del Cu nella formulazione catalitica riesce ad incrementare la riducibilità dei sistemi a base di ferro, grazie alla forte interazione tra Fe e Cu [80], dall'altro la promozione dei sistemi Fe-Cu con ossido di manganese determina una diminuzione nella riducibilità complessiva del catalizzatore con effetti diretti sulla sua attività di idrogenazione in reazione.

Tabella 4.2: Dati quantitativi ottenuti dall'elaborazione dei profili CO<sub>2</sub>-TPD.

| Campione | CO <sub>2</sub> desorbita (mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) | T <sub>des</sub> (°C) | n <sub>1</sub> <sup>(a)</sup> (%) | T <sub>des,2</sub> (°C) | n <sub>2</sub> <sup>(a)</sup> (%) |
|----------|--|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Fe-Cu-Al | 1.11   | 109                   | 61                                | 185                     | 39                                |
| Fe-Cu-Ce | 0.48   | 204                   | 56                                | 262                     | 44                                |
| Fe-Cu-Zn | 0.82   | 167                   | 58                                | 218                     | 42                                |
| Fe-Cu-Mn | 1.04   | 112                   | 71                                | 188                     | 29                                |
| GTL      | 0.91   | 150                   | 5                                 | 245                     | 95                                |

<sup>(a)</sup> Popolazioni dei siti medio-deboli (n<sub>1</sub>) e medio-forti (n<sub>2</sub>) ottenute dalla deconvoluzione dei profili di desorbimento

Al fine di interpretare le proprietà di chemisorbimento di tutti i campioni in studio, in [Figura 4.4](#) sono illustrati i relativi profili TPD di CO<sub>2</sub>. Come si può osservare, il processo di desorbimento è associato fondamentalmente a due massimi principali di temperatura, più o meno spostati ad alta temperatura in dipendenza dell'entità della forza di chemisorbimento controllata dalla presenza dell'ossido metallico nei sistemi Fe-Cu. Confrontando i differenti profili, è possibile osservare immediatamente che il catalizzatore GTL presenta un maggior grado di chemisorbimento di CO<sub>2</sub> ad alta temperatura, con un massimo ben evidente intorno ai 245 °C. Le più basse temperature dei massimi principali di desorbimento di CO<sub>2</sub> ( $\approx 110$  °C) per i catalizzatori Fe-Cu-Al e Fe-Cu-Mn riflettono, invece, una minore energia di adsorbimento della CO<sub>2</sub> su siti medio-deboli.

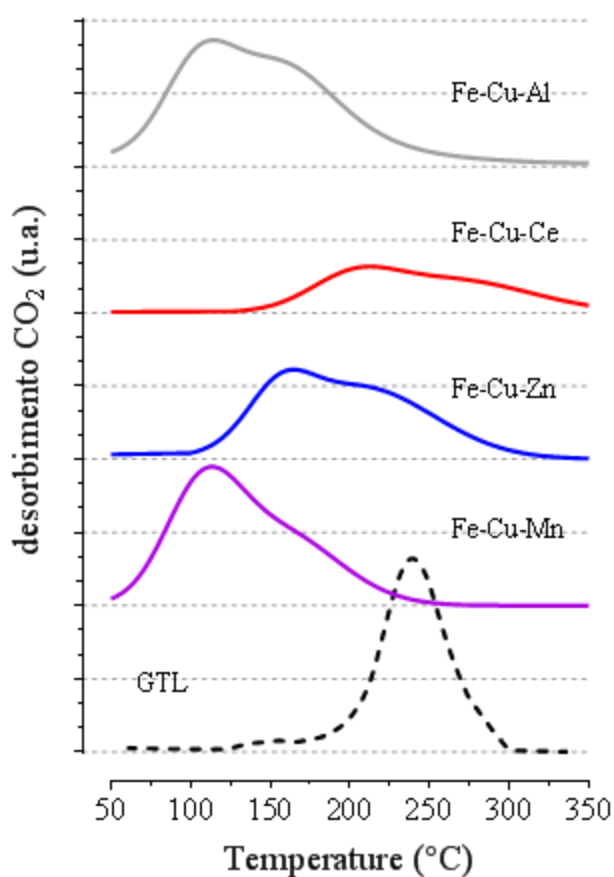


Figura 4.4: Profili CO<sub>2</sub>-TPD dei catalizzatori investigati.

I dati quantitativi ottenuti dalle misure sono riportati in [Tabella 4.2](#), in termini di desorbimento di CO<sub>2</sub> e di distribuzione dei siti in base alla temperatura di desorbimento, determinata sulla base della deconvoluzione dei profili in due picchi principali, associati rispettivamente ai siti medio-deboli e medio- forti.

A parte il catalizzatore commerciale GTL, la deconvoluzione dei profili dei catalizzatori preparati è rappresentata da due picchi, identificative di due differenti popolazioni di siti di adsorbimento, caratterizzate rispettivamente da siti medio-deboli e siti medio-forti. E' importante osservare che il campione Fe-Cu-Ce non solo presenta valori di chemisorbimento di CO<sub>2</sub> inferiori rispetto agli altri campioni (CO<sub>2</sub> desorbita, 0.48 mmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>), ma presenta anche una distribuzione di siti di adsorbimento molto più spostati ad alta temperatura, evidenziando una maggiore energia di adsorbimento della CO<sub>2</sub>, che risulta quindi associata a siti di natura medio-forte. L'utilizzo di Zn al posto di Ce ha invece portato ad una capacità di chemisorbimento della CO<sub>2</sub> sostanzialmente raddoppiata (0.82 mmol/g<sub>cat</sub>), accompagnato anche da uno spostamento dei massimi di desorbimento a più bassa temperatura. Infine, I profili di desorbimento dei sistemi Fe-Cu-Al e Fe-Cu-Mn, infine, i più alti valori di chemisorbimento di CO<sub>2</sub> (1.04-1.11 mmol/g<sub>cat</sub>) hanno indicato come l'introduzione di Al e ancor più marcatamente di Mn alla funzionalità Fe-Cu può favorire una più larga popolazione relativa di siti medio-deboli.

## 4.2. Misure di attività catalitica

I dati di attività per i sistemi catalitici investigati sono stati ottenuti dopo 50 ore di prova sperimentale; infatti, come verrà esposto nel [Paragrafo 4.3](#), i valori di *STY* riferiti agli idrocarburi e al metano non presentano significative variazioni dopo questo tempo di reazione.

Accanto ai valori di conversione di CO<sub>2</sub> (vedi [Tabella 4.3](#)) per ogni catalizzatore è stata calcolata la selettività ai vari prodotti di reazione, il rapporto olefine/paraffine (O/P) ed il parametro  $\alpha$  che fornisce indicazioni circa la probabilità di crescita della catena carboniosa.

In termini di distribuzione dei prodotti, sono state considerate le selettività a CH<sub>4</sub>, CO e idrocarburi. Per la verifica del bilancio del carbonio è stata anche riportata una selettività a “Carbon Loss”, come complemento a 100 di tutti i prodotti identificati strumentalmente.

*Tabella 4.3: Valori di conversione, selettività (CH<sub>4</sub>, CO, idrocarburi e carbon loss), rapporto O/P e parametro  $\alpha$  ( $T_R = 300$  °C;  $P_R = 20$  bar;  $GHSV = 1.5$  NL/g/h;  $H_2/CO_2/N_2, 9/3/1$  v/v).*

| Campione | Conversione<br>CO <sub>2</sub> (%) | Selettività (%) |              |                     |                | O/P  | $\alpha$ |
|----------|------------------------------------|-----------------|--------------|---------------------|----------------|------|----------|
|          |                                    | CH <sub>4</sub> | rWGS<br>(CO) | FT<br>(idrocarburi) | Carbon<br>Loss |      |          |
| Fe-Cu-Al | 27.38                              | 25.66           | 64.14        | 9.54                | 0.66           | 0.82 | 0,68     |
| Fe-Cu-Ce | 3.33                               | 7.47            | 71.14        | 4.11                | 17.28          | 0.09 | 0,76     |
| Fe-Cu-Zn | 23.39                              | 31.25           | 19.88        | 48.87               | 0.00           | 0.08 | 0,77     |
| Fe-Cu-Mn | 24.75                              | 29.81           | 18.81        | 48.93               | 2.45           | 0.98 | 0,77     |
| GTL      | 15.35                              | 26.36           | 68.13        | 2.89                | 2.62           | 1.20 | 0,56     |

Come si può osservare dalla [Tabella 4.3](#), il catalizzatore Fe-Cu-Al esibisce una conversione di CO<sub>2</sub> del 27.38%, con una selettività prevalente a CO pari al 64.14%, evidentemente controllata dalle grosse dimensioni delle particelle metalliche (vedi Tab. 4.1). In termini di rapporto olefine/paraffine (O/P), la presenza di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> all'interno della formulazione catalitica Fe-Cu porta a un valore di 0.82, cui corrisponde un parametro  $\alpha$  pari a 0.68.

Per quanto riguarda il catalizzatore Fe-Cu-Ce, contenente nella propria formulazione ossido di cerio (CeO<sub>2</sub>), è stato registrato un basso valore di conversione della CO<sub>2</sub>, pari a 3.33%, accompagnato da una bassa selettività agli idrocarburi (4.11%), come risultato di un'attività prevalente nella reazione di rWGS, come testimoniato dall'elevata formazione di CO (71.14%).

Nel complesso tali valori di selettività sono stati bilanciati da un'alta percentuale di *Carbon Loss* (17.28%), evidenziando come il percorso di reazione catalizzato dal sistema Fe-Cu-Ce risulti differente da quello previsto per il processo FT. Tale modello di attività-selettività può essere giustificato sulla base dei dati quantitativi (vedi [Tabella 4.2](#)) ottenuti dalla deconvoluzione dei profili CO<sub>2</sub>-TPD. Infatti, i più bassi valori di conversione ottenuti sul sistema Fe-Cu-Ce, al netto delle piccole differenze dovute alla composizione, rispecchiano la maggiore energia di desorbimento di CO<sub>2</sub> ( $T_{max}$ , 343 °C) cui corrisponde una popolazione di siti medio-forti. La presenza di ossido di cerio nella formulazione Fe-Cu di base porta a un rapporto olefine/paraffine (O/P) basso e pari a 0.09 con un valore del parametro  $\alpha$  pari a 0.76. Questi ultimi due parametri suggeriscono che all'interno della pur modesta frazione idrocarburica si trova una prevalenza di prodotti paraffinici.

La presenza di ossido di zinco (ZnO) nella composizione di base Fe-Cu ha invece portato ad una conversione di CO<sub>2</sub> del 23.39%, con valori di selettività a CH<sub>4</sub>, CO e idrocarburi rispettivamente pari al 31.25%, 19.88% e 48.87%, con un bilancio del carbonio perfettamente chiuso. Tuttavia, se da un lato il catalizzatore Fe-Cu-Zn presenta una interessante selettività cumulativa ad idrocarburi, dall'altro presenta un rapporto olefine/paraffine pari a 0.08, con un indice di crescita della catena pari a 0.77. Ciò evidenzia che tra gli idrocarburi rilevati tra i prodotti vi è una distribuzione orientata prevalentemente verso la formazione di paraffine.

Peraltro, l'incorporazione di ossido di manganese (MnO<sub>2</sub>) nella formulazione catalitica consente il raggiungimento di valori conversione di CO<sub>2</sub> prossimi al 25%, con una selettività a CH<sub>4</sub> e CO rispettivamente del 29.81% e 18.81%, accompagnata da una selettività ad idrocarburi intorno al 50%, tale da determinare una chiusura del bilancio del carbonio complessivamente accettabile (*Carbon loss* = 2.45%).

Tra i risultati più significativi emersi dalle misure di attività catalitica con il sistema Fe-Cu-Mn risultano tuttavia sia il rapporto O/P = 0.98, rappresentativo di un bilanciamento tra olefine e paraffine nella frazione idrocarburica formata, sia il fattore di probabilità di crescita della catena ( $\alpha=0.77$ ) chiaramente indicativo della formazione di un prodotto idrocarburico ad alta complessità molecolare (C<sub>n</sub>>C<sub>2+</sub>).

Infine, relativamente al modello di attività-selettività del catalizzatore industriale GTL, è stata ottenuta una conversione di CO<sub>2</sub> del 15.38%, con una modesta selettività a idrocarburi (2.89%), a fronte di una selettività a metano del 26.36% ed un massimo di selettività a CO pari al 68.13%.



Anche in tal caso, il bilancio del carbonio è risultato accettabile, con una percentuale di *Carbon Loss* sotto il 3%. Come visto, il valore di selettività a idrocarburi che restituisce questo catalizzatore è molto basso; tuttavia, questa piccola frazione idrocarburica presenta un rapporto olefine/paraffine superiore all'unità ( $O/P = 1.2$ ), con un fattore  $\alpha$  pari a 0.56, indicativo di una scarsa probabilità di formazione di prodotti carboniosi ad alto peso molecolare.

Concludendo, da una prima analisi dei risultati sperimentali si può osservare come l'aggiunta di un ossido inorganico alla formulazione catalitica Fe-Cu porti ad una significativa variazione del comportamento catalitico; in particolare, l'incorporazione di Zn e Mn apporta un sensibile miglioramento in termini di conversione di  $CO_2$  e selettività a idrocarburi rispetto al catalizzatore commerciale di riferimento. Peraltro, nonostante un confrontabile indice di crescita della catena tra i sistemi Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn, quest'ultimo catalizzatore favorisce la formazione di un prodotto idrocarburico caratterizzato da una elevata frazione olefinica, equamente proporzionata con i prodotti idrocarburici a catena lineare.

### 4.3. Discussione ed elaborazione del modello di attività-selettività

Analizzando i risultati in termini di produttività specifica ai prodotti FT desiderati (*Space Time Yield, STY*), è stato possibile determinare la frazione ponderale FT formata nell'unità di tempo. Per il calcolo di questo valore si fa riferimento alla (4.2):

$$STY = \frac{F [\text{cc/min}] \cdot X_{\text{CO}_2} [-] \cdot \zeta_{\text{CO}_2} [-] \cdot 60 [\text{min/h}]}{22.414 [\text{L/mol}]} \cdot \frac{273 [\text{K}]}{298 [\text{K}]} \chi_p \cdot \text{PM (g/mol)} \quad (4.1)$$

dove  $F$  è il flusso di alimentazione,  $X_{\text{CO}_2}$  è la concentrazione percentuale di anidride carbonica nell'alimentazione,  $\zeta_{\text{CO}_2}$  è la conversione di  $\text{CO}_2$  alla temperatura di reazione, 22.414 L/mol rappresenta la costante dei gas in condizioni normali,  $\chi_p$  è la selettività del prodotto di interesse e PM è il peso molecolare del prodotto di interesse.

I risultati dei valori di produttività sono riportati nella [Tabella 4.4](#); in particolare vengono espressi i valori di produttività a metano ( $\text{CH}_4$ ) e a idrocarburi totali ( $\text{CH}_2^-$ ), poi differenziati nei tagli  $\text{C}_2\text{-C}_5$  e  $\text{C}_{5+}$ . A tal proposito, si evidenzia che il sistema analitico permetteva di separare composti idrocarburici contenenti fino a 13 atomi di carbonio. In tal modo, è stato possibile determinare le singole selettività, utili per calcolare la produttività di processo (in particolare a olefine e paraffine).

Tabella 4.4: Produttività specifica di processo.

| Campione | Produttività specifica (g/g <sub>cat</sub> /h) |                     |                                |                 |
|----------|--|---------------------|--------------------------------|-----------------|
|          | CH <sub>4</sub>                                | (CH <sub>2</sub> -) | C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> | C <sub>5+</sub> |
| Fe-Cu-Al | 25.0   | 22.7                | 21.3                           | 1.4             |
| Fe-Cu-Ce | 0.9  | 1.6                 | 1.6                            | -               |
| Fe-Cu-Zn | 25.9   | 123.7               | 99.2                           | 24.5            |
| Fe-Cu-Mn | 25.9   | 131.2               | 105.4                          | 25.8            |
| GTL      | 14.7   | 3.2                 | 3.2                            | -               |

Dalla [Tabella 4.4](#) si osserva che sul catalizzatore di riferimento GTL si ottiene una elevata produttività a metano (14.7 g/g<sub>cat</sub>/h) che come noto rappresenta il prodotto indesiderato per questa reazione. Limitata invece appare la produttività a idrocarburi, concentrati esclusivamente nella frazione  $\text{C}_2\text{-C}_5$  (3.2 g/g<sub>cat</sub>/h).

Per quanto riguarda gli altri catalizzatori, si può osservare che dal punto di vista della produttività ad idrocarburi il catalizzatore che presenta il valore più basso ( $1.6 \text{ g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ ) è quello che contiene il cerio (Fe-Cu-Ce), come anche bassa risulta la sua produttività a metano pari ( $0.9 \text{ g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ ). Questo risultato discende direttamente dal fatto che la produttività risulta proporzionale non solo alla conversione, ma anche alla selettività ad idrocarburi, che per il sistema Fe-Cu-Ce risulta avere un valore basso (4.11%, come riportato nella [Tabella 4.3](#)).

Relativamente al catalizzatore che contiene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , è stata rilevata anche una minima produttività a composti più pesanti  $\text{C}_{5+}$ , pari a  $1.4 \text{ g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ , mentre le produttività a metano e a composti idrocarburici  $\text{C}_2\text{-C}_5$  sono risultate rispettivamente 25.0 e  $21.3 \text{ g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ . Quindi dal punto di vista della efficienza catalitica, il catalizzatore Fe-Cu-Al risulta essere migliore del catalizzatore GTL, in termini di produzione di idrocarburi  $\text{C}_2\text{-C}_5$  (circa 6.7 volte in più) a parità di massa di catalizzatore, nonostante una concentrazione maggiore di  $\text{CH}_4$  tra i prodotti.

I catalizzatori che contengono Zn e Mn nella loro formulazione catalitica, a fronte di una non trascurabile e simile produttività a metano pari a  $25.9 \text{ g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ , presentano invece la produttività a idrocarburi più elevata, rispettivamente pari a 123.7 e  $131.2 \text{ g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ . Peraltro, su entrambi i sistemi la frazione idrocarburica si concentra essenzialmente nella frazione  $\text{C}_2\text{-C}_5$  determinando valori di produttività rispettivamente pari a 99.2 e  $105.4 \text{ g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ . In ogni caso, sia sul sistema Fe-Cu-Zn che quello Fe-Cu-Mn è stata riscontrata la formazione di idrocarburi con numero di atomi di carbonio superiori a 5 ( $\text{C}_{5+}$ ), evidenziando una produttività specifica agli idrocarburi più pesanti rispettivamente pari a 24.5 e  $25.8 \text{ g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ . Nel complesso, l'introduzione di Zn o di Mn nella composizione binaria di base Fe-Cu, se da un lato porta alla produzione di una quantità maggiore di metano (circa 1.77 volte) rispetto al catalizzatore GTL, dall'altro lato favorisce una significativa produzione di idrocarburi leggeri  $\text{C}_2\text{-C}_5$ , circa 35 volte più elevata del catalizzatore GTL. I risultati esposti sopra sono coerenti con quanto riportato nella [Tabella 4.3](#); infatti, si può osservare, anche graficamente nella [Figura 4.5](#), che la produttività è strettamente legata alla resa, quale prodotto della conversione di  $\text{CO}_2$  per la selettività a prodotto desiderato. Le considerazioni sulla produttività specifica dei singoli sistemi catalitici consentono di comprendere come, da un punto di vista industriale, per ottenere una stessa quantità di prodotto per unità di tempo in presenza di un catalizzatore meno efficiente sia necessario utilizzare una maggiore quantità di catalizzatore. Se per esempio si considerasse l'intera frazione idrocarburica ( $\text{CH}_2$ -) e si volesse ottenere un quantitativo pari a  $1000 \text{ g/h}$ , sarebbe richiesta una quantità diversa di ogni catalizzatore sviluppato (vedi [Figura 4.6](#)) con ripercussioni dirette sui costi operativi dell'intero processo.

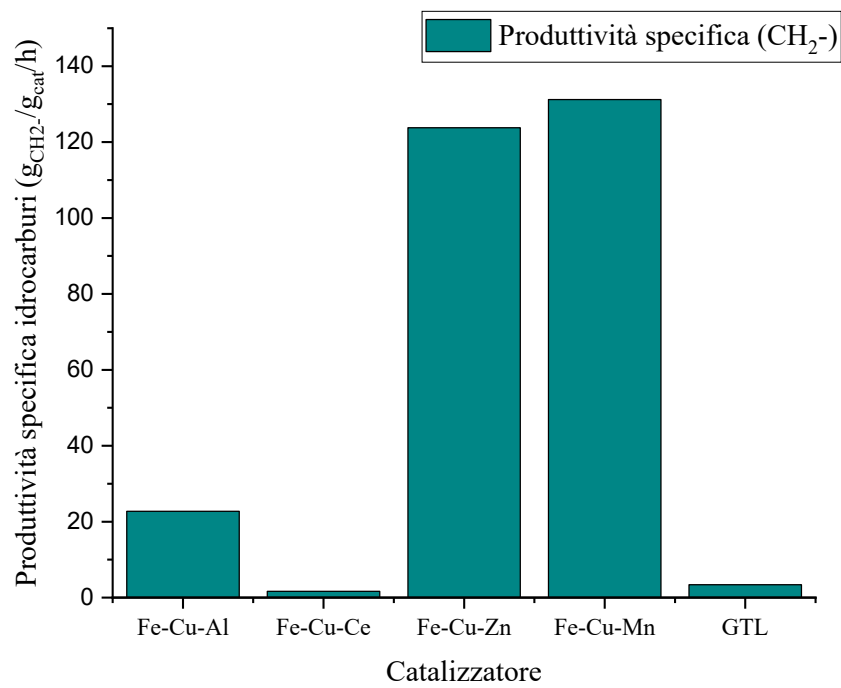


Figura 4.5: Produttività specifica ad idrocarburi.

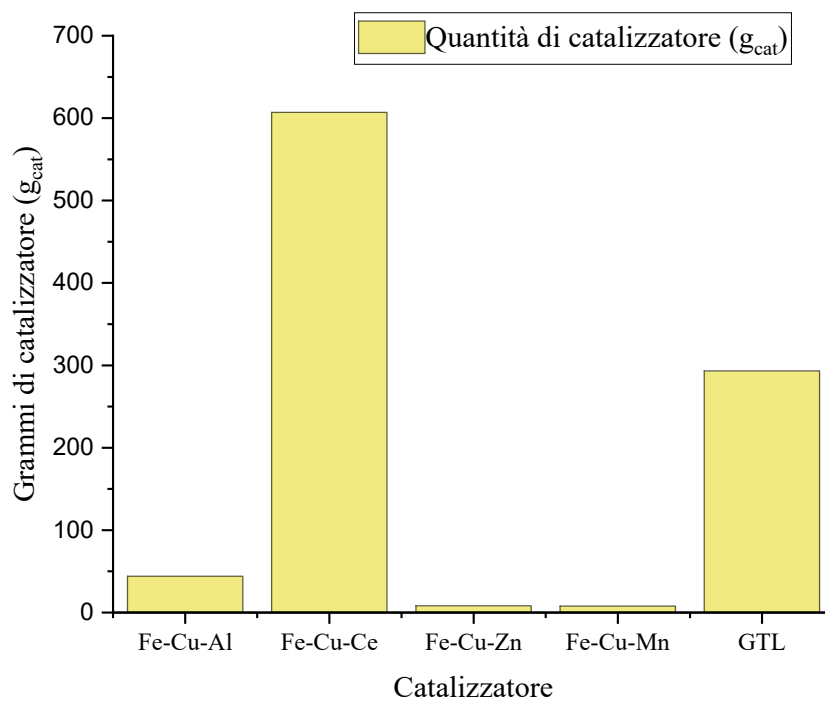


Figura 4.6: Quantità di catalizzatore teorica necessaria per la sintesi di 1 kg di idrocarburi.

Per quanto riguarda la composizione della frazione idrocarburica, nella miscela in uscita dal reattore complessivamente sono stati osservati prodotti carboniosi contenenti al più 11 atomi di carbonio. In considerazione del fatto che l'obiettivo del presente lavoro di Tesi è rappresentato dalla sintesi di olefine leggere, un parametro rilevante calcolato è stato il rapporto olefine/paraffine (O/P), come evidenza dell'attività di uno specifico sistema catalitico a completare il processo di idrogenazione fino a saturazione completa dei legami doppi. Nella [Tabella 4.5](#) sono riportati i valori O/P, suddivisi per numero di atomo di carbonio; in particolare, sono stati riportati i valori di O/P solo per i prodotti da C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, poiché nei composti a catena più lunga (da C<sub>7</sub> in poi) non è stata registrata la formazione di olefine. Per meglio chiarire come leggere i dati in Tabella, si consideri ad esempio che nella frazione C<sub>2</sub>, O/P rappresenta il rapporto tra etilene ed etano, per la frazione C<sub>3</sub> è il rapporto tra propilene e propano, per la frazione C<sub>4</sub> è il rapporto tra la somma dei buteni rispetto alla somma dei butani e così via fino a C<sub>6</sub>.

*Tabella 4.5: Rapporto olefine/paraffine (O/P) per ciascuna famiglia di idrocarburi C<sub>n</sub> (2 ≤ C<sub>n</sub> ≤ 6).*

| Campione | O/P            |                |                |                |                |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|          | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> |
| Fe-Cu-Al | 0.43           | 2.54           | 2.36           | 0.36           | -              |
| Fe-Cu-Ce | -              | -              | -              | -              | -              |
| Fe-Cu-Zn | 0.02           | 0.13           | 0.08           | 0.18           | 0.11           |
| Fe-Cu-Mn | 0.50           | 2.66           | 2.24           | 0.40           | 0.08           |
| GTL      | 0.99           | 1.99           | 1.71           | -              | -              |

E' evidente che più alto risulta il rapporto O/P, maggiore sarà la selettività del sistema catalitico nel promuovere la formazione di olefina rispetto alla corrispondente paraffina.

Analizzando i valori in [Tabella 4.5](#), si osserva che il catalizzatore commerciale GTL produce stessa quantità di etilene ed etano avendo un rapporto O/P della frazione C<sub>2</sub> prossimo all'unità (0.99), mentre produce quasi il doppio di propilene e buteni rispetto alle corrispondenti paraffine (propano, butano e isobutano).

Anche in questo caso, il catalizzatore meno selettivo a olefine tra i quattro preparati risulta quello contenente ossido di cerio; infatti, in nessun taglio idrocarburico è stata osservata formazione di olefine. Ciò evidenzia che per il sistema Fe-Cu-Ce la formazione di idrocarburi (comunque modesta) è da mettere in luce essenzialmente con la formazione di etano e propano, non rappresentando in definitiva un sistema efficiente per la produzione di olefine leggere nelle condizioni sperimentali adottate.

Il sistema Fe-Cu-Al, diversamente, ha mostrato la formazione di olefine fino al taglio C<sub>5</sub>, con una concentrazione prevalente di soprattutto per quanto riguarda la frazione C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>. In particolare, è stata rilevata una concentrazione di propene 2.54 volte superiore rispetto al propano, assieme a una concentrazione di buteni 2.36 volte superiore rispetto alle corrispondenti paraffine C<sub>4</sub>. D'altro canto, però, sul catalizzatore Fe-Cu-Al è stato determinato un rapporto O/P riferito alla frazione C<sub>2</sub> pari a 0.43, indicando una scarsa formazione di etilene rispetto all'etano. Un'ultima osservazione che può essere fatta su questo catalizzatore riguarda il valore del rapporto O/P riferito alla frazione C<sub>5</sub>, che risulta essere più alto (0.36) non solo rispetto al catalizzatore GTL e Fe-Cu-Ce, per i quali non è stata osservata formazione di olefine C<sub>5+</sub>, ma anche rispetto al catalizzatore Fe-Cu-Zn e leggermente inferiore rispetto al sistema Fe-Cu-Mn (0.40).

E' interessante notare come il catalizzatore Fe-Cu-Zn, che aveva manifestato elevati valori di produttività ad idrocarburi, simili al catalizzatore Fe-Cu-Mn, ha invece esibito rapporti O/P dei singoli componenti idrocarburici sempre minori di uno, evidenziando una formazione idrocarburica prevalentemente a taglio paraffinico per ogni famiglia di composti con numero di atomi di carbonio compresa tra 2 e 6. Al contrario, la distribuzione O/P relativa al catalizzatore Fe-Cu-Mn, soprattutto nelle frazioni C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> ha esibito una formazione significativa di composti olefinici, soprattutto propilene e buteni, a scapito dei corrispettivi idrocarburi lineari (propano e butano).

Sulla base di tali risultati è stato possibile differenziare la produttività specifica a idrocarburi sulla base della formazione cumulativa di olefine e paraffine formate, come riportato in [Tabella 4.6](#). Dall'analisi di tali risultati si evince che il catalizzatore caratterizzato dalla produttività specifica ad olefine più bassa è il sistema Fe-Cu-Ce (0.14 g/g<sub>cat</sub>/h), seguito dal catalizzatore di riferimento GTL solo il catalizzatore commerciale GTL (1.86 g/g<sub>cat</sub>/h).

Il catalizzatore Fe-Cu-Mn, su cui era stato determinato il più elevato valore di produttività specifica ad idrocarburi, nel complesso ha evidenziato come tale produttività sia il risultato del contributo sostanzialmente bilanciato tra la selettività a paraffine ed olefine, così da fornire rispettivamente una produttività a paraffine di 66.26 g/g<sub>cat</sub>/h e ad olefine di 64.94 g/g<sub>cat</sub>/h. Invece, sul sistema Fe-Cu-Zn che aveva anche mostrato una elevata produttività ad idrocarburi è stato visto come la distribuzione dei prodotti corrispondesse ad una maggiore presenza di composti paraffinici, determinando così la più alta produttività a paraffine (114.60 g/g<sub>cat</sub>/h) ed una produttività ad olefine addirittura più bassa di quella calcolata per il sistema contenente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.17 vs. 10.25 g/g<sub>cat</sub>/h).

*Tabella 4.6: Produttività specifica a paraffine e olefine.*

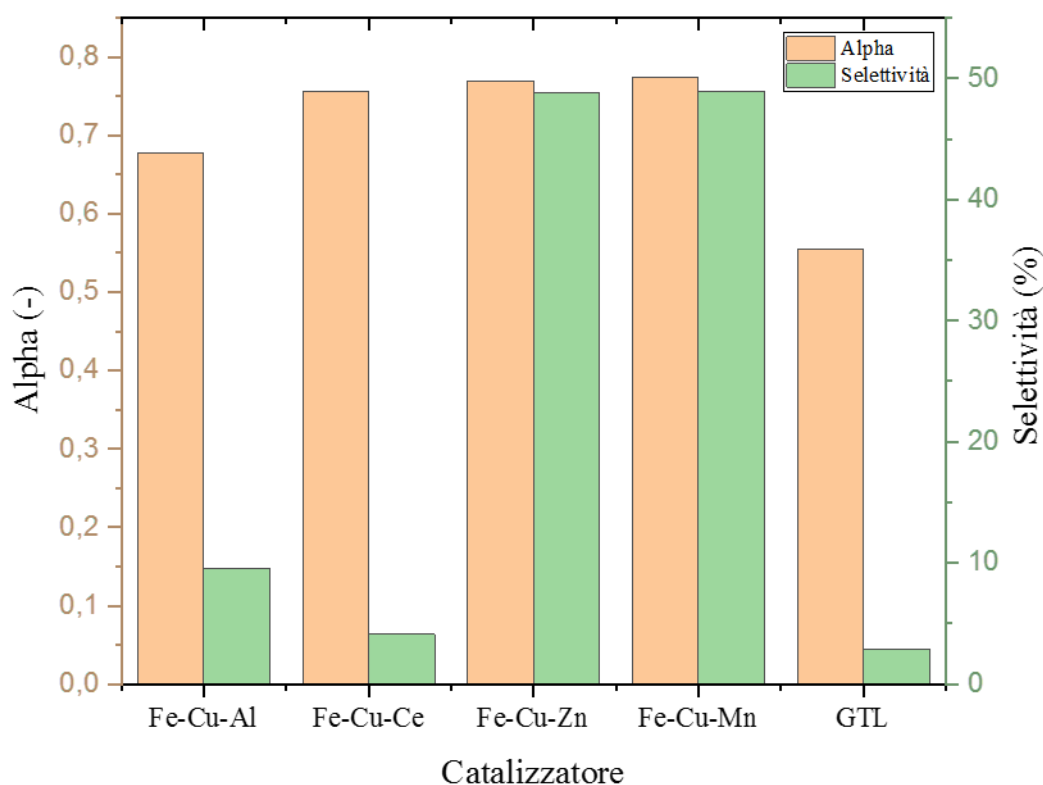
| <b>Campione</b> | <b>Produttività specifica paraffine<br/>(g/g<sub>cat</sub>/h)</b> | <b>Produttività specifica olefine<br/>(g/g<sub>cat</sub>/h)</b> |
|-----------------|---|---|
| Fe-Cu-Al        | 12.49   | 10.25   |
| Fe-Cu-Ce        | 1.51  | 0.14  |
| Fe-Cu-Zn        | 114.60  | 9.17  |
| Fe-Cu-Mn        | 66.26   | 64.94   |
| GTL             | 1.55  | 1.86  |

In definitiva, dall'analisi di questi risultati catalitici è stato riscontrato come il processo di idrogenazione di CO<sub>2</sub> decorra con una maggiore selettività ad olefine leggere in presenza del sistema Fe-Cu-Mn, in cui evidentemente la presenza di MnO<sub>2</sub> gioca un ruolo chiave nel determinare i risultati migliori in termini di produttività specifica.

Un'attenta elaborazione di tali risultati catalitici non può inoltre prescindere dalla valutazione del cosiddetto parametro "α" (alpha). Tale parametro permette di stimare la tendenza di crescita della catena idrocarburica, sulla base della distribuzione di Anderson-Schulz-Flory (ASF), introdotta al [Par. 2.3](#). In altre parole, "α" rappresenta la probabilità che una molecola continui a reagire per formare una catena più lunga e quindi tale parametro risulta in gran parte determinato dalla tipologia di catalizzatore e/o dalle condizioni di processo adottate.

Da un punto di vista matematico, l'esame dell'equazione (2.1) rivela che il metano sarà sempre il più grande singolo prodotto fintanto che  $\alpha$  è inferiore a 0,5; tuttavia, aumentando  $\alpha$  vicino a uno, la quantità totale di metano formatasi può essere ridotta al minimo rispetto alla somma di tutti i vari prodotti a catena lunga. All'aumentare del valore di  $\alpha$  aumenta il peso degli idrocarburi a catena più lunga, per cui un valore ottimale di tale parametro nel caso in cui l'obiettivo sia rappresentato dalla sintesi di olefine leggere non dovrebbe superare 0,8.

Nella [Figura 4.7](#) vengono riportati, in un diagramma a barre, i valori del parametro  $\alpha$  e della selettività a idrocarburi per ogni singolo catalizzatore analizzato.



*Figura 4.7: Parametro  $\alpha$  e selettività a idrocarburi FT.*

Appare subito evidente che il catalizzatore commerciale GTL presenta il più basso valore di  $\alpha$ , pari a 0,56, suggerendo come il gas in uscita dal reattore contenga fondamentalmente idrocarburi prevalentemente a basso numero di atomi di carbonio e ciò risulta effettivamente in linea con il modello di attività-selettività esibito da tale sistema ([Par. 4.2.3](#)).



Tutti gli altri catalizzatori presentano, invece, valori di  $\alpha$  più elevati coerentemente con i più elevati valori di selettività ad idrocarburi, esibiti oltre il metano ([Tabella 4.3](#)). In particolare, i sistemi Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn presentano i più alti valori di  $\alpha$  (0,77), a testimonianza di una attività superiore in grado di garantire una certa selettività ad olefine anche all'interno della famiglia di idrocarburi superiori  $C_{5+}$ . Ciò spiega anche il motivo per cui il catalizzatore Fe-Cu-Al, con un valore di  $\alpha$  pari a 0,68, esibisce valori di selettività a idrocarburi maggiori rispetto al catalizzatore GTL, ma minori rispetto ai catalizzatori con ZnO e MnO<sub>2</sub>. Nondimeno, all'interno della frazione idrocarburica ottenuta nella prova con il sistema contenente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono presenti meno olefine rispetto al catalizzatore GTL, come testimoniato dal più basso rapporto O/P (0,82 vs. 1,20, come da [Tabella 4.3](#)). È interessante notare che anche il catalizzatore Fe-Cu-Ce presenta un valore del parametro  $\alpha$  in linea con quello dei sistemi Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn. La spiegazione per tale valore determinato sul sistema con CeO<sub>2</sub> è da ricercare nella rilevante selettività a “Carbon Loss” (17.28%, vedi [Tab. 4.3](#)), da associare verosimilmente sia alla formazione di composti carboniosi solidi pesanti (coke o suoi precursori), sia alla possibile formazione di composti ossigenati non tracciati, come anche a possibili fenomeni di adsorbimento e/o rigassificazione di prodotti.

Altre considerazioni interessanti emergono dall'analisi del massimo numero di atomi di carbonio rilevato in una catena idrocarburica dall'analizzatore all'uscita del reattore ( $C_n$ ). Intuitivamente, più alto risulta tale valore, più composti a catena lunga sono presenti all'interno della miscela dei prodotti. Come riflesso di una più elevata selettività ad idrocarburi, i catalizzatori contenenti nella loro composizione zinco e manganese hanno esibito i più alti valori di  $C_n$ , tanto che la distribuzione dei prodotti ottenuti nelle prove con questi sistemi catalitici presentava anche catene carboniose lunghe fino a 10 atomi di carbonio (vedi [Figura 4.8](#)). Ciò in linea con i dati della [Tabella 4.4](#), in cui per Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn erano stati riportati i più alti valori di produttività specifica ad idrocarburi  $C_{5+}$ , cioè tutti gli idrocarburi con un numero maggiore di 5 atomi di carbonio (esani, eseni, eptani, epteni, ottani, otteni, nonani, noneni, decani, deceni). Come già discusso, sui catalizzatori Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn, a dispetto di un valore “ $\alpha$ ” analogo, il taglio idrocarburico anche sulle frazioni più pesanti ha una composizione completamente diversa, nel senso che la presenza di Zn favorisce la formazione di alcani  $C_{5+}$ , mentre l'introduzione di Mn indirizza la selettività verso composti con più di 5 atomi di carbonio caratterizzati dalla presenza di insaturazioni nella catena. Per i catalizzatori Fe-Cu-Ce e Fe-Cu-Al il valore di  $C_n$  si è attestato intorno a 5 e 6 rispettivamente, cioè maggiore rispetto al catalizzatore GTL, per il quale è stato osservato un valore di  $C_n$  pari a 4.

Ciò significa che le miscele di prodotti ottenuti in presenza dei catalizzatori con ceria e allumina contengono nella loro frazione idrocarburica dei composti con catene di atomi di carbonio più lunghe rispetto a quello ottenute mediante l'utilizzo del catalizzatore GTL. Allo stesso tempo, i catalizzatori con  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  portano alla formazione di catene idrocarburiche più corte rispetto a quelle formate con i catalizzatori contenenti  $\text{ZnO}$  e  $\text{MnO}_2$ .

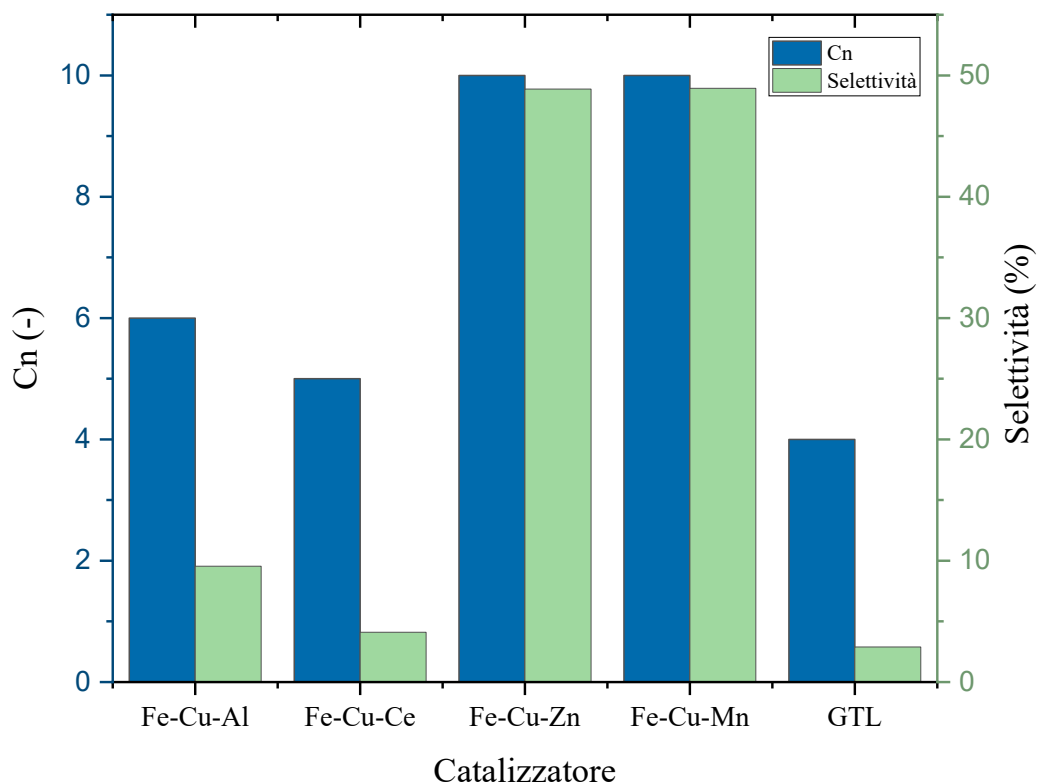


Figura 4.8: Famiglie di composti sintetizzati ( $C_n$ ) e selettività a idrocarburi.

Sulla base di tali evidenze, appare chiaro come la valutazione dei dati di attività e selettività di un processo di idrogenazione di  $\text{CO}_2$  a olefine leggere debba anche prendere in considerazione la lunghezza delle catene carboniose formate, la loro probabilità di crescere e il rapporto olefine/paraffine. In ogni caso, considerando la selettività specifica ad idrocarburi per ogni catalizzatore e la concentrazione relativa di ogni composto idrocarburico tra i prodotti rilevati è stato possibile determinare un valore medio ponderato di lunghezza delle catene, come diagrammato in [Figura 4.9](#).

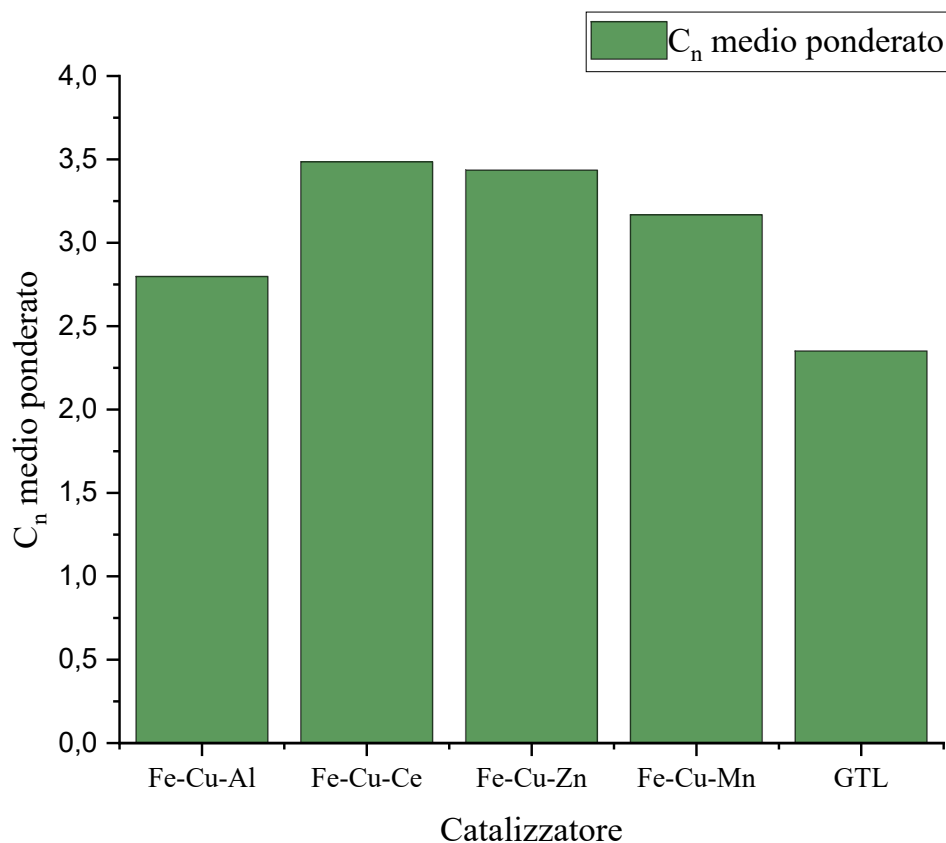


Figura 4.9: Lunghezza media delle catene carboniose per ciascun catalizzatore.

Come si può osservare, per tutti i sistemi catalitici investigati il valore medio ponderale di lunghezza delle catene carboniose, senza considerare il CH<sub>4</sub>, risulta sempre compreso tra 2,5 e 3,5, suggerendo come nelle condizioni sperimentali adottate vi sia un arricchimento del prodotto finale in composti idrocarburi inferiori a C<sub>4</sub>.

Ritornando alla produttività specifica, ovvero alla quantità di prodotto formata nell'unità di tempo e per grammo di catalizzatore, nella [Figura 4.10](#) vengono riportati in un diagramma a barre i valori di produttività specifica riferiti agli idrocarburi (CH<sub>2</sub>-) alla luce dei valori di conversione di CO<sub>2</sub>.

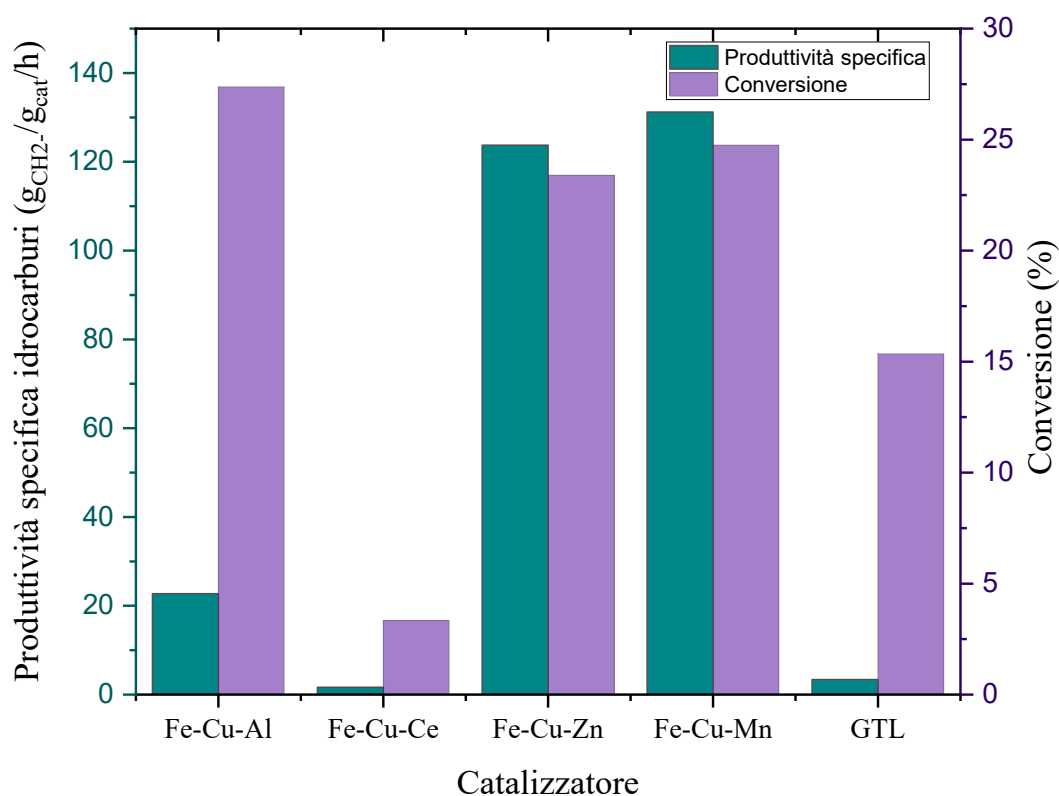


Figura 4.10: Produttività specifica ad idrocarburi riferita alla conversione di CO<sub>2</sub>.

Come si può osservare, i catalizzatori Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn presentano dei valori di conversione di CO<sub>2</sub> pari a 23.39% e 24.75% cui corrispondono valori di produttività specifica pari a 123.7 e 131.2 g/g<sub>cat</sub>/h rispettivamente. Confrontando questi due catalizzatori con il sistema GTL, che ha esibito una conversione di CO<sub>2</sub> del 15.35% e una produttività specifica pari a 3.2 (g/g<sub>cat</sub>/h), si può osservare come non solo l'attività ma anche la selettività giochi un ruolo di rilievo nel determinare le prestazioni finali del catalizzatore. E infatti, il sistema Fe-Cu-Al presenta in assoluto la conversione di CO<sub>2</sub> più elevata (27.38%, vedi [Tabella 4.3](#)), tuttavia con una selettività FT poco al sotto del 10% la sua produttività specifica ad idrocarburi raggiunge appena il valore di 22.7 g/g<sub>cat</sub>/h. Peraltro, allargando il confronto con i dati del catalizzatore GTL, in generale è stato osservato come la presenza di alluminio nella formulazione catalitica favorisca un aumento di produttività ad idrocarburi, mentre la presenza del cerio ne comporti una diminuzione.

Questo perché il catalizzatore Fe-Cu-Al presenta sia conversione, sia selettività a idrocarburi più alti di GTL, mentre il catalizzatore Fe-Cu-Ce presenta un valore di selettività a idrocarburi più alto rispetto a quello del sistema di riferimento, ma il suo valore di conversione di CO<sub>2</sub> presenta un valore circa 5 volte più basso di quello di GTL, per cui complessivamente il valore di produttività specifica risulta inferiore.

Un tentativo di razionalizzare i dati catalitici passa anche dall'individuazione di peculiari struttura-reattività, fondamentali per un possibile sviluppo applicativo dei sistemi investigati. In particolare, dalle misure di caratterizzazione chimico-fisica erano state osservate alcune specifiche differenze tra i sistemi catalitici preparati anche in termini di area superficiale (Tabella 4.1) e per questo motivo è stata calcolata la produttività ad idrocarburi normalizzandola rispetto all'area superficiale, così da avere un ulteriore raffronto della performance catalitica a parità di area superficiale. Per il calcolo di questo parametro si è preso il valore di produttività specifico ad idrocarburi (CH<sub>2</sub>-), riportato nella Tabella 4.4, ed è stato diviso per il valore dell'area superficiale del catalizzatore corrispondente, indicato nella Tabella 4.1. I valori di produttività superficiale ad idrocarburi così ottenuti sono stati riportati in Tabella 4.7 e poi diagrammati in Figura 4.11, per ogni catalizzatore, alla luce dell'area superficiale corrispondente.

Tabella 4.7: *Produttività superficiale ad idrocarburi determinata in funzione dell'area superficiale BET.*

| Campione | $S_{\text{BET}}^{(a)}$<br>(m <sup>2</sup> /g) | Prod. superficiale idrocarburi (g/m <sup>2</sup> /h) |
|----------|---|--|
| Fe-Cu-Al | 89  | 0.26   |
| Fe-Cu-Ce | 58  | 0.03   |
| Fe-Cu-Zn | 98  | 1.26   |
| Fe-Cu-Mn | 63  | 2.08   |
| GTL      | 211   | 0.02   |

(a) da isoterme di ads/des di N<sub>2</sub> a -196 °C

In primo luogo, si può osservare che il catalizzatore GTL, con il valore di superficie BET più alto tra tutti (211 m<sup>2</sup>/g), restituisce un valore di produttività superficiale ad idrocarburi molto basso, pari a 0.02 g/m<sup>2</sup>/h. Un valore analogo si ottiene con il catalizzatore Fe-Cu-Ce, poiché un

valore più basso dell'area superficiale ( $58 \text{ m}^2/\text{g}$ ) rispetto al catalizzatore GTL, riesce a compensare la sua produttività specifica circa la metà del catalizzatore di riferimento.

Per quanto riguarda il catalizzatore Fe-Cu-Al, la sua area BET di  $89 \text{ m}^2/\text{g}$  porta all'ottenimento di un valore di produttività specifica pari a  $0.26 \text{ g}/\text{m}^2/\text{h}$ . Più significativa risulta invece la produttività superficiale ad idrocarburi sui catalizzatori Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn, con valori rispettivamente pari a  $1.26$  e  $2.08 \text{ g}/\text{m}^2/\text{h}$ .

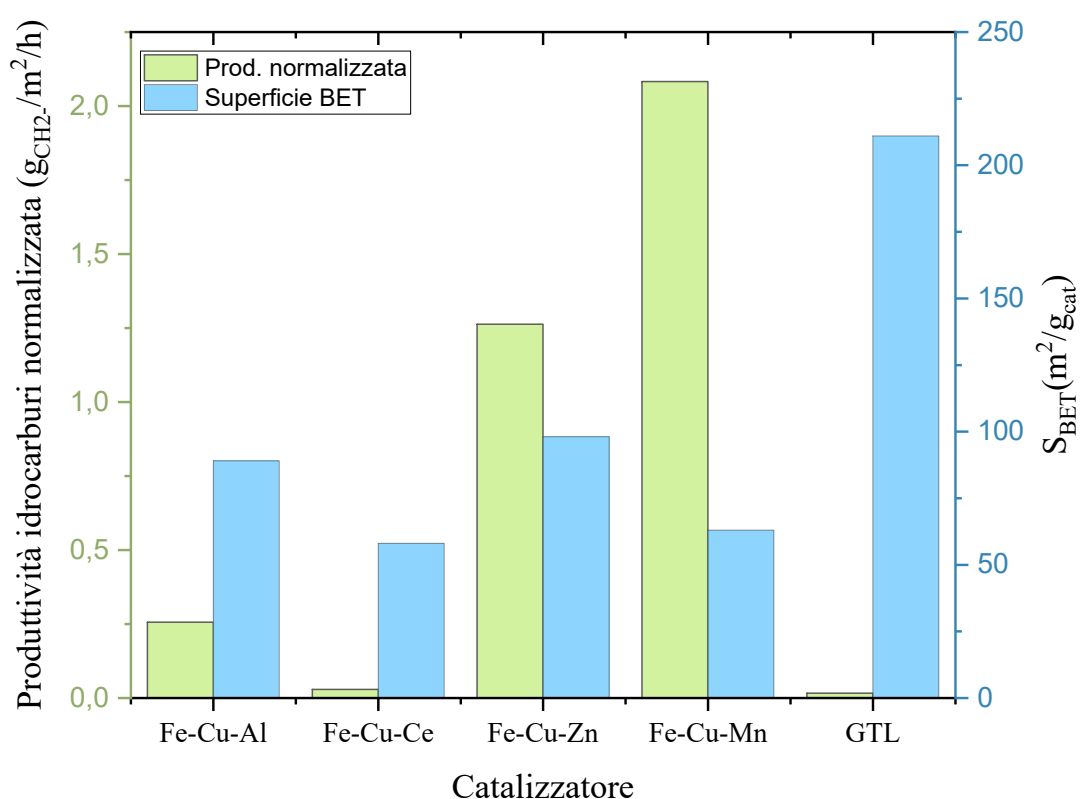


Figura 4.11: Produttività superficiale ad idrocarburi riferita alla superficie BET.

E' chiaro quindi che, non solo in termini di produttività specifica e quindi per unità di massa del catalizzatore, ma anche a parità di area superficiale, il catalizzatore Fe-Cu-Mn risulta il più efficiente dal punto di vista della produttività ad idrocarburi.

Prendendo in considerazione il rapporto olefine/paraffine (O/P), in [Tabella 4.8](#) sono stati ricalcolati i valori di produttività specifica e superficiale solo in riferimento alla formazione di olefine, e poi tali valori sono stati diagrammati per ogni catalizzatore in [Figura 4.12](#).

*Tabella 4.8: Produttività ad olefine normalizzata rispetto alla quantità di catalizzatore e rispetto alla superficie BET.*

| CAMPIONE | Prod. specifica olefine<br>(g/g <sub>cat</sub> /h) | Prod. superficiale olefine<br>(g/m <sup>2</sup> /h) |
|----------|--|---|
| Fe-Cu-Al | 10.252   | 0.115   |
| Fe-Cu-Ce | 0.143  | 0.002   |
| Fe-Cu-Zn | 9.172  | 0.094   |
| Fe-Cu-Mn | 64.941   | 1.031   |
| GTL      | 1.860  | 0.009   |

Considerando la produttività di olefine normalizzata rispetto alla quantità di catalizzatore, si vede che GTL restituisce un valore di 1.860 (g/g<sub>cat</sub>/h), maggiore del catalizzatore Fe-Cu-Ce, che ha una produttività specifica di olefine pari a 0.143 g/g<sub>cat</sub>/h, ma notevolmente inferiore rispetto agli altri catalizzatori testati; infatti, il catalizzatore che contiene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nella formulazione catalitica dà un valore di produttività di olefine pari a 10.252 g/g<sub>cat</sub>/h, mentre su Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn la produttività specifica ad olefine risulta rispettivamente pari a 9.172 e 64.941 g/g<sub>cat</sub>/h.

Anche prendendo in considerazione l'area superficiale, l'efficienza catalitica nei riguardi della formazione delle olefine rimane immutata, con il sistema Fe-Cu-Ce che presenta un valore di produttività superficiale ad olefine pari a 0.002 g/m<sup>2</sup>/h inferiore a tutti gli altri catalizzatori, mentre con una produttività superficiale ad olefine di 1.031 g/m<sup>2</sup>/h il sistema Fe-Cu-Mn è risultato ancora il più efficiente. I risultati ottenuti hanno così permesso di tracciare la seguente scala di reattività:



In definitiva, benché i catalizzatori investigati presentino tutti una formulazione caratterizzata da analoga composizione analitica determinata dalla presenza di ossidi di ferro e rame in sinergia con un terzo ossido, tuttavia proprio le diverse proprietà chimico-fisiche indotte dalla specificità di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnO o MnO<sub>2</sub>, determinano un differente comportamento catalitico

in termini di attività e selettività nel processo di idrogenazione di  $\text{CO}_2$  condotto a 20 bar e 300 °C. Nello specifico, a fronte di una conversione di  $\text{CO}_2$  più elevata ottenuta con il catalizzatore Fe-Cu-Al, complessivamente i sistemi Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn hanno esibito la selettività più elevata ad idrocarburi, determinando quindi la produttività specifica più elevata.

Malgrado un identico parametro “ $\alpha$ ” per questi due sistemi, indice di una stessa probabilità di accrescimento della catena idrocarburica, che suggerisce la formazione di tagli idrocarburici caratterizzati da catene carboniose con un simile numero di atomi di carbonio, tuttavia il più alto valore del rapporto O/P per il catalizzatore Fe-Cu-Mn lo identifica come il sistema più efficiente nella sintesi di olefine leggere, consentendo l’ottenimento di una superiore produttività ad olefine non solo in termini di unità di massa del catalizzatore (64.941  $\text{g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ ), ma anche in termini di unità di superficie (1.031  $\text{g/m}^2/\text{h}$ ).

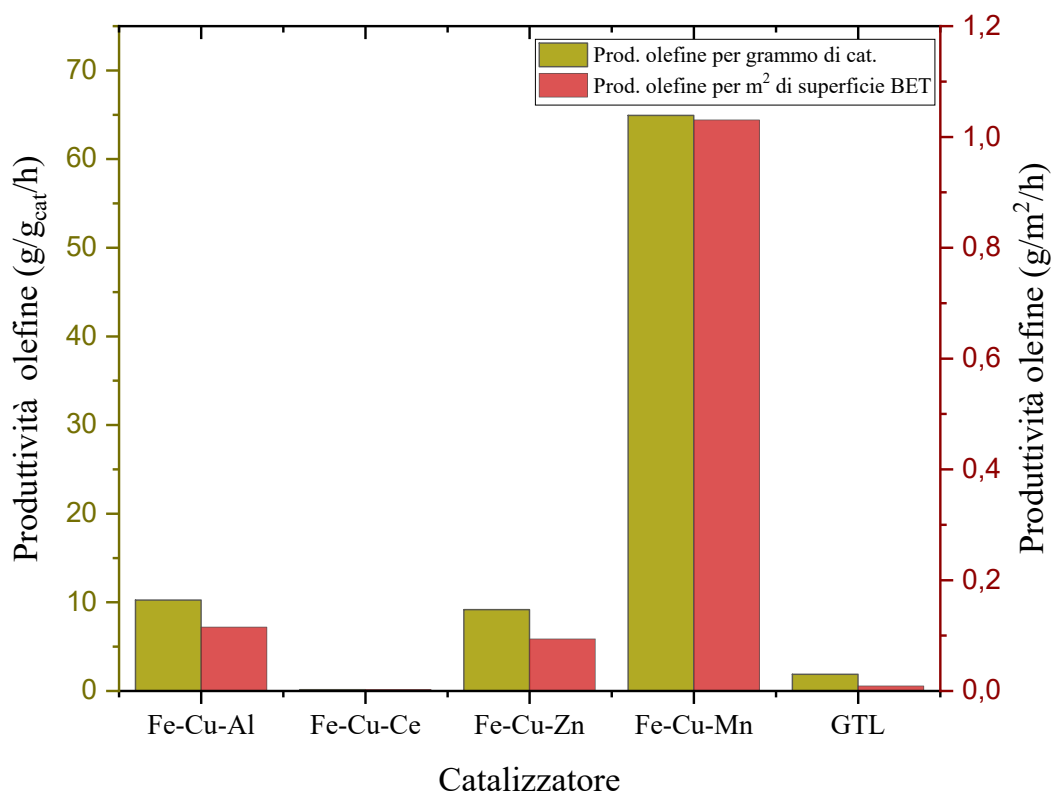


Figura 4.12: Produttività ad olefine normalizzata rispetto alla quantità di catalizzatore e rispetto alla superficie BET.



#### 4.4. Prove di attività in funzione del tempo

Nei processi FT la stabilità del sistema catalitico rappresenta un aspetto importante, poiché nel corso della reazione la fase attiva può subire varie modifiche dovute a possibile riossidazione della fase attiva, carburazione, deposizione superficiale di specie carboniose, sinterizzazione, avvelenamento, ricostruzione superficiale e, a seconda della tipologia di reattore impiegato, anche danneggiamento per attrito. Sebbene i meccanismi di disattivazione attesi per i catalizzatori investigati esulino dallo scopo del presente lavoro di Tesi, tuttavia l'analisi temporale del modello di attività-selettività fino al raggiungimento del regime stazionario consente di ottenere preziose informazioni sulla stabilità catalitica nell'ottica di possibili sviluppi applicativi. Le prove condotte hanno tutte avuto una durata media di tre giorni, durante i quali, a intervalli più o meno regolari, sono stati registrati i dati, che sono stati poi elaborati in termini di produttività ("space-time yield",  $STY$ ) sia a metano, sia ad idrocarburi. Nella [Figura 4.13](#) è stato riportato il valore di  $STY$  riferito al metano in funzione del tempo, mentre nella [Figura 4.14](#) il valore di  $STY$  riferito alla miscela idrocarburica in funzione del tempo.

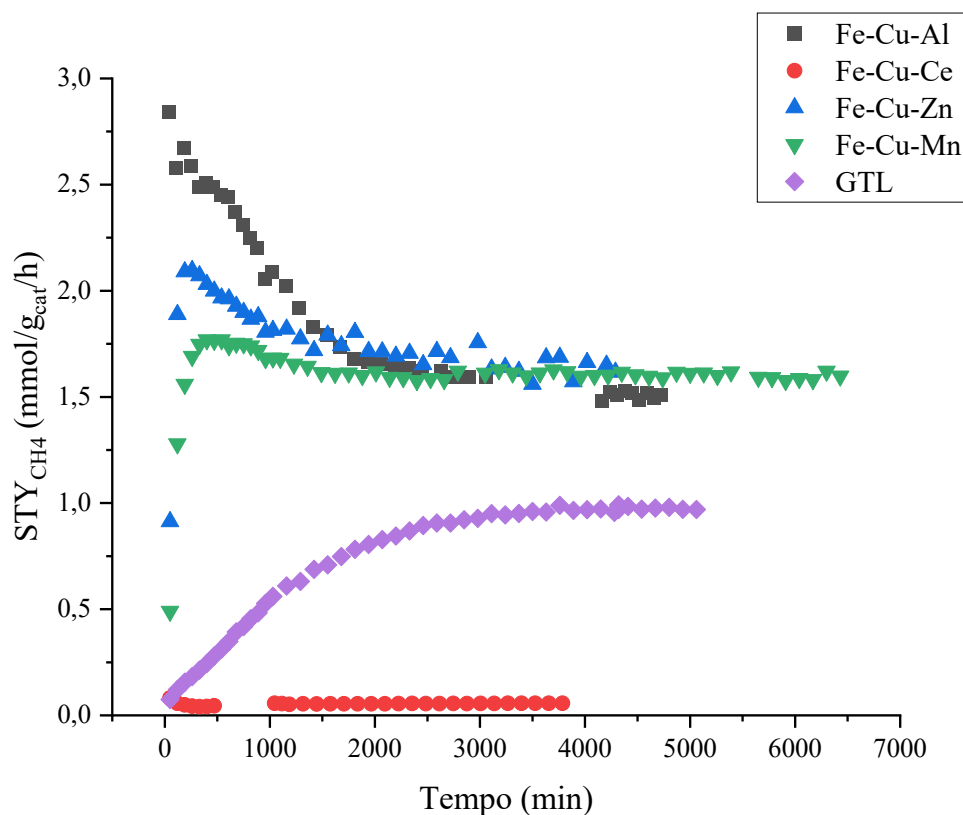


Figura 4.13: Produttività a metano ( $STY_{CH_4}$ ) in funzione del tempo di reazione.

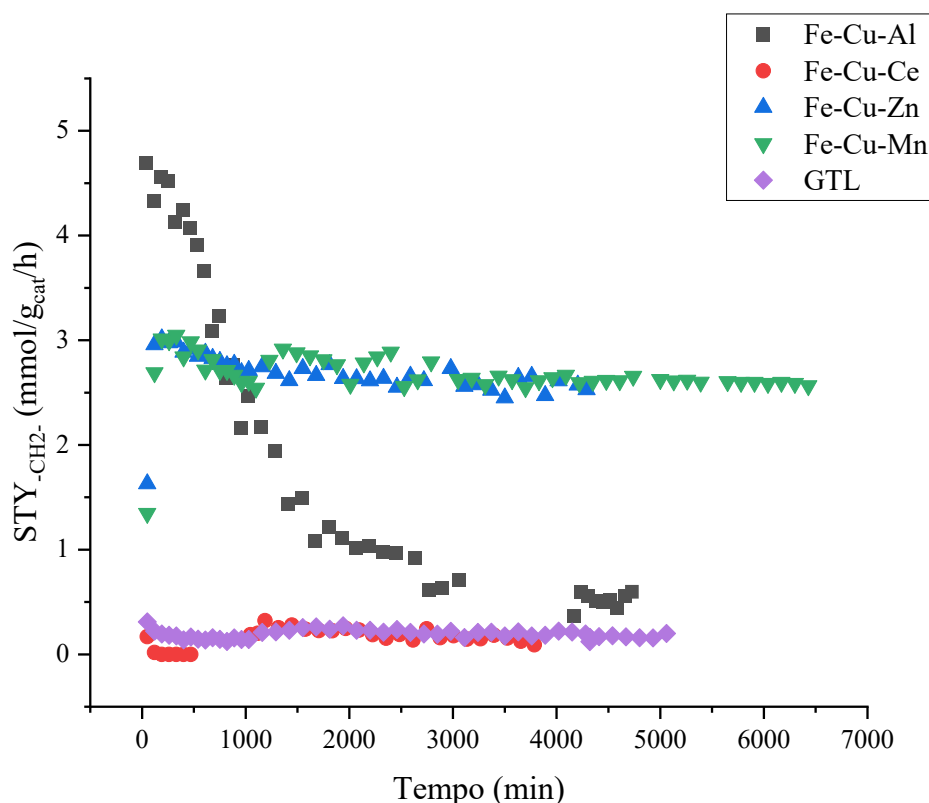


Figura 4.14: Produttività a idrocarburi ( $STY_{-CH_2}$ ) in funzione del tempo di reazione.

Come si può osservare dalle [Figure 4.13](#) e [4.14](#), in dipendenza del sistema catalitico utilizzato è necessario un certo tempo di reazione prima che la produttività si mantenga sostanzialmente stabile nel tempo. Infatti, la produttività iniziale determinata dopo i primi 60 minuti di reazione risulta per alcuni sistemi più bassa e per altri più alta rispetto al valore stazionario registrato al tempo a cui l'andamento di tutte le curve ha raggiunto un "plateau". Dall'analisi di tali Figure si può notare che, a parte per il sistema GTL, la produttività a metano e quella a idrocarburi seguono per tutti i catalizzatori un andamento simile. In particolare, mentre sui sistemi preparati, la produttività a metano ([Figura 4.13](#)) raggiunge un massimo in tempi relativamente brevi (<100 min) per poi decrescere fino al raggiungimento di una fase stazionaria, sul catalizzatore GTL la produttività a metano presenta una fase di crescita progressiva e lunga oltre 2000 min. Eccezion fatta per il sistema con  $CeO_2$ , per i catalizzatori Fe-Cu-Al, Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn il valore di produttività a  $CH_4$  nelle condizioni sperimentali adottate raggiunge in fase stazionaria (tempo > 3000 min) un valore simile prossimo a  $1.6 \text{ mmol/g}_{cat}/h$ .

Invece, in termini di produttività ad idrocarburi (vedi [Figura 4.14](#)), si può osservare che la curva riferita al catalizzatore Fe-Cu-Al, dopo aver raggiunto un valore iniziale massimo più elevato ( $\approx 4.7$  mmol/g<sub>cat</sub>/h) rispetto a tutti gli altri sistemi, subisce una progressiva quanto repentina diminuzione nel tempo, raggiungendo un valore minimo in fase stazionaria di circa 1.6 mmol/g<sub>cat</sub>/h a circa 3000 minuti. Sui catalizzatori contenenti zinco e manganese, invece, la produttività a idrocarburi ha mostrato un andamento simile per tutta la durata delle prove sperimentali, con un profilo di produttività tendenzialmente costante per oltre 5000 min. Per quanto concerne, infine, il catalizzatore con cerio la bassissima produttività ad idrocarburi ( $< 0.2$  mmol/g<sub>cat</sub>/h) rilevata già nei primi minuti di reazione si è mantenuta sempre a livelli molto bassi e del tutto confrontabili con quelli esibiti dal catalizzatore commerciale GTL. Ovviamente l'analisi di questi dati dovrebbe essere letta anche alla luce della caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori post-reazione, in modo da poter ricondurre le variazioni di reattività nel tempo a possibili modifiche occorse nella struttura o superficie del catalizzatore. Purtroppo, per motivi legati alla programmazione di tali misure, questi risultati saranno oggetto di una futura discussione, oltre gli scopi di tale lavoro di Tesi.

## 5. Conclusioni e prospettive future

Attualmente, i combustibili e i prodotti chimici di base sono quasi tutti prodotti da energia fossile non rinnovabile (petrolio, gas naturale e carbone) e la CO<sub>2</sub> rappresenta generalmente il prodotto finale o un rifiuto dell'industria chimica. Questo indica che dovremmo usare la CO<sub>2</sub> come principale fonte di carbonio quando l'energia fossile andrà ad esaurimento. In questo contesto, lo sviluppo di processi di idrogenazione della CO<sub>2</sub> in prodotti chimici e combustibili ad alto valore aggiunto rappresenta una sfida tecnologica significativa, in grado di chiudere il ciclo del carbonio, mediante l'attuazione di processi "neutri" al carbonio. Tuttavia, tali processi non presentano ancora una maturità tecnologica tale da consentirne un'applicazione su scala industriale ed esistono ancora varie problematiche che necessitano di essere affrontate da un punto di vista della ricerca. Ai fini applicativi, lo sviluppo di catalizzatori eterogenei a base di ferro sta attirando da alcuni decenni un notevole interesse, per i vantaggi competitivi legati al basso costo e alla disponibilità della materia prima per la loro preparazione. Tra i vari promotori tipicamente utilizzati nei sistemi a base di ferro, il rame rappresenta uno tra i più utilizzati soprattutto nei processi di idrogenazione della CO<sub>2</sub>, proprio per la sua intrinseca capacità nel facilitare la crescita della catena carboniosa, migliorando così le prestazioni catalitiche. In diversi studi è stata inoltre studiata l'aggiunta di altri ossidi metallici all'interno di una formulazione a base di ferro attiva nell'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, ma le composizioni diverse tra i vari sistemi, oltre a metodiche di sintesi differenti e condizioni sperimentali anche variabili non ne consentono una piena razionalizzazione in termini di effetti specifici sul modello di attività e selettività.

Nel presente lavoro di Tesi sono stati preparati quattro catalizzatori ternari, coprecipitando in soluzione ammoniacale, assieme ai precursori di ferro e rame, un terzo precursore di alluminio, cerio, zinco o manganese, al fine di studiarne l'influenza sul comportamento catalitico nella reazione di idrogenazione diretta della CO<sub>2</sub> ad olefine. Una volta calcinati ed attivati, il comportamento catalitico di questi quattro sistemi è stato quindi confrontato con quello di un catalizzatore commerciale GTL (prodotto dalla SASOL) e convenzionalmente utilizzato nella sintesi di Fischer-Tropsch via gas di sintesi (miscela CO/H<sub>2</sub>) per la produzione di idrocarburi. L'attività sperimentale è stata interamente condotta presso i laboratori del CNR, Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" di Messina. I catalizzatori sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche chimico-fisiche, al fine di determinarne le proprietà analitiche, morfologiche, strutturali e superficiali.

Le misure di attività catalitica sono state effettuate in un impianto da laboratorio, dotato di un reattore a letto fisso, alimentando una miscela di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in rapporto volumetrico 3:1, mentre l'analisi dei prodotti di reazione è stata effettuata in continuo, utilizzando un gas-cromatografo corredato di valvole automatiche per il campionamento della miscela di reazione, un sistema di separazione a tre colonne e due rivelatori rispettivamente per l'analisi dei gas permanenti e dei composti carboniosi. I risultati catalitici ottenuti a 20 bar e 300 °C sono stati elaborati in termini di conversione di CO<sub>2</sub> e selettività, considerando la formazione di metano, di CO e di idrocarburi. La concentrazione di prodotti necessaria per far chiudere il bilancio del carbonio è stata indicata come "Carbon Loss". A partire dai dati di attività iniziale, ottenuti dopo 60 minuti di reazione, è stato anche calcolato il rapporto olefine/paraffine, la tendenza di crescita della catena carboniosa, assieme alla produttività ad idrocarburi espressa sia in termini di unità di massa del catalizzatore che in termini di unità di superficie. Infine, sono state effettuate anche delle prove di durata per valutare la stabilità del sistema catalitico nel tempo e le possibili modifiche nella distribuzione dei prodotti.

L'attività sperimentale svolta ha dimostrato come il metodo di coprecipitazione consenta di ottenere una buona sinergia tra gli elementi facenti parte della composizione catalitica, sebbene le peculiarità dell'ossido metallico aggiunto al sistema di base Fe-Cu risultino determinanti nell'indirizzare il processo verso la sintesi di idrocarburi e più specificamente verso la sintesi di olefine leggere. Lo studio delle proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori ha evidenziato che la conversione di CO<sub>2</sub> dipende non solo dalle proprietà di struttura, ma anche dall'entità della riduzione della fase attiva e dal chemisorbimento dei reagenti. In particolare, i dati di attività hanno evidenziato una maggiore conversione di CO<sub>2</sub> (27.38%) per il catalizzatore con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mentre scarsa è risultata l'attività nel catalizzatore con CeO<sub>2</sub>, con una conversione poco al di sopra del 3%. Di poco inferiore al 25% è invece risultata la conversione di CO<sub>2</sub> per i catalizzatori Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn, ma sempre più elevata rispetto a quella del sistema di riferimento GTL (15.35%). In termini di selettività, tuttavia, la maggiore formazione di idrocarburi (≈50%) è stata riscontrata nelle prove effettuate con i promotori di Zn e Mn, accanto ad una selettività a metano non trascurabile (≈30%). Sebbene l'analisi dei prodotti idrocarburi mediante distribuzione di Anderson-Schulz-Flory abbia messo anche in luce come uno specifico ossido metallico possa controllare la lunghezza delle catene carboniose come risultato della sua influenza sulla riducibilità del sistema e sulla sua capacità di chemisorbimento dei reagenti, tuttavia la determinazione della lunghezza media delle catene nelle condizioni sperimentali adottate ha evidenziato una prevalenza di prodotti concentrati nella frazione  $2 < C_n < 4$ .

Nello specifico, l'analisi complessiva della distribuzione idrocarburica dei vari sistemi ha evidenziato come l'introduzione di  $\text{MnO}_2$  nel sistema Fe-Cu consenta il raggiungimento di produttività specifiche ad olefine più elevate sia in termini di unità di massa ( $64.9 \text{ g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ ) che in termini di unità di superficie ( $1.0 \text{ g/m}^2/\text{h}$ ) del catalizzatore. **In definitiva, i risultati qui riportati hanno indicato come la promozione del sistema catalitico con manganese può effettivamente facilitare l'adsorbimento di  $\text{CO}_2$  e l'attivazione dei legami  $\text{C}=\text{O}$ , massimizzando la formazione primaria di olefine e limitando la loro idrogenazione secondaria a paraffine.**

I test di durata hanno dimostrato per tutti i sistemi investigati una sostanziale stabilità catalitica nel tempo per oltre 5000 min, a fronte di una variabile tempo iniziale di costituzione della fase cataliticamente attiva. In ogni caso, nelle condizioni sperimentali adottate solo i catalizzatori Fe-Cu-Zn e Fe-Cu-Mn hanno mantenuto la produttività a idrocarburi più elevata nel tempo, con un valore pressoché costante e prossimo a  $2.8 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ .

Per quanto riguarda gli aspetti chiave emersi da questo lavoro di Tesi sono state evidenziate alcune problematiche della ricerca che ancora necessitano di essere investigate in maggiore dettaglio, ai fini di uno sviluppo tecnologico su larga scala del processo di idrogenazione di  $\text{CO}_2$  per la sintesi di olefine leggere. In particolare, sia l'individuazione di una formulazione più adeguata, in grado di assicurare un giusto compromesso tra proprietà redox della fase attiva e capacità di chemisorbimento, come anche condizioni di processo meno drastiche richiedono ancora nuove strategie di progettazione del catalizzatore per controllare l'efficienza di processo e migliorare la distribuzione del prodotto.

Per il proseguo della ricerca, particolare approfondimento meritano soprattutto i seguenti aspetti:

1. individuazione di metodiche di preparazione del catalizzatore alternative a quelle convenzionali, come ad esempio lo stampaggio 3D, per un miglior controllo delle proprietà chimiche, fisiche e catalitiche;
2. ottimizzazione dei metodi di stabilizzazione della fase attiva (formazione di carburi in alternativa alla fase metallica);
3. "screening" di promotori alcalini, in grado di favorire il chemisorbimento di  $\text{CO}_2$  e massimizzare la produttività a idrocarburi;
4. analisi dei catalizzatori "used" per la definizione del meccanismo di reazione e l'ottimizzazione di processo a livello catalizzatore-reattore.

## Riferimenti bibliografici

- [1]. *Energy Outlook 2020*. Center B.P. (2020).
- [2]. R. Voss, R. Pin Lee, L. Seidl, F. Keller, M. Fröhling. *Global warming potential and economic performance of gasification-based chemical recycling and incineration pathways for residual municipal solid waste treatment in Germany*. *Waste Manage.* 134 (2021) 206.
- [3]. P. Rafiaani, Z. Dikopoulou, M. Van Dael, T. Kuppens, H. Azadi, P. Lebailly, S. Van Passel. *Identifying Social Indicators for Sustainability Assessment of CCU Technologies: A Modified Multi-criteria Decision Making*. *Nature* 147 (2019) 15.
- [4]. A. Gulzar, A. Gulzar, M. Bismillah Ansari, F. He, S. Gai, P. Yang. *Carbon dioxide utilization: A paradigm shift with CO<sub>2</sub> economy*. *Chem. Eng. J. Adv.* 3 (2020) 100013.
- [5]. B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer. *Carbon dioxide capture and storage*. United States of America by Cambridge University Press, New York: Cambridge University (2005) 108.
- [6]. A.L. Yaumi, M.Z. Abu Bakar, B.H. Hameed. *Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture*. *Energy* 124 (2017) 461.
- [7]. M. Liu, R. Custelcean, S. Seifert, I. Kuzmenko, G. Gadikota. *Hybrid Absorption–Crystallization Strategies for the Direct Air Capture of CO<sub>2</sub> Using Phase-Changing Guanidium Bases: Insights from in Operando X-ray Scattering and Infrared Spectroscopy Measurements*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 20953.
- [8]. S. Budinis. *IEA-Direct Air Capture*. [Online] <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture>.
- [9]. M.A. Green. *Commercial progress and challenges for photovoltaics*. *Nat. Energy* 1 (2016) 15015.
- [10]. M. Conte, F. Di Mario, A. Iacobazzi, A. Mattucci, A. Moreno, M. Ronchetti. *Prospects, Hydrogen as Future Energy Carrier: The ENEA Point of View on Technology and Application*. *Energies* 2 (2009) 150.
- [11]. M. Ostadi, K. Gunnar Paso, S. Rodriguez-Fabia, L. Erikøi, F. Manenti, M. Hillestad. *Process Integration of Green Hydrogen: Decarbonization of Chemical Industries*. *Energies* (2020) 13.
- [12]. *American chemistry council*. [Online] <https://www.americanchemistry.com/olefinspanel/Uses-and-Benefits.html>.
- [13]. W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C. Simon. *Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis*. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 32 (1995) 19.
- [14]. *Plastics - the facts 2018: an analysis of European plastics*. [Online] [PlasticsEurope, 2018. https://www.plasticseurope.org/download\\_file/force/2387/319](https://www.plasticseurope.org/download_file/force/2387/319).
- [15]. M. Blasing, W. Amelung. *Plastics in soil: analytical methods and possible sources*. *Sci. Total Environ.* 612 (2018) 422.

- [16]. Z. Steinmetz, C. Wollmann, M. Schaefer, C. Buchmann, J. David, J. Tröger, K. Muñoz, O. Frör, G.E. Schaumann. *Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation?* Sci. Total Environ. 550 (2016) 690.
- [17]. M Smith, D.C. Love, C.M. Rochman, R.A. Neff. *Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health*. Food, Health Environ. 5 (2018) 375.
- [18]. P. Wang, F. Zha, L. Yao, Y. Chang. *Synthesis of light olefins from CO<sub>2</sub> hydrogenation over (CuO-ZnO)-kaolin/SAPO-34 molecular sieves*. Appl. Clay Sci. 163 (2018) 249.
- [19]. E. van Steen, H. Schulz. *Polymerisation kinetics of the Fischer–Tropsch CO hydrogenation using iron and cobalt based catalysts*. Appl. Catal., A 186 (1999) 309.
- [20]. E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled. *Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch Synthesis: Sites, Pellets, and Reactors*. Adv. Catal. 39 (1993) 221.
- [21]. G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers. *Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review*. Catal. Rev. 41(1999) 255.
- [22]. W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong. *Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide*. Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3703.
- [23]. J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun. *Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel*. Nat. Commun. 8 (2017) 15174.
- [24]. Z. Teimouri, N. Abatzoglou, A.K. Dalai. *Kinetics and Selectivity Study of Fischer–Tropsch Synthesis to C<sub>5+</sub> Hydrocarbons: A Review*. Catalysts 11 (2021) 330.
- [25]. B. Yao, W. Ma, S. Gonzalez-Cortes, T. Xiao, P.P. Edwards. *Thermodynamic study of hydrocarbon synthesis from carbon dioxide and hydrogen*. Greenhouse Gas Sci Technol. 7 (2017) 942.
- [26]. C. Jiaa, J. Gao, Y. Dai, J. Zhang, Y. Yang. *The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO<sub>2</sub> hydrogenation process*. J. Energy Chem. 25 (2016) 1027.
- [27]. Z. Ma, M.D. Porosof. *Development of Tandem Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Olefins*. ACS Catal. 9 (2019) 2639.
- [28]. D. Chen, K. Moljord, A. Holmen. *A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts*. Microporous Mesoporous Mater. 164 (2012) 239.
- [29]. H. Koempel, W. Liebner. *Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation*. Studies Surf. Sci. Catal. 167 (2007) 261.
- [30]. Z. Li, J. Wang, Y. Qu, H. Liu, C. Tang, S. Miao, Z. Feng, H. An, C. Li. *Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Lower Olefins*. ACS Catal. 7 (2017) 8544.
- [31]. T. Numpilai, C. Wattanakit, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, T. Witoon. *Optimization of synthesis condition for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> admixed with SAPO-34*. Energy Conv. Manage. 180 (2018) 511.



- [32]. X. Liu, M. Wang, C. Zhou, W. Zhou, K. Cheng, J. Kang, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang. *Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SAPO-34*. Chem. Comm. 54 (2018) 140.
- [33]. S. Dang, S. Li, C. Yang, X. Chen, X. Li, L. Zhong, P. Gao, Y. Sun. *Selective transformation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> into lower olefins over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnZrO<sub>x</sub>/SAPO-34 bifunctional catalysts*. ChemSusChem 12 (2019) 3582.
- [34]. J. Chen, X. Wang, D. Wu, J. Zhang, Q. Ma, X. Gao, X. Lai, H. Xia, S. Fan, T.-S. Zhao. *Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to light olefins on CuZnZr@(Zn-)SAPO-34 catalysts: Strategy for product distribution*. Fuel 239 (2019) 44.
- [35]. X. Liu, M. Wang, H. Yin, J. Hu, K. Cheng, J. Kang, Q. Zhang, Y. Wang. *Tandem Catalysis for Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub> to Lower Olefins with Bifunctional Catalysts Composed of Spinel Oxide and SAPO-34*. ACS Catal. 10 (2020) 8303.
- [36]. M. Ghasemi, M. Mohammadi, M. Sedighi. *Sustainable production of light olefins from greenhouse gas CO<sub>2</sub> over SAPO-34 supported modified cerium oxide*. Microporous Mesoporous Mater. 297 (2020) 110029.
- [37]. H. Tiana, J. Yao, F. Zha, L. Yao, Y. Chang. *Catalytic activity of SAPO-34 molecular sieves prepared by using palygorskite in the synthesis of light olefins via CO<sub>2</sub> hydrogenation*. Appl. Clay Sci. 184 (2020) 105392.
- [38]. A. Corma, F.V. Melo, L. Sauvanaud, F. Ortega. *Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production*. Catal. Today 107-108 (2005) 699.
- [39]. Y. Ni, Z. Chen, Y. Fu, Y. Liu, W. Zhu, Z. Liu. *Selective conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> into aromatics*. Nat. Commun. 9 (2018) 3457.
- [40]. A. Ramirez, A. Dutta Chowdhury, A. Dokania, P. Cnudde, M. Caglayan, I. Yarulina, E. Abou-Hamad, L. Gevers, S. Ould-Chikh, K. De Wispelaere, V. van Speybroeck, J. Gascon. *Effect of Zeolite Topology and Reactor Configuration on the Direct Conversion of CO<sub>2</sub> to Light Olefins and Aromatics*. ACS Catal. 9 (2019) 6320.
- [41]. L. Torrente-Murciano, R.S.L. Chapman, A. Narvaez-Dinamarca, D. Mattia, M.D. Jones. *Effect of nanostructured ceria as support for the iron catalysed hydrogenation of CO<sub>2</sub> into hydrocarbons*. Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 15461.
- [42]. F.J. Pérez-Alonso, M. López Granados, M. Ojeda, T. Herranz, S. Rojas, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M. Gracia, J.R. Gancedo. *Relevance in the Fischer–Tropsch Synthesis of the Formation of Fe–O–Ce Interactions on Iron–Cerium Mixed Oxide Systems*. J. Phys. Chem., B 110 (2006) 23870.
- [43]. K. Opeyemi Otun X. Liu, D. Hildebrandt. *Metal-organic framework (MOF)-derived catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Recent progress and future perspectives*. J. Energy Chem. 51 (2020) 230.

- [44]. M.C. Ribeiro, G. Jacobs, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall. *Fischer-Tropsch Synthesis: An In-Situ TPR-EXAFS/XANES Investigation of the Influence of Group I Alkali Promoters on the Local Atomic and Electronic Structure of Carburized Iron/Silica Catalysts*. J. Phys. Chem., C 114 (2010) 7895.
- [45]. T. Wu, J. Lin, Y. Cheng, J. Tian, S. Wang, S. Xie, Y. Pei, S. Yan, M. Qiao, H. Xu, B. Zong. *Porous graphene-confined Fe-K as highly efficient catalyst for CO<sub>2</sub> direct Hydrogenation to Light Olefins*. ACS Appl. Mater. Interfaces 18 (2018) 23439.
- [46]. A. Russkikh, G. Shterk, B.H. Al-Solami, B.A. Fadhel, A. Ramirez, J. Gascon. *Turning Waste into Value: Potassium-Promoted Red Mud as an Effective Catalyst for the Hydrogenation of CO<sub>2</sub>*. ChemSusChem 13 (2020) 2981.
- [47]. D.L. King, J.B. Peri. *An infrared study of nitric oxide chemisorption on alumina-supported iron and alkalized iron Fischer-Tropsch catalysts*. J. Catal. 79 (1983) 164.
- [48]. H. Wang, Y. Yang, J. Xu, H. Wang, M. Ding, Y. Li. *Study of bimetallic interactions and promoter effects of FeZn, FeMn and FeCr Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. J. Mol. Catal., A 326 (2010) 29.
- [49]. M.J. Bradley, R. Ananth, H.D. Willauer, J.W. Baldwin, D.R. Hardy, F.W. Williams. *The Effect of Copper Addition on the Activity and Stability of Iron-Based CO<sub>2</sub> Hydrogenation Catalysts*. Molecules 22 (2017) 1579.
- [50]. T. Numpilai, T. Witoon, N. Chanlek, W. Limphirat, G. Bonura, M. Chareonpanich, J. Limtrakul. *Structure-activity relationships of Fe-Co/K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts calcined at different temperatures for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins*. Appl. Catal., A 547 (2017) 219.
- [51]. J. Zhang, S. Lu, X. Su, S. Fan, Q. Ma, T. Zhao. *Selective formation of light olefins from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Fe-Zn-K catalysts*. J. CO<sub>2</sub> Util. 12 (2015) 95.
- [52]. X. Wang, J. Zhang, J. Chen, Q. Ma, S. Fan, T.-s. Zhao. *Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of Fe-Zn/K catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins*. Chin. J. Chem. Eng. 26 (2018) 761.
- [53]. B. Liang, T. Sun, J. Ma, H. Duan, L. Li, X. Yang, Y. Zhang, X. Su, Y. Huang, T. Zhang. *Mn decorated Na/Fe catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins*. Catal. Sci. Technol. 9 (2019) 456.
- [54]. A. Ramirez, S. Ould-Chikh, L. Gevers, A. Dutta Chowdhury, E. Abou-Hamad, A. Aguilar-Tapia, J.-L. Hazemann, N. Wehbe, A.J. Al Abdulghani. *Tandem Conversion of CO<sub>2</sub> to Valuable Hydrocarbons in Highly Concentrated Potassium Iron Catalysts*. Chem. Cat. Chem. 11 (2019) 2879.
- [55]. F. Jiang, B. Liu, S. Geng, Y. Xu, X. Liu. *Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into hydrocarbons: enhanced catalytic activity over Fe-based Fischer-Tropsch catalysts*. Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 4097.
- [56]. G.W. Norval. *Notes on the Issues of Equilibrium in the Fischer-Tropsch Synthesis*. Canad. J. Chem. Eng. 86 (2008) 1062.

- [57]. H.M. Jong, T. Galvis, P. de Krijn. *Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review*. ACS Catal. 3 (2013) 2130.
- [58]. M. Zhu, I.E. Wachs. *Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water–Gas Shift (HTWGS) Reaction: A Review*. ACS Catal. 6 (2016) 722.
- [59]. E. de Smit, F. Cinquini, A.M. Beale, O.V. Safonova, W. van Beek, P. Sautet, B.M. Weckhuysen. *Stability and Reactivity of  $\epsilon$ - $\chi$ - $\theta$  Iron Carbide Catalyst Phases in Fischer–Tropsch Synthesis: Controlling  $\mu$ C*. J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 14928.
- [60]. T. Herranz, S. Rojas, F.J. Pe´rez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J.L.G. Fierro. *Hydrogenation of carbon oxides over promoted Fe-Mn catalysts prepared by the microemulsion methodology*. Appl. Catal., A 311 (2006) 66.
- [61]. Robert W. Dorner, Dennis R. Hardy, Frederick W. Williams and Heather D. Willauer. *Heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> conversion to value-added hydrocarbons*. Energy Environ. Sci. 3 (2010) 884.
- [62]. Petr A Chernavskii, Vladislav O Kazak, Galina V Pankina, Yurii D Perfiliev, Tong Li, Mirella Virginie, Andrei Y Khodakov. *Influence of copper and potassium on the structure and carbidisation of supported iron catalysts for Fischer–Tropsch synthesis*. Catal. Sci. Technol. 7 (2017) 2325.
- [63]. P. Zhai, C. Xu, R. Gao, X. Liu, M. Li, W. Li, X. Fu, C. Jia, J. Xie, M. Zhao, X. Wang, Y.-W. Li, Q. Zhang. *Highly Tunable Selectivity for Syngas-Derived Alkenes over Zinc and Sodium-Modulated Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> Catalyst*. Angew. Chem. 128 (2016) 10056.
- [64]. L. Falbo, M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti, C. Bassano, P. Deiana. *Effects of Zn and Mn Promotion in Fe-Based Catalysts Used for CO<sub>x</sub> Hydrogenation to Long-Chain Hydrocarbons*. Ind. Eng. Chem. Res. 56 (2017) 13146.
- [65]. S.L. Soled, E. Iglesia, S. Miseo, B.A. Derites, R.A. Fiato. *Selective synthesis of  $\alpha$ -olefins on Fe-Zn Fischer-Tropsch catalysts*. Top. Catal. 2 (1995) 193.
- [66]. T. Riedel, Michael Claeys, Hans Schulz, Georg Schaub, Sang-Sung Nam, Ki-Won Jun, Myoung-Jae Choi, Gurram Kishan, Kyu-Wan Lee. *Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> syngas using Fe- and Co-based catalysts*. Appl. Catal., A 186 (1999) 201.
- [67]. J. Liu, A. Zhang, M. Liu, S. Hu, F. Ding, C. Song, X. Guo. *Fe-MOF-derived highly active catalysts for carbon dioxide hydrogenation to valuable hydrocarbons*. J. CO<sub>2</sub> Util. 21 (2017) 100.
- [68]. R. Guettel, T. Turek. *Comparison of different reactor types for low temperature Fischer–Tropsch synthesis: A simulation study*. Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 955.
- [69]. R. Vakili, H. Rahmanifard, P. Maroufi, R. Eslamloueyan, M.R. Rahimpour. *The effect of flow type patterns in a novel thermally coupled reactor for simultaneous direct dimethyl ether (DME) and hydrogen production*. Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 4354.
- [70]. A. Roy, S.R. Venna, G. Rogers, L. Tang, T.C. Fitzgibbons, J. Liu, H. McCurry, D.J. Vickery, D. Flick, B. Fish. *Membranes for olefin–paraffin separation: An industrial perspective*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 118 (2021) 1.

- [71]. D.S.Lively, P. Sholl & Ryan. *Seven chemical separations to change the world*. Nature 432 (2016) 435.
- [72]. X. Feng. *Recovery of olefins from polyolefin resin purge streams by membranes*. Front. Sep. Sci. Technol. (2004) 10.
- [73]. Y.S. Lin. *Inorganic Membranes for Process Intensification: Challenges and Perspective*. Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2018) 5787.
- [74]. M. Sakai, Y. Tsuzuki, N. Fujimaki, M. Matsukata. *Olefin Recovery by BEA-Type Zeolite Membrane: Affinity-Based Separation with Olefin–Ag<sup>+</sup> Interaction*. Chemistry Asian J. 16 (2021) 1101.
- [75]. R.B. Eldridge. *Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review*. Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 2208.
- [76]. L. Huang D. Cao. *Selective adsorption of olefin–paraffin on diamond-like frameworks: diamondyne and PAF-302*. J. Mater. Chem., A 33 (2013) 9433.
- [77]. Z.A. AlOthman. *A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials*. Materials 5 (2012) 2874.
- [78]. O.O. James, B. Chowdhury, S. Maity. *Comparative TPR and TPD Studies of Cu and Ca Promotion on Fe-Zn- and Fe-Zn-Zr-Based Fischer-Tropsch Catalysts*. Oil Gas Sci. Technol. 70 (2015) 511.
- [79]. X. Zhang, X. Cheng, C. Ma, Z. Wang. *Effects of the Fe/Ce ratio on the activity of CuO/CeO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NO reduction by CO*. Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 3336.
- [80]. Y. Jin, A.K. Datye. *Phase transformation in iron Fischer–Tropsch catalysts during temperature program reduction*. J. Catal. 196 (2000) 8.
- [81]. Z.C. Tao, Y. Yang, H.J. Wan, T.Z. Li, X. An, H.W. Xiang, Y.W. Li. *Effect of calcination behaviors on precipitated iron–manganese Fischer–Tropsch synthesis catalyst*. Catal. Lett. 114 (2007) 161.
- [82]. K.B. Jensen, F.E. Massoth. *Studies on iron–manganese oxide carbon monoxide catalysts: I. Structure of reduced catalyst*. J. Catal. 92 (1985) 98.

## **Ringraziamenti**

Ringrazio il prof. Raffaele Pirone, che mi ha permesso, grazie alle sue collaborazioni, di svolgere il lavoro presso una struttura di eccellenza, quale l'istituto CNR-ITAE di Messina.

Ringrazio il dott. Giuseppe Bonura, che con infinta pazienza e professionalità mi ha seguito in ogni step della realizzazione del lavoro, facendomi appassionare al mondo della ricerca. Un grazie particolare va anche a Serena Todaro, sempre pronta a rasserenarmi nei momenti più critici della stesura dell'elaborato.

Ringrazio i miei genitori, che hanno sempre appoggiato ogni mia scelta, permettendomi di arrivare fino a questo traguardo. Ringrazio mio fratello Davide, che da quando è diventato mio coinquilino ha subito tutti i miei sfoghi dovuti a esami e Tesi. Grazie anche a mio zio Emanuele, che fin da piccolo mi ha trasmesso la passione per la chimica: da qua la scelta di questo corso di laurea.

Per quanto riguarda il percorso universitario, mi è doveroso ringraziare Martina, oltre a trovare una compagna di studi, ho trovato un'amica, disponibile in ogni momento. Sembrerà banale, ma se sono arrivato fin qui oggi è grazie anche a lei, fedele compagna di studi fin dal momento in cui ci siamo conosciuti. Ringrazio Rebecca, che fin dall'inizio, con i suoi consigli sempre razionali mi ha aiutato a gestire anche le situazioni più complicate del mio percorso universitario e non solo.

Ringrazio tutti i miei amici di Vulcano, sia i ragazzi che sono rimasti, dato che nell'ultimo anno hanno allietato la mia permanenza sull'Isola, sia i ragazzi che sono andati via: mi hanno fatto sentire meno 'solo' e malinconico durante i primi anni da fuori sede.

Infine, ringrazio me stesso, il mio essere testardo e la mia volontà di raggiungere gli obiettivi ad ogni costo.