

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

**Riduzione catalitica della CO₂ per la produzione di
olefine leggere: analisi spettroscopica con
infrarossi per la determinazione del meccanismo di
reazione.**



Relatore:

Prof. Samir Bensaid

Co-Relatori:

Enrico Sartoretti

Fabio Salomone

Candidato:

Alessia Cometto

Luglio 2023

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Il ruolo della CO ₂	1
1.2	Conversione catalitica	3
1.3	Metodi per la produzione del metanolo e dell'idrogeno.....	5
1.3.1	Metanolo.....	5
1.3.2	Sintesi del metanolo a partire dal gas naturale	6
1.3.3	Sintesi del metanolo da carbone e biomasse	7
1.3.4	Idrogenazione catalitica della CO ₂	8
2	Idrogenazione catalitica dell'anidride carbonica: stato dell'arte	11
2.1	Aspetti operativi dell'idrogenazione catalitica della CO ₂	11
2.2	Il ruolo dei catalizzatori.....	11
2.2.1	Catalizzatori a base indio.....	12
2.2.2	Catalizzatore a base rame	13
3	Materiali e metodi	19
3.1	Materiali	19
3.1.1	Catalizzatori a base Cu e Ce.....	19
3.1.2	Catalizzatori a base In e Zr.....	23
3.2	Strumentazione.....	25
3.2.1	FT-IR- Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier	25
3.2.2	Cella in Statico	27
3.2.3	Cella in Operando.....	28
3.2.4	Spettrometro di massa	30
3.3	Metodologia.....	30
3.3.1	Analisi in statico.....	31
3.3.2	Analisi in operando	33
4	Risultati e discussione.....	37
4.1	Risultati cella in statico	37
4.1.1	In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato	37
4.1.2	In ₄₀ Zr ₆₀ invecchiato.....	50
4.1.3	Ce ₈₀ Cu ₂₀ calcinato	58
4.2	Risultati cella in operando.....	67
4.2.1	Catalizzatori a base indio.....	67
4.2.2	Cu ₈₀ Ce ₂₀ calcinato	68
4.2.3	Cu ₈₀ Ce ₂₀ invecchiato	75

4.2.4	Cu ₆₀ Ce ₄₀ calcinato	82
4.2.5	Cu ₆₀ Ce ₄₀ invecchiato	89
5	Conclusione.....	97
6	Bibliografia:	99
7	Ringraziamenti.....	103

INDICE FIGURE

Figura 1.1. Settori con emissioni di gas serra tratta da [3] con modifiche.	1
Figura 1.2. Meccanismi di valorizzazione dell'anidride carbonica tratta da [5] con modifiche. 2	2
Figura 1.3. Vie di reazione per la conversione catalitica della CO ₂ tratto da [8] con modifiche.	4
Figura 1.4 Prodotti del metanolo nell'industria chimica tratto da [11] con modifiche.	6
Figura 2.1 Strategie di incremento per le prestazioni di In ₂ O ₃ tratto da [26] con modifiche. 13	13
Figura 3.1 Invenio S, FT-IR spettrometro.	25
Figura 3.2 Immagine della cella "in statico" con campione.	27
Figura 3.3 Immagine della vacuum line con, in primo piano, la linea di analisi collegata con la cella.	27
Figura 3.4. Cella a freddo.....	28
Figura 3.5 Schema sperimentale per la cella "in operando".	29
Figura 3.6 Immagine della cella "in operando" impiegata per le analisi FT-IR.	29
Figura 3.7 Schema rappresentativo dell'analisi "in statico".	31
Figura 3.8 Schema rappresentativo dell'analisi "in operando".	33
Figura 4.1 Spettro cella "in statico".	37
Figura 4.2 Pastiglia In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato e diluito con KBr.....	37
Figura 4.3. Spettro del campione In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato senza diluizione.....	38
Figura 4.4 Spettri a confronto del catalizzatore In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato fresco con diversa diluizione.....	39
Figura 4.5 Spettri di In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato prima e dopo il pretrattamento con dettagli su due regioni dello spettro.....	40
Figura 4.6 Banda O-H di regione 4000-3000 cm ⁻¹ con invio di H ₂ O al catalizzatore del In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato.	41
Figura 4.7 Regione spettro 1800-1250 cm ⁻¹ del catalizzatore calcinato con invio di acqua del In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato.....	42
Figura 4.8 Espansione dell'ambiente della cella "in statico" nella banda O-H tra 4000 e 3000 cm ⁻¹ del In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato.	42
Figura 4.9 Regione 1800-1250 cm ⁻¹ dello spettro del catalizzatore durante espansione.	43
Figura 4.10 Regione 1200-900 cm ⁻¹ dello spettro con invio di metanolo sul In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato.	44
Figura 4.11 Regione 1200-900 cm ⁻¹ dello spettro del In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato con espansione dell'ambiente della cella.	44
Figura 4.12 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm ⁻¹ del campione In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato.....	45
Figura 4.13 Regione 2250-2000 cm ⁻¹ per l'espansione della cella a freddo con In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato.	46
Figura 4.14 Spettro dell'anidride carbonica.	46
Figura 4.15 . Regione stretching asimmetrico O-C-O tra 2500 e 2200 cm ⁻¹ con invio CO ₂ sul In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato.	47
Figura 4.16 Regione spettro inferiore ai 700 cm ⁻¹ del In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato con invio CO ₂	47
Figura 4.17 Regione dello spettro tra 2500 e 2200 cm ⁻¹ durante l'espansione del In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato.	48
Figura 4.18 Regione dello spettro tra 680 e 660 cm ⁻¹ del In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato durante l'espansione.	48
Figura 4.19. Spettro del trattamento Tsoukalou con dettaglio per il campione In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato.	49
Figura 4.20 Pastiglia In ₄₀ Zr ₆₀ invecchiato e diluito.....	50
Figura 4.21 Spettri a confronto del catalizzatore In ₄₀ Zr ₆₀ calcinato e invecchiato.	51
Figura 4.22 Spettro del In ₄₀ Zr ₆₀ invecchiato prima e dopo il pretrattamento con dettagli.....	52

Figura 4.23. Regione tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato con invio di acqua.....	53
Figura 4.24 Regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato con invio di acqua.....	53
Figura 4.25 Regione stretching asimmetrico O-C-O tra 2500 e 2200 cm^{-1} con invio CO_2 per il $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato.....	54
Figura 4.26 Regione spettro inferiore ai 700 cm^{-1} del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato con invio CO_2	54
Figura 4.27 Regione 2500-2200 cm^{-1} per l'espansione della cella con $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato. ..	55
Figura 4.28 Dettaglio della regione dello spettro tra 2425 e 2275 cm^{-1} durante l'espansione a tempo.....	55
Figura 4.29 Regione 700-650 cm^{-1} per l'espansione della cella con $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato.	56
Figura 4.30 Regione caratteristica dell'allungamento del legame C-O con invio di metanolo su $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato.	57
Figura 4.31 Regione tra 1200-900 cm^{-1} durante l'espansione per il campione $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato.	57
Figura 4.32 Pastiglia di $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.....	58
Figura 4.33 Spettro dei campioni $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinati a diversa diluizione con dettaglio.....	59
Figura 4.34 Spettri pre e post pretrattamento a 350 °C del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.....	60
Figura 4.35 Spettro di vibrazione di stretching del legame O-H con invio di acqua su $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.	61
Figura 4.36 Regione 2000-1200 cm^{-1} del campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.	62
Figura 4.37 Spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} durante l'espansione del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.....	62
Figura 4.38 Regione dello spettro tra 2500 e 2200 cm^{-1} per $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con invio di CO_2	63
Figura 4.39 Regione dello spettro tra 700 e 670 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con invio di CO_2	63
Figura 4.40 Regione dello spettro tra 2500 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con espansione.	64
Figura 4.41 Regione dello spettro tra 700 e 670 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con espansione.	64
Figura 4.42 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con invio di CO.	65
Figura 4.43 Regione tra 2230 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con espansione di CO.	65
Figura 4.44 Pastiglia post analisi "in statico".	66
Figura 4.45 Pastiglia di In_2O_3 calcinato e diluito.	67
Figura 4.46 Spettro in trasmittanza dell'ossido di indio calcinato.....	67
Figura 4.47 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} durante il pretrattamento del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.	68
Figura 4.48 Regione dello spettro tra 2450 e 2300 cm^{-1} durante il pretrattamento del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.	69
Figura 4.49 Regione dello spettro tra 1900 e 1200 cm^{-1} per il $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato durante il pretrattamento.....	69
Figura 4.50 Regione tra 1200 e 600 cm^{-1} dello spettro del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato durante il pretrattamento.....	70
Figura 4.51 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato durante la fase di riduzione.....	71
Figura 4.52 Regione dello spettro tra 2600 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato durante la fase di riduzione.....	71
Figura 4.53 Regione tra 1800 e 1200 cm^{-1} dello spettro del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato durante la fase di riduzione.....	72
Figura 4.54 Regione dello spettro tra 1200 e 600 cm^{-1} per il campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ durante la riduzione.....	72

Figura 4.55 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} del campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ durante la riduzione.....	73
Figura 4.56 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} durante la fase di attivazione del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.	73
Figura 4.57 Regione dello spettro tra 3200 e 2800 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato in fase di attivazione.	74
Figura 4.58 . Andamento delle concentrazioni dei gas in uscita durante la fase di attivazione.	74
Figura 4.59 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante il pretrattamento.....	76
Figura 4.60 Regione dello spettro tra 2500 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante il pretrattamento.....	76
Figura 4.61 regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante il pretrattamento.....	77
Figura 4.62 Regione dello spettro tra 1200 e 600 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante il pretrattamento.....	77
Figura 4.63 Regione dello spettro tra 4000 e 300 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante la riduzione.....	78
Figura 4.64 Regione dello spettro tra 2600 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante la riduzione.....	78
Figura 4.65 regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante la riduzione.....	79
Figura 4.66 Regione dello spettro tra 1200 e 600 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante la riduzione.....	79
Figura 4.67 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante la riduzione.....	80
Figura 4.68 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante l'attivazione.	80
Figura 4.69 Regione dello spettro tra 3200 e 2800 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante l'attivazione.	81
Figura 4.70 Andamento dei gas in uscita dalla cella “in operando” durante la fase di attivazione per il campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato.....	81
Figura 4.71 Pastiglia $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato post analisi.....	82
Figura 4.72 Pastiglia di $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato mi miscelato con KBr.	82
Figura 4.73 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante il pretrattamento.....	83
Figura 4.74 Regione tra 2500 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante il pretrattamento..	83
Figura 4.75 Regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante il pretrattamento.....	84
Figura 4.76 Regione dello spettro tra 1200 e 600 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante il pretrattamento.....	84
Figura 4.77 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante riduzione.....	85
Figura 4.78 Regione dello spettro tra 2600 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante la riduzione.....	85
Figura 4.79 Regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante la riduzione.....	86
Figura 4.80 Regione dello spettro tra 1200 e 700 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante la riduzione.....	86

Figura 4.81 Regione dello spettro tra 2300 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante la riduzione.....	87
Figura 4.82 Regione dello spettro tra 2300 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante attivazione.	87
Figura 4.83 Regione dello spettro tra 3100 e 2800 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante attivazione.	88
Figura 4.84 Analisi dello spettrometro di massa dei gas in uscita durante l'attivazione.....	88
Figura 4.85 Pastiglia $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ post analisi “in operando”.....	89
Figura 4.86 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante il pretrattamento.....	90
Figura 4.87 Regione tra 2500 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante il pretrattamento.	90
Figura 4.88 Regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante il pretrattamento.....	91
Figura 4.89. Regione dello spettro tra 1200 e 600 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante il pretrattamento.....	91
Figura 4.90 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante riduzione.....	92
Figura 4.91 Regione dello spettro tra 2600 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante la riduzione.....	92
Figura 4.92 Regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante la riduzione.....	93
Figura 4.93 Regione dello spettro tra 1200 e 700 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante la riduzione.....	93
Figura 4.94 Regione dello spettro tra 2300 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante la riduzione.....	94
Figura 4.95 Regione dello spettro tra 2300 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante attivazione.	94
Figura 4.96 Analisi dello spettrometro di massa dei gas in uscita durante l'attivazione del campione $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato.	95

1 Introduzione

1.1 Il ruolo della CO₂

Attualmente, il fenomeno del riscaldamento globale, a seguito dall'aumento delle emissioni di gas a effetto serra, rappresenta una grave minaccia per la sopravvivenza del pianeta Terra. L'atmosfera terrestre è un involucro che riveste il pianeta Terra, composta da gas con concentrazioni variabili: azoto (N₂), ossigeno (O₂) e argon (Ar) sono i principali componenti. Oltre ad essi, sono presenti altri gas soprannominati "gas serra", fondamentali per il fenomeno che garantisce la regolazione della temperatura del pianeta. Questi gas, infatti, permettono l'ingresso alla luce solare, ma ostacolano la fuoriuscita delle radiazioni infrarosse riemesse dalla superficie della Terra. In questo modo, si vengono a verificare escursioni termiche meno intense in quanto il calore assorbito viene rilasciato più lentamente verso l'esterno. L'effetto serra è quindi essenziale per la sopravvivenza della vita terrestre, ma, concentrazioni troppo elevate, possono portare al surriscaldamento globale. È stato registrato che, se continueranno a mancare concrete azioni di intervento, si assisterà ad una crescita della temperatura media globale compresa tra i 1,0 e 3,7 °C entro la fine del ventunesimo secolo [1].

L'uso sempre più smodato di combustibili fossili, in particolare di petrolio, carbone e gas naturale, è dovuto alla continua crescita della popolazione mondiale e della richiesta di energia. L'utilizzo di queste risorse porta con sé delle limitazioni, legate alla loro non rinnovabilità e al rilascio di anidride carbonica durante la loro combustione.

L'anidride carbonica (CO₂) rappresenta uno dei principali gas serra: nel luglio 2021 la NASA ha rilevato una concentrazione di CO₂ di 417 ppm, un record che porta con sé valori del 40% più alti rispetto a quelli dell'epoca preindustriale [2].

Secondo l'ISPRA, l'istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, il settore che contribuisce maggiormente alle emissioni di gas serra è quello energetico; a seguire vi sono i settori dei processi industriali e l'utilizzo di combustibili per il trasporto, come è stato riportato in Figura 1.1 [3].

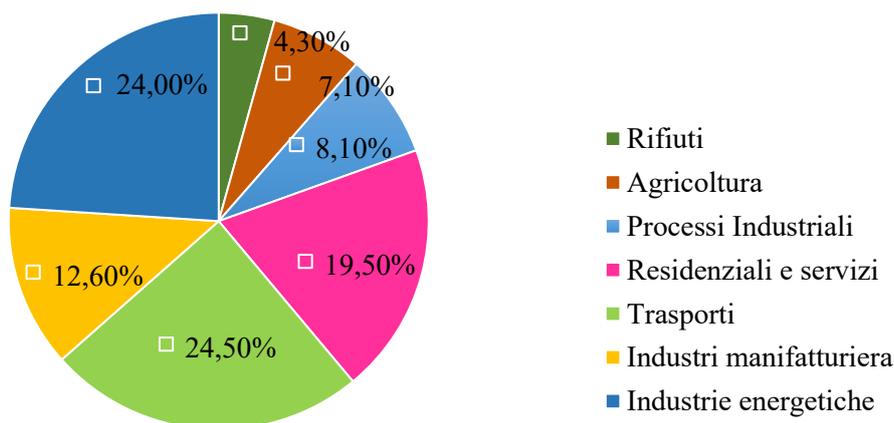


Figura 1.1. Settori con emissioni di gas serra tratta da [3] con modifiche.

Uno studio dell'Agenzia Internazionale dell'Energia (AIE) ha stimato che le emissioni in atmosfera di anidride carbonica saranno maggior del 63% nel 2030 rispetto ad oggi, e superiori del 90% rispetto al 1990 [3]. Per contrastare quindi i cambiamenti climatici, nel dicembre del 2015, a Parigi si è tenuta la *United Nations Climate Change Conference* durante la quale 195

stati hanno concordato sull'obiettivo comune di limitare l'aumento di temperatura terrestre al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali. Questa soglia è stata prefissata in quanto si rischia di scatenare cambiamenti climatici estremi, come siccità, ondate di caldo, massiccia estinzione di specie e restrizioni per l'accesso di cibo e d'acqua [6].

Successivamente, alla COP26 di Glasgow nel 2021, questo obiettivo climatico è stato nuovamente confermato. Il 2025 è stato prefissato come l'anno in cui si raggiungerà il picco delle emissioni dei gas effetto serra, le quali dovranno poi ridimensionarsi raggiungendo, nel 2023, una riduzione del 45% rispetto a quelle del 2010 [4].

Tutti questi aspetti mettono in luce l'importanza di sviluppare tecnologie alternative con rilascio zero di anidride carbonica. Inoltre, attualmente, risulta fondamentale lo studio per la riduzione delle concentrazioni di anidride carbonica. Al fine di decarbonizzare l'atmosfera, due strade si stanno sviluppando: la cattura e lo stoccaggio della CO₂ (CCS) e la cattura e l'utilizzo della CO₂ (CCU) [5].

La CCS (*Carbon Capture and Storage*) è una tecnologia che si basa sullo stoccaggio della CO₂ in bacini geologici. L'inquinante viene catturato prima che raggiunga l'ambiente e confinato in strati geologici simili a quelli che originariamente contenevano le fonti fossili. La seconda soluzione, invece, prevede la valorizzazione della CO₂ che, una volta catturata, potrà essere sfruttata come elemento costitutivo di sostanze chimiche e prodotti ricchi di carbonio. A queste due tecniche si stanno affiancando sempre più nuove tecnologie finalizzate alla riduzione del gas serra per la salvaguardia del pianeta Terra, come mostrato nella Figura 1.2 [5].

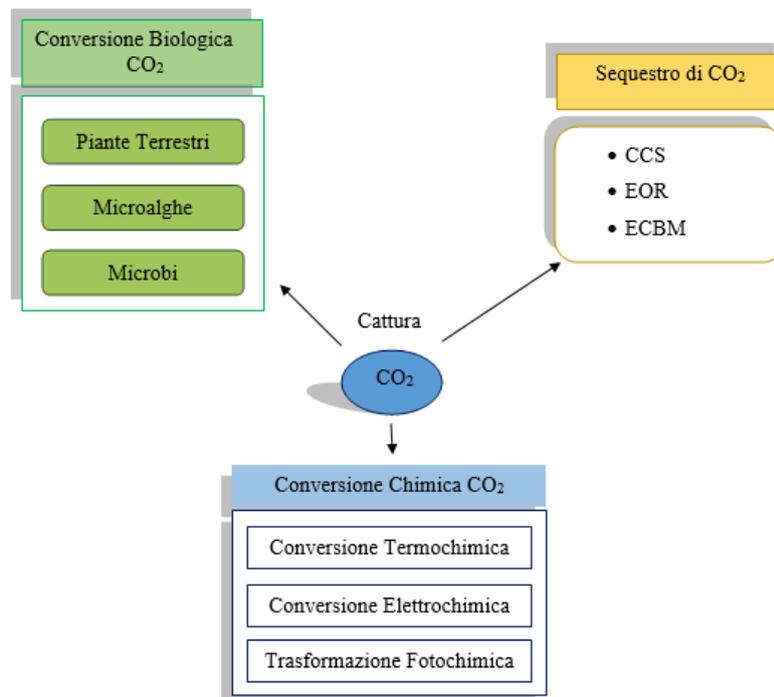


Figura 1.2. Meccanismi di valorizzazione dell'anidride carbonica tratta da [5] con modifiche.

La tecnologia di cattura e stoccaggio della CO₂ (*Carbon Capture and Storage*) si articola in tre fasi distinte:

1. Cattura della anidride carbonica attraverso un processo di separazione dei gas;
2. Trasporto e stoccaggio della CO₂ condensata tramite oleodotti o navi;

3. Immagazzinamento in strati geologici attraverso l'iniezione di anidride carbonica liquida negli spazi porosi delle rocce permeabili, spostando ed occupando spazi in cui era presente l'acqua salina. Queste formazioni rocciose, che possono trovarsi fino a 1000 m di profondità, saranno poi successivamente ricoperte da rocce impermeabili al fine di impedire una eventuale risalita della anidride carbonica in superficie [5].

L'Agenzia Internazionale dell'Energia (AIE) nel 2008 ha affermato che la CCS sarà in grado di catturare e immagazzinare in formazioni geologiche o oceaniche il 20% delle emissioni totali di anidride carbonica entro il 2054. Un recente studio dell'Unione Europea ha individuato in questa tecnologia una effettiva soluzione sia a livello nazionale che globale per la mitigazione del cambiamento globale. Tuttavia, molti fattori incidono sulla applicabilità della CCS, soprattutto su larga scala:

- Gli alti costi, sia capitali che operativi, risultano essere ancora inaccessibili a fronte di mancati incentivi statali e sovvenzioni. L'investimento iniziale per la compressione, il trasporto, l'iniezione, lo stoccaggio e il monitoraggio dell'anidride carbonica risulta essere un ostacolo importante essendo la CCS non un singolo processo, ma una combinazione di tecniche. Fondamentale dovrà essere, quindi, l'intervento dei governi [6];
- Attualmente è ancora alto lo scetticismo da parte delle popolazioni locali per l'effettiva sicurezza associata all'implementazione della CCS. Le preoccupazioni riguardano eventuali rischi per la salute e per l'ecosistema in merito alla cattura, al trasporto e allo stoccaggio, ma soprattutto in merito alle possibili fuoriuscite nel tempo di CO₂. È stato stimato che dopo alcune centinaia di anni di conservazione, il 15-20 % del gas serra immagazzinato ritornerà a disperdersi nell'atmosfera causando possibili danni ambientali, come l'acidificazione degli oceani. Nonostante ciò, analisi attuali hanno dimostrato come i rischi relativi ai sistemi CCS siano in realtà molto bassi, ma la percezione della popolazione continua ad avere un ruolo fondamentale per la diffusione dei sistemi di cattura e stoccaggio della CO₂ su scala commerciale [7].

Per tutte le limitazioni precedentemente elencate, la soluzione che appare migliore riguarda il sequestro e il riutilizzo della anidride carbonica CCU - *Carbon Capture and Utilization*). In questo modo, il gas serra non viene più stoccato in maniera permanente, ma diventa un composto chiave per la produzione di nuove sostanze a valore aggiunto. La CO₂ non sarà più considerata quindi come un rifiuto, ma come una risorsa rinnovabile e convertibile in prodotti commerciali grazie all'utilizzo di processi catalitici, elettrochimici, biologici e fotocatalitici. Attualmente alcune tecnologie CCU sono già usate a livello industriale, ma molte risultano essere ancora in via di sviluppo [7].

1.2 Conversione catalitica

La conversione catalitica dell'anidride carbonica è uno degli approcci più redditizi in quanto permette di ottenere prodotti chimici a valore aggiunto. Dal punto di vista ambientale, la conversione del gas serra in presenza di vari catalizzatori, utilizzando fonti rinnovabili ed in condizioni di efficienza energetica, è una strategia *green* che è sperimentata in tutto il mondo. L'anidride carbonica può quindi essere sfruttata come reagente chiave per ottenere diverse sostanze, come mostrato in Figura 1.3 [8].

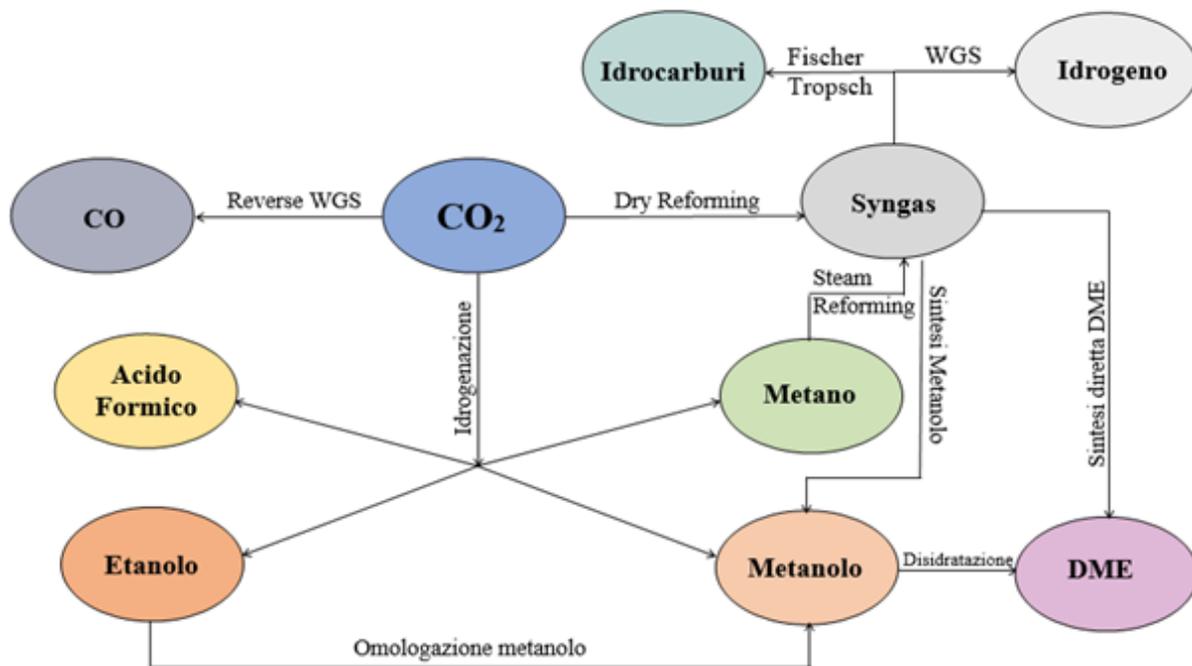
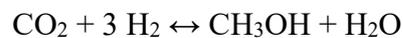


Figura 1.3. Vie di reazione per la conversione catalitica della CO₂ tratto da [8] con modifiche.

Vengono quindi schematizzati i principali prodotti ottenuti a partire dall'anidride carbonica:

- Metanolo (CH₃OH, spesso abbreviato con MeOH):



Olah *et. al* 2009 [9] definisce il concetto di “*Methanol Economy*” che si fonda sul riciclaggio chimico di CO₂ per ottenere combustibili utili (principalmente metanolo e dimetil etere). Il metanolo è considerato una molecola piattaforma grazie alla sua disponibilità per future applicazioni nei settori dei carburanti e dei prodotti chimici. Il principio della “*Methanol Economy*” prevede la produzione di MeOH non a partire dal metano contenuto nel gas naturale per *steam reforming* e idrogenazione della CO, ma utilizzando CO₂ catturata e H₂ disponibile come materie prime. Un aspetto fondamentale è quindi il ruolo non più principale dei combustibili fossili, ma solo secondario per il semplice apporto energetico necessario al processo: fonti rinnovabili o nucleari potrebbero comunque essere una valida alternativa. La “*Methanol Economy*” rappresenta quindi un bilancio chiuso di anidride carbonica, limitando e liberando l'uomo dall'uso di fonti non rinnovabili e incrementando l'integrazione di quelle rinnovabili [9].

Il metanolo risulta essere fondamentale sia come materia prima per l'energia (come combustibile o per miscelazione con la benzina) che nel campo della industria chimica. Esso, infatti, è un predecessore di molti prodotti chimici sfruttati in ambito industriale il 35% viene utilizzato per la produzione della formaldeide, un intermedio della chimica di base che viene utilizzato per ottenere resine, materiale plastiche etc... Negli anni recenti il metanolo è stato impiegato per la produzione di olefine, principalmente etilene e propilene, a partire dal processo di *cracking catalitico* delle frazioni di petrolio e del gas naturale [8].

- **Metano:**
Prodotto a partire dalla CO₂ e dall'H₂ attraverso la reazione di Sabatier. Questa reazione attualmente è studiata dalla NASA al fine applicarla nello spazio per ottenere acqua. In questo modo si andrà a riutilizzare la CO₂ prodotta dal metabolismo dell'equipaggio della Stazione Spaziale Internazionale; la soluzione precedente prevedeva lo scarico fuori bordo sia dell'idrogeno, ottenuto dal generatore di ossigeno, che dell'anidride carbonica [10].
- **Dimetil etere (spesso indicato con la sigla DME):**
Ottenibile attraverso processi di sintesi basati sulla disidratazione catalitica del metanolo. Esso è l'etere alifatico più semplice e si presenta come un gas incolore estremamente infiammabile. Per questo motivo, sempre più interesse sta suscitando il suo utilizzo come combustibile alternativo e soprattutto pulito in quanto, in seguito a combustione, produce quantità irrilevanti di NO_x e CO e piccole formazioni di masse di fuliggine e idrocarburi.
Il suo impiego in paesi in via di sviluppo, dove non sono ancora presenti adeguate reti di distribuzione, può essere una valida alternativa [8].
- **Acido formico:**
Attualmente il suo principale impiego è come agente conservante e antibatterico nei mangimi per gli animali; può anche essere usato nei foraggi per arrestare la fermentazione. Invece in campo chimico e farmaceutico, è essenzialmente sfruttato come intermedio [8].

1.3 Metodi per la produzione del metanolo e dell'idrogeno

1.3.1 Metanolo

Come precedentemente già accennato, il metanolo può rappresentare un reale concorrente del gas naturale e dei combustibili fossili su diversi ambiti grazie a delle proprietà interessanti:

- È liquido a pressione atmosferica e perciò può essere facilmente immagazzinato e trasportato con tecnologie molto simili a quelle della benzina e del gasolio;
- È dotato di un elevato numero di ottano, parametro associato alla resistenza alla detonazione e quindi al sopportare le elevate pressioni. Ciò lo rende un incoraggiante sostituto della benzina;
- Ha una temperatura di autoaccensione, legata alla capacità della sostanza di bruciare spontaneamente in presenza di ossigeno e in assenza di sorgenti esterne di innesco, più elevata della benzina [11].

Il metanolo ha moltissimi impieghi in ambito chimico. Esso è comunemente utilizzato come materia prima e solvente per ottenere moltissimi prodotti che fanno parte della quotidianità, come schematizzato nella Figura 1.4 [11].

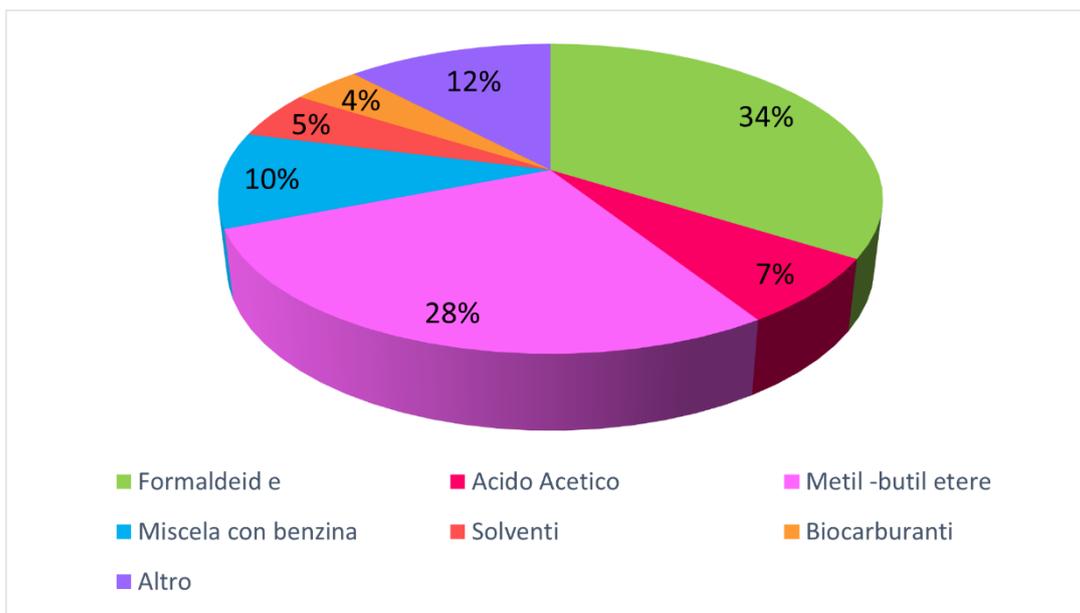


Figura 1.4 Prodotti del metanolo nell'industria chimica tratto da [11] con modifiche.

Inoltre, attraverso il processo da metanolo ad olefine leggere si possono ricavare etilene e propilene. Dal punto di vista del campo dei combustibili, questo alcol può essere direttamente usato come additivo per carburanti, andandolo a miscelare con le benzine tradizionali. Questa miscela è usata come alimentazione per speciali veicoli che sfruttano la M85, un composto formato da un 85% di metanolo e il restante da benzina senza piombo.

Per tutti i motivi elencati, il metanolo può rappresentare una notevole molecola di transizione dai combustibili fossili alle energie rinnovabili [11].

Per quanto riguarda la produzione di metanolo, si può fare affidamento ad una ampia varietà di materie prime contenenti carbonio.

1.3.2 Sintesi del metanolo a partire dal gas naturale

Al momento, più del 90 % del metanolo impiegato a scopi industriali è ottenuto a partire dal gas naturale. Il processo è di facile realizzazione ed è strutturato in tre fasi:

1. Produzione del gas di sintesi;
2. Conversione del gas di sintesi in metanolo grezzo;
3. Distillazione per conseguire la purezza desiderata.

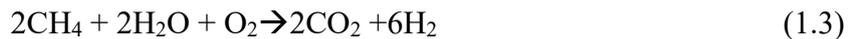
Il gas di sintesi (syngas) è essenzialmente una miscela di H_2 , CO , con una quantità variabile di CH_4 e CO_2 . Viene principalmente ricavato attraverso i processi di *Steam Reforming* (SR) e *Autothermal Reforming* (ATR) del gas naturale [12].

Lo *Steam Reforming* si divide in due parti:

- Reforming Primario:
 $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ $\Delta H_{25^\circ C} = 206 \text{ kJ/mol}$ (1.1)
- Reforming Secondario: la miscela prodotta nella prima fase ha ancora una percentuale non trascurabile di metano residuo, monossido di carbonio, idrogeno e acqua. Per questo motivo è sottoposta ad una post-combustione in presenza di aria al fine di aumentare la concentrazione di biossido di carbonio e idrogeno a discapito del CH_4 .
 $CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$ $\Delta H_{25^\circ C} = 165 \text{ kJ/mol}$ (1.2)

L'*Autothermal Reforming* è sempre un processo chimico industriale per la produzione di gas di sintesi, ma, a differenza del SR, non richiede adduzione di calore dall'esterno, come ad esempio il preriscaldamento dell'alimentazione. Infatti, il metano verrà in parte sfruttato come reagente per la produzione del prodotto finale e la restante quota sarà utilizzata per fornire energia. Si andrà quindi ad attuare per l'alimentazione di natura idrocarburica una reazione endotermica con il vapore e una reazione esotermica di ossidazione parziale in presenza di ossigeno [12]. Attualmente, questo tipo di strategia è principalmente impiegata su piccola o media scala, dove, in sostituzione alla corrente pura di ossigeno, si può utilizzare l'aria. In questo modo si andrà a diminuire la complessità del sistema [13].

La reazione di ATR può quindi essere schematizzata nel seguente modo:



Una volta che il syngas è stato prodotto si passa alla sua conversione in metanolo attraverso una combinazione di due reazioni. Esse avvengono a basse pressioni (in un range tra 50-100 bar), ad una temperatura intorno ai 200-300 °C e sono fortemente esotermiche. Di seguito vengono quindi schematizzate:



L'aggiunta di CO₂ all'alimentazione H₂/CO migliora in maniera significativa la resa del metanolo e il bilancio energetico. Per facilitare quindi la sintesi del metanolo, la CO nel syngas viene convertita in CO₂ attraverso l'Eq. (6). Il gas reagente in alimentazione deve mantenere un rapporto tra H₂/CO preciso e costante (in un range tra 3:1 e 5:1) [11].

Sotto dibattito è ancora la questione se la CO o la CO₂ sia la principale fonte di metanolo. Inoltre, essendo queste reazioni fortemente esotermiche, è necessario un raffreddamento che innalzerà in maniera significativa i costi. Un altro problema riguarda la bassa conversione per passaggio della reazione che contribuisce negativamente sui costi di realizzazione: è quindi necessario un impianto di riciclo per il gas non convertito [13].

1.3.3 Sintesi del metanolo da carbone e biomasse

Sulla base delle tecnologie *waste-to-energy* (WTE), l'impiego di biomasse e carbone rappresenta una fonte rinnovabile alternativa per la sintesi di metanolo. Il processo di produzione è suddiviso in diverse fasi durante le quali è prevista la trasformazione dei reagenti in prodotti gassosi che comprendono biogas, syngas, H₂ e altri gas. La gassificazione di questi rifiuti fornirà quindi i gas combustibili che potranno essere utilizzati come alimentazione per la sintesi del metanolo dopo il trattamento. Questa tecnica si svolge all'interno di un gassificatore: il processo prevede una conversione termochimica con il passaggio da sostanze solide a miscele gassose in presenza di agenti ossidanti, tipicamente aria/ossigeno o vapore, ad alte temperature (800-900 °C) [11]. L'impiego di ossigeno, in combinazione con vapore, come agente gassificante è essenziale per prevenire il contenuto di N₂ nel syngas: con condizioni tipiche per la gassificazione, la concentrazione di ossigeno richiesta è pari al 30% delle condizioni stechiometriche [14]. I prodotti gassosi ottenuti conterranno quantità variabili di idrocarburi leggeri, ceneri, catrame

e possibili tracce di altri contaminanti come H₂S, NH₃ e HCl. Questi contaminanti dovranno essere quindi rimossi. In particolare, la formazione di catrame risulta essere uno dei problemi maggiori durante la gassificazione delle biomasse. Esso tenderà infatti a condensarsi a temperature ridotte, creando incrostazioni e bloccando le apparecchiature di processo come le turbine. Attualmente le tecnologie di rimozione del catrame si suddividono in due gruppi: metodi secondari e metodi primari.

I metodi secondari prevedono la pulizia del gassificatore con gas caldo alla fine del processo. I metodi primari, invece, hanno l'obiettivo di ottimizzare il processo riducendo la concentrazione di catrame nei prodotti gassosi finali e migliorandone la qualità [14].

Significativa è anche la scarsa produzione di idrogeno: i gas di sintesi, a causa del contenuto insufficiente di idrogeno, sono inviati al processo di *water-gas shift* (WGS) al fine di garantire l'adeguato rapporto di CO₂:CO:H₂. Poiché durante questa reazione il monossido di carbonio verrà convertito in anidride carbonica e idrogeno, la CO₂ dovrà essere allontanata dal syngas per riutilizzarla in altri processi. Tutte queste limitazioni fanno sì che questo processo non possa essere ancora impiegato efficacemente su larga scala.

Anche il carbone può essere una valida alternativa alle fonti fossili per la produzione di metanolo. Esso risulta essere molto più economico delle biomasse, ma, di contro, la biomassa è una fonte di energia rinnovabile con un minor contenuto di zolfo: ciò riduce in maniera significativa i costi di desolfurazione. Inoltre, un altro vantaggio riguarda il minor contenuto di ceneri [15].

1.3.4 Idrogenazione catalitica della CO₂

Come già precedentemente analizzato, la conversione catalitica della CO₂ è scaturita dall'emergenza di limitare la dipendenza dell'uomo dai combustibili fossili in ambito energetico.

La CO₂ è una molecola lineare ed estremamente stabile; ciò è dovuto alla presenza di legami doppi C-O molto forti. Per questo motivo, la sua conversione necessita di condizioni di reazione ottimizzate, grandi quantità di energia e la presenza di un catalizzatore con elevata attività e stabilità [11].

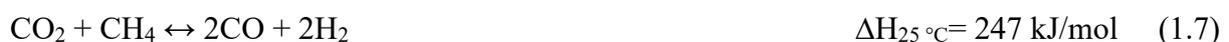
Al fine di rendere quanto più sostenibile il processo di idrogenazione della CO₂, anche la produzione e l'utilizzo di H₂ risulta essere una sfida importante.

- Produzione dell'idrogeno

L'idrogeno ricopre importanti ruoli nell'industria attuale, principalmente nel campo della raffinazione, nell'industria chimica ed elettronica. È una risorsa pulita, ma i suoi principali difetti sono da ricercare nella difficoltà nello stoccaggio e nel trasporto; ciò restringe ampiamente le sue applicazioni.

Attualmente l'idrogeno viene prodotto commercialmente da processi non rinnovabili come il *reforming* e la pirolisi che richiedono come materie prime combustibili fossili e fonti petrolifere. Essendo però l'obiettivo attuale quello di minimizzare le emissioni di CO₂, è fondamentale lo sviluppo di nuovi metodi di produzione dell'idrogeno che evitino la formazione di anidride carbonica [16].

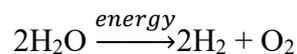
Una possibile soluzione potrebbe essere la produzione di H₂ tramite dry reforming:



L'anidride carbonica e il metano vengono sfruttati come reagenti; essi sono materie prime economiche contenenti carbonio, ma anche i principali gas effetto serra. Questa strategia risulta essere quindi una alternativa allettante che porta con sé però dei gravi svantaggi: il primo è che la reazione è altamente endotermica e perciò richiede una grande quantità di energia. Una notevole conversione dei reagenti sarà possibile solo a temperature elevate (al di sopra degli 800 °C), in corrispondenza delle quali si avrà una sostanziale formazione di coke con rapida disattivazione dei catalizzatori.

Sfortunatamente, il gas prodotto dal dry reforming contiene non solo H₂, ma anche una notevole quantità di CO, non fruttabile per la sintesi di metanolo basata sulla CO₂. Una eventuale conversione del monossido di carbonio in anidride carbonica aumenterebbe le spese [16].

L'elettrolisi dell'acqua, utilizzando energia elettrica rinnovabile, come fonte di idrogeno apre le porte ad una produzione di metanolo in modo rispettoso per l'ambiente.



Purtroppo, questa soluzione, in particolare dal punto di vista economico, è ancora lontana dalla commercializzazione. Inoltre, negli ultimi anni i costi dell'elettricità stanno continuando a salire e il suo uso per la produzione di enormi volumi di H₂ non risulta essere molto conveniente [17]. Per questa ragione, l'utilizzo di fonti rinnovabili (vento, sole, etc...) per l'energia elettrica, in combinazione con un immagazzinamento, può essere una soluzione per l'impiego su larga scala e a lungo termine di questa tecnologia.

Dal punto di vista sperimentale, sono disponibili tre tecnologie principali di elettrolizzatori: cella elettrolita alcalina (AEC), elettrolizzatori ad ossido solido (SOEC) e celle di elettrolisi a membrana a scambio protonico (PEMEC).

AEC è ad oggi la più diffusa in quanto ha l'applicazione su larga scala sin dal 1920, è una tecnologia durevole e dai costi contenuti (dovuti anche dall'assenza di metalli nobili). Opera a temperature non elevate (60-80 °C) con una purezza del gas in uscita >99,5 %. Purtroppo, il suo utilizzo per operazioni che richiedono avvii frequenti e potenze variabili di input vanno ad inficiare negativamente sull'efficienza dell'impianto, sulla purezza del gas in uscita e sui costi di produzione dell'idrogeno, anche a causa delle basse pressioni di esercizio (<30 bar) e di densità di corrente.

I sistemi PEMEC videro il loro sviluppo per la prima volta negli anni '60 al fine di ovviare gli inconvenienti dell'AEC. È quindi ancora poco matura e vede applicazione solo su piccola scala. È una tecnologia ancora molto complicata, a causa delle elevate pressioni operative, e che ha costi capitali quasi duplicati rispetto alla cella elettrolitica alcalina a causa delle necessità di catalizzatori a base platino, membrane polimeriche soggette ad una veloce degradazione e vita più breve della cella. È però più flessibile alle variazioni delle condizioni operative e produce idrogeno molto puro grazie all'elevata densità di potenza.

SOEC, invece, è la più recente e quindi attualmente non è ancora disponibile dal punto di vista commerciale, ma solo su scala di laboratorio. Le condizioni operative di temperatura risultano essere molto più elevate rispetto alle precedenti (650-1000 °C) che può portare alla degradazione dei materiali: l'abbassamento delle temperature di esercizio è una sfida che può portare all'utilizzo anche su grande scala di questo sistema. L'elettrolita è fatto da materiali ceramici in grado di condurre ioni e l'elevato rendimento elettrico rende questa tecnologia molto allettante come alternativa. Essendo ancora in fase di sperimentazione, i prezzi sono molto elevati, ma si prevede che in futuro possa raggiungere efficienze altissime. Nella Tabella 1.1 sono stati riportati i principali parametri operative di queste tre proposte [18].

Tabella 1.1 Caratteristiche delle tecnologie di elettrolisi dell'acqua con dati tratto da [18] con modifiche.

Parametri	AEC	PEMEC	SOEC
Densità di corrente elettrica [A/m²]	0,2-0,4	0,6-2	0,3-2
Area cella [m²]	<4	<0,3	<0,01
Temperatura operativa [°C]	60-80	50-80	650-1000
Pressione operativa [bar]	<30	<200	<25
Tasso di produzione [m³H₂/h]	<760	<40	<40
Energia del sistema [kWh_{el}/m³H₂]	4,5-6,6	4,2-6,6	>3,7
Purezza del gas (%)	>99,5	99,99	99,99
Risposta del sistema	Secondi	Millisecondi	Secondi
Durata dello stack [h]	60000-90000	20000-60000	<10000
Costo capitale [€/kW_{el}]	1000-1200	1860-2320	>2000
Maturità della tecnologia	Maturo	Su piccola scala commerciale	In fase sperimentale

Possibili altri percorsi finalizzati alla produzione di H₂ rinnovabile a partire da trattamenti biologici o termochimici sono ancora in fase di studio [11].

2 Idrogenazione catalitica dell'anidride carbonica: stato dell'arte

2.1 Aspetti operativi dell'idrogenazione catalitica della CO₂

L'anidride carbonica è un composto termodinamicamente stabile e quindi particolarmente poco reattiva. Per questo motivo, la conversione di CO₂ necessita un elevato apporto energetico, efficaci condizioni di reazione e la presenza di catalizzatori dotati di siti attivi. Inoltre, la produzione di metanolo da H₂ e CO₂ ha una termodinamica meno favorevole rispetto a quella che usa come reagenti la CO e H₂. Ad esempio, a 200 °C, la resa del metanolo dalla CO₂ è inferiore del 40 %, quella a partire dalla CO è maggiore dell'80% [19].

La reazione di idrogenazione a partire dall'anidride carbonica è la seguente:



Essa è altamente esotermica e comporta in una riduzione del numero di molecole; è quindi favorita termodinamicamente ad alte pressioni e basse temperature, ma limitata cineticamente a basse temperature. Infatti, l'aumento della temperatura facilita l'attivazione della CO₂, ma ostacola la formazione del metanolo portando alla generazione di prodotti indesiderabili (CO e H₂O) attraverso la *Reverse Water Gas Shift*, reazione endotermica [20].



Ciò porterà ad un ulteriore abbassamento della selettività a metanolo della reazione di idrogenazione.

Inoltre, si può verificare la comparsa di un altro prodotto indesiderato, ossia il metano, con l'aumentare progressivo della temperatura (>300 °C) [19]:



A differenza della reazione di sintesi del metanolo, influenzata dalle condizioni operative di pressione, la RWGS non è affetta dalla variazione di pressione [21].

L'idrogenazione catalitica della CO₂ a metanolo si sviluppa con una combinazione di passaggi: inizialmente avviene l'adsorbimento del gas in corrispondenza dei siti attivi con stabilizzazione di eventuali intermedi, successivamente il legame tra gli atomi di idrogeno gassoso si rompe e tra gli intermedi attivati ha luogo la reazione.

Tipiche condizioni industriali di processo per l'idrogenazione dell'anidride carbonica a metanolo prevedono pressioni maggiori dei 3 MPa, temperature al di sotto dei 250/275 °C e una alimentazione con rapporto H₂/CO₂ tra 1.5/1 e 4/1. Ovviamente questi parametri tenderanno a variare in base alle modalità con cui è condotta la reazione. Inoltre, i catalizzatori impiegati sono un fattore chiave; essi avranno il compito di facilitare l'idrogenazione dell'anidride carbonica sfavorendo quella di *reverse water gas shift* [22]. Verranno quindi introdotti le principali tipologie di catalizzatori impiegati: campioni a base indio, a base rame e infine i catalizzatori multi-metallici.

2.2 Il ruolo dei catalizzatori

Come già precedentemente accennato, l'equazione di idrogenazione dell'anidride carbonica è esotermica, ma le basse temperature favoriscono la comparsa del metanolo, ma ostacola la sua attivazione a causa della natura inerte. Opposta è invece la *Reverse Water Gas Shift* che, essendo endotermica, è promossa ad alte temperature e porta ad una forte diminuzione della selettività del processo chimico di produzione del metanolo. Pertanto, è fondamentale la ricerca di catalizzatori efficienti che siano in grado di ridurre l'energia di attivazione della CO₂ e, allo stesso tempo, promuovano la formazione del metanolo ad una temperatura adeguata. Questo è

il principio cardine che deve incentivare lo sviluppo di catalizzatori per favorire l'applicazione in ambito industriale dell'idrogenazione della CO₂ a metanolo.

Visti gli innumerevoli sistemi catalitici approfonditi fino ad ora, è impossibile fare un reale confronto della loro attività catalitica. Ogni catalizzatore, infatti, può avere composizioni e condizioni operative che variano e per questo motivo sono riportati soltanto i catalizzatori che sono stati maggiormente studiati ed impiegati.

-Catalizzatori Omogenei

Sebbene ci siano molti studi sull'efficacia dei catalizzatori eterogenei per l'idrogenazione della CO₂ a metanolo, il possibile utilizzo di quelli omogenei è in corso di studio negli ultimi anni. Una via, introdotta per la prima volta da *Milstein et al*, 2011 [23], consiste nel sintetizzare il metanolo con percorsi indiretti, ossia attraverso la conversione di intermedi derivanti dalla CO₂ come carbonati organici, carbammati e formiati [24]. Questo percorso, però, prevede condizioni operativi difficili.

-Catalizzatori Eterogenei

In generale, i catalizzatori eterogenei per la sintesi del metanolo possono essere suddivisi in tre gruppi: catalizzatori a base di metallo, materiali carenti di ossigeno al fine di sfruttare le vacanze reticolari di ossigeno come siti attivi e altri sistemi catalitici su cui si crea una nuova struttura catalitica. La prima categoria riguarda i più comuni catalizzatori impiegati per l'idrogenazione della CO che però sono modificati con specie dove il Cu è il principale componente attivo oppure attraverso l'aggiunta metalli nobili come Pd, Pt, Au e Ag [25].

2.2.1 Catalizzatori a base indio

Tra i vari catalizzatori, quelli a base di ossido di indio (In₂O₃) hanno riscontrato un cospicuo interesse di ricerca grazie all'eccellente selettività del processo chimico e alla buona conversione di CO₂. La sua attività catalitica è associata alla presenza di vacanze di ossigeno sulla superficie che permettono l'adsorbimento e la attivazione del gas serra. Inoltre, rispetto a catalizzatori a base di Cu o altri metalli nobili, In₂O₃ presenta una maggior selettività e, rispetto allo ZnO, una maggior attività catalitica.

Il processo di reazione comporta un continuo ciclo di generazione e successiva annichilazione delle vacanze di ossigeno; in corrispondenza del difetto avviene l'adsorbimento e l'attivazione della CO₂, l'idrogenazione del gas serra con formazione di specie intermedie, il desorbimento del metanolo e la rigenerazione delle vacanze. La sintesi del metanolo su catalizzatori a base di In₂O₃ coinvolge la formazione di formiato attraverso il percorso:



L'utilizzo di questo tipo di catalizzatore ha subito innumerevoli studi promuovendo la sua presenza nella reazione, ma la bassa conversione della CO₂ limita pesantemente la resa del metanolo. Per questa ragione, sono state introdotte due nuove strategie al fine di incrementare le prestazioni catalitiche. Esse sono: (I) l'introduzione di altri elementi metallici in In₂O₃ con il drogaggio metallico e (II) la combinazione del catalizzatore con altri ossidi metallici. I vantaggi sono schematizzati nella Figura 2.1 [26].

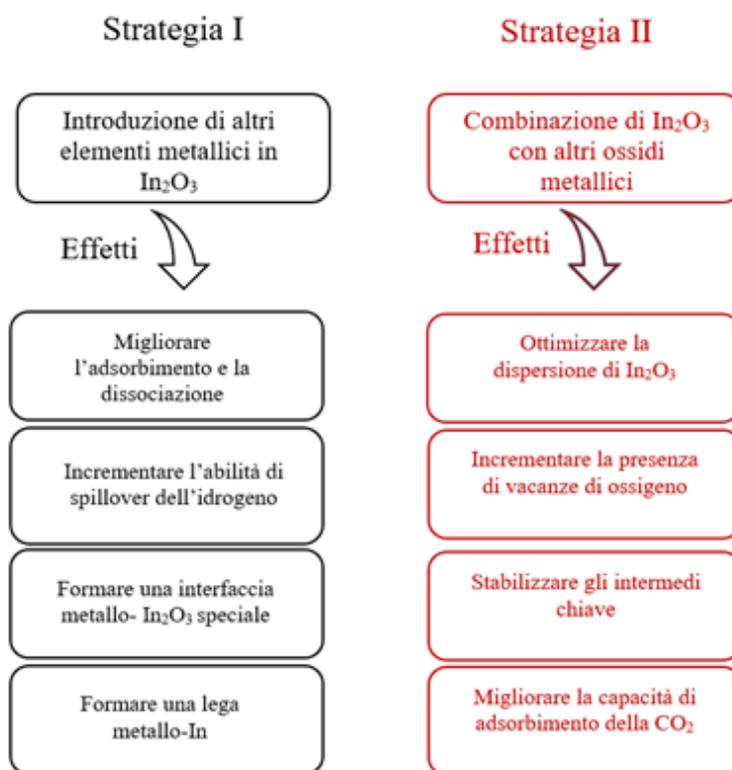


Figura 2.1 Strategie di incremento per le prestazioni di In_2O_3 tratto da [26] con modifiche.

-Catalizzatori Metallo- In_2O_3

L'efficacia dell'adsorbimento e attivazione della CO_2 sulle abbondanti vacanze di ossigeno è limitata dal debole adsorbimento dell'idrogeno; il risultato è una bassa conversione dell'anidride carbonica in metanolo con catalizzatori In_2O_3 . Di conseguenza, l'introduzione di un metallo nobile o un metallo di transizione può avere un ruolo fondamentale in quanto la molecola di H_2 viene adsorbita e attivata sulla superficie del metallo. Successivamente l'idrogeno si combinerà con l'ossigeno reticolare di In_2O_3 tramite spillover, ossia un fenomeno di diffusione del gas da una superficie capace di dissociarlo ad una superficie di un solido adiacente. Si creeranno quindi nuove vacanze di ossigeno. I principali metalli nobili utilizzati dispersi come siti attivi per la dissociazione dell'idrogeno sono il palladio e il platino [26].

-Catalizzatori ibridi Ossido di metallo- In_2O_3

Supportare In_2O_3 su ZrO_2 è uno dei metodi più usati ed efficaci per incrementare l'attività catalitica in quanto l'effetto della struttura elettronica e il disallineamento del reticolo cristallino tra i due ossidi sono vantaggiosi per l'attivazione della CO_2 e la formazione di metanolo. Infatti, riducendo i centri di Zr si possono attrarre gli atomi di ossigeno del reticolo del secondo catalizzatore incrementando la presenza di vacanze di ossigeno. Inoltre, la presenza di un supporto solido migliora sostanzialmente la dispersione delle nanoparticelle di In_2O_3 che impedisce la sinterizzazione e, attraverso il trasferimento di elettroni da ZrO_2 all'ossido di indio, si ottiene un In_2O_3 ricco di elettroni per facilitare la dissociazione dell'idrogeno [26].

2.2.2 Catalizzatore a base rame

I catalizzatori a base di rame rimangono i sistemi catalitici più sfruttati per il processo in esame. Diversi studi hanno evidenziato come, per i catalizzatori a base di Cu, i siti attivi risultano essere

il rame metallico Cu (Cu^0) o Cu^+ ; nonostante la questione su quale dei due sia il principale sito attivo per l'idrogenazione dell'anidride carbonica a metanolo sia ancora dibattuta, si può affermare che entrambe le specie contribuiscono alla attività del catalizzatore. Inoltre, molti studi hanno rilevato come l'attività del Cu metallico sia direttamente proporzionale alla sua area superficiale [27]. La presenza quindi di alte concentrazioni della specie Cu^+ comporta una buona selettività verso il metanolo anche a condizioni operative più basse. Sono proprio i siti Cu in cui avviene l'adsorbimento e la dissociazione dell'idrogeno.

- Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA)

Questo tipo di catalizzatore ha suscitato interesse per il processo di idrogenazione dell'anidride carbonica dagli anni '60, durante i quali ha iniziato ad essere applicato questo processo su scala industriale. Attualmente le principali sintesi industriali di metanolo a partire dal syngas ($\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$) sono effettuate con temperature comprese tra i 220 e i 300 °C a 5-10 MPa sfruttando il catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃. Questo catalizzatore contiene 50-70 % di CuO, 20-50 % ZnO e il restante di Al₂O₃, che ha il ruolo di promotore. Questo catalizzatore industriale possiede una microstruttura molto particolare: le nanoparticelle sferiche di Cu sono stabilizzate alternandole con nanoparticelle di ZnO ancora più piccole secondo uno schema regolare al fine di ottenere una superficie altamente difettosa con una elevata densità di siti attivi. Un invio di idrogeno diluito a 190-250 °C permette di ridurre completamente il CuO in cristalliti metallici [27].

Dal punto di vista del meccanismo di idrogenazione della CO₂, l'idrogeno viene adsorbito e si dissocia sui siti a base di rame, mentre l'adsorbimento del gas serra avviene sui siti del ZnO all'interfaccia Cu-Zn. Lo spillover dell'idrogeno permette all'idrogeno atomico di migrare dalla superficie di Cu a quella del Cu-Zn dove avviene l'idrogenazione della specie contenente carbonio. Sia la formazione di metanolo che la produzione di CO hanno le stesse specie intermedie: fondamentale è quindi la presenza di siti basici sui quali le specie intermedie preferiscono andare incontro all'idrogenazione a metanolo piuttosto che la dissociazione in CO [28].

Nel catalizzatore lo ZnO svolge le tipiche funzioni promotrici e di supporto, partecipando alla creazione di siti attivi, svolgendo il ruolo di distanziatore per evitare il contatto diretto delle particelle di Cu con Al₂O₃ consentendo la dispersione delle particelle di Cu e impedendone la sinterizzazione.

Il componente Al₂O₃, invece, non influisce sul sistema binario Cu/ZnO, ma mediante drogaggio incrementa i siti difettosi sulla superficie di ZnO. Inoltre, la sua presenza è fondamentale in quanto migliora la stabilità e la resistenza alla sinterizzazione termica del Cu cristallino. La sua acidità superficiale, però, influisce sulla selettività dei sottoprodotti [27].

Per quanto riguarda i possibili metodi di sintesi del materiale, diversi sono stati analizzati per la preparazione del catalizzatore commerciale; essi, infatti, vanno ad influenzare proprietà fondamentali dell'attività catalitica come la dimensione media delle particelle di rame e la loro superficie esposta, il rapporto Cu^0/Cu^+ e le interazioni tra i vari componenti. La co-precipitazione è senza dubbio una delle tecnologie di sintesi più utilizzate per i catalizzatori impiegati a livello industriale, soprattutto per il catalizzatore CZA, in quanto permette di ottenere una buona omogeneità della distribuzione dei componenti, condizioni operative non troppo spinte e un costo molto elevato. Purtroppo, però, non è un processo che può essere controllato in termini di cinetica di reazione e della crescita della fase solida, aspetti che risultano essere molto sensibili alle condizioni di reazione. Di conseguenza, si può incorrere in una agglomerazione incontrollata delle particelle e ad una incompleta

precipitazione degli ioni metallici [29], [30].

Per tutte queste ragioni, *V. Dasireddy et. al*, 2019 [28] ha comparato la preparazione più convenzionale con la co-precipitazione ultrasonica (US), il metodo sol-gel di combustione (SC) e il metodo *solid-state* (SS) al fine di valutare quale sia la tecnologia che garantisce una maggior formazione del metanolo. In Tabella 2.1 vengono riportati le principali proprietà scovate con le varie tecniche di caratterizzazione.

Tabella 2.1 Proprietà catalizzatori a base Cu con tecniche di sintesi tratta da [28] con modifiche

Catalizzatore	Composizione (%)	Dispersione Cu metallico (%)	Area superficiale Cu metallico (m²/g)	Cu⁰/Cu⁺	Dimensione particelle (nm)
CZA-CP	49/28/23	28	48	0,58	14
CZA-US	51/28/21	47	53	0,67	9
CZA-SC	48/30/22	30	36	0,48	11
CZA-SS	50/31/19	32	42	0,41	16

Si osserva una buona dispersione delle particelle di rame metallico in tutti i catalizzatori in un range 25-50%; la forte interazione tra rame e zinco induce ad una migrazione di una frazione delle particelle di rame verso il materiale di supporto rendendola quindi non reattiva. L'eventuale utilizzo di precursori chimici, come l'acido citrico e l'acido ossalico, durante la fase di sintesi vanno ad attenuare questa influenza aumentando la dispersione e la superficie delle particelle metalliche di Cu⁰ sulla superficie del catalizzatore.

Per tutti i catalizzatori l'area superficiale del rame metallico è compresa in un range tra 30-60 m²/g ed è stata osservata una relazione lineare tra l'area esposta del rame metallico e la conversione dell'anidride carbonica: diversi studi hanno evidenziato come questi due parametri siano direttamente proporzionali.

Siti moderatamente basici sono attribuiti alla associazione metallo-ossigeno (come Zn-O e Al-O), ma la presenza di forti siti basici sono desiderabili per la sintesi del metanolo attraverso l'idrogenazione dell'anidride carbonica: essi sono attribuiti agli atomi di ossigeno insaturi, a bassa coordinazione (ioni O²⁻) e quindi alle vacanze di ossigeno.

Dal punto di vista delle performance catalitiche, le prestazioni per i vari catalizzatori si diversificano a basse temperature mentre nel range 350-400 °C tutti hanno mostrato conversioni molto simili, dovuto probabilmente al raggiungimento della massima conversione della CO₂ (38%) all'equilibrio termodinamico. Per il catalizzatore CZA-US è stata rilevata una buona conversione della CO₂ alle temperature di 200 °C (5,19 %) e 250 °C (13,4%).

In conclusione, sebbene la co-precipitazione sia il metodo convenzionalmente più sfruttato, il metodo di sintesi ultrasonica è quello con una attività catalitica migliore [28].

Sebbene Cu/ZnO/Al₂O₃ sia molto sfruttato per la conversione del gas di sintesi in metanolo, questo catalizzatore mostra una diminuzione progressiva dell'attività catalitica a causa della reazione parallela di RWGS e conseguente disattivazione dei siti attivi per avvelenamento indotto dall'acqua. Essa, infatti, tenderà ad adsorbirsi e a occupare i siti attivi reagendo con l'anidride carbonica e formando nuove specie carbonate. Queste sostanze sottrarranno i siti attivi per il ciclo catalitico d'interesse[27]. Riassumendo, la bassa attività di idrogenazione della

CO₂ a causa dell'effetto inibente dell'acqua e la scarsa selettività a metanolo sono i principali problemi legati a questa tipologia di catalizzatori. Sono stati quindi impiegati altri materiali come supporto con l'obiettivo di ottimizzare i catalizzatori a base Cu. Questi supporti possono avere la funzione di promotori strutturali, ossia stabilizzatori delle piccole particelle di rame metallo attraverso una forte interazione metallo-supporto che contribuiscono anche alla creazione di nuovi siti attivi. Inoltre, queste interazioni possono anche portare alla promozione elettronica dei siti attivi incrementando la loro attività [31]. I più comuni impiegati come supporti, e non più solo come promotori, sono gli ossidi metallici (ZrO₂, CeO₂, SiO₂ e Ga₂O), ma discreto interesse stanno suscitando supporti non metallici tra cui strutture metallorganiche (MOF), materiali a base di silice, idrossidi doppi a strati (LHD), grafene etc... [27].

- Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ)

Grazie alla presenza di ZnO e ZrO₂ che supportano il rame, questo catalizzatore ha mostrato ottime prestazioni catalitiche.

R. Grabowsky et. al, 2006 [32] ha evidenziato una correlazione tra le dimensioni dei cristalli di rame e l'attività del catalizzatore. Infatti, quest'ultima tenderà a diminuire in maniera lineare all'aumentare delle dimensioni dei cristalliti del Cu; ciò va ad evidenziare come l'attività catalitica sia proporzionale alla superficie del rame presente nel catalizzatore. Ovviamente questo rimane uno dei tanti fattori responsabili di influenzare le attività catalitiche dei campioni [32]. Inoltre, al leggero aumentare della presenza di Zr, la dispersione dei cristalli di Cu raggiunge un massimale: questo effetto però è molto limitato in quanto quantità troppo elevate risulterebbero come un ostacolo per la migrazione del rame dal bulk di CuO alla superficie, mentre quantità troppo piccole aiuterebbero impercettibilmente al miglioramento del Cu superficiale [27].

La conversione della CO₂ viene promossa dalla presenza del ZnO che va ad accelerare il fenomeno di *spillover* dell'idrogeno. Inoltre, un effetto sinergico che si instaura tra l'ossido di zinco e il rame, interpretabile come una specifica interazione tra i componenti, è un aspetto d'interesse in quanto è fondamentale per incrementare l'attività del catalizzatore: è responsabile della creazione di nuovi siti attivi all'interfaccia tra i due, in particolare di siti difettosi [33]. Il ruolo invece del ZrO₂ è correlato alla sua basicità di superficie e al carattere debolmente idrofilo che va quindi ad inibire il possibile avvelenamento dell'acqua sui siti e incrementando l'affinità del catalizzatore con la CO₂. L'acqua, infatti, si ottiene come sottoprodotto sia della reazione di sintesi del metanolo che la RWGS: la sostituzione completa di Al₂O₃, un ossido idrofilo, porta ad una netta diminuzione di acqua adsorbita sui catalizzatori con conseguente aumento della resa del metanolo [32]. Inoltre, in atmosfere riducenti od ossidanti ha mostrato una stabilità termica maggiore rispetto a Al₂O₃ e la possibilità di dispersione di CuO sulla sua superficie può portare alla creazione di ulteriori interfacce favorevoli per la reazione di sintesi del metanolo: ha quindi una attività catalitica come supporto rispetto a quelli più convenzionali (Al₂O₃, SiO₂, ZnO) [27].

Tra i vari metodi di sintesi, uno studio condotto da *Xiaosu Dong et. al*, 2016 [34] ha descritto i vantaggi del metodo di riduzione-precipitazione rispetto a quello più convenzionale di co-precipitazione. Infatti, l'utilizzo di NaBH₄ per ridurre il catalizzatore ha portato alla formazione di particelle di Cu più piccole e la possibilità di ottimizzare il rapporto Cu⁰/Cu⁺ al variare della quantità dell'agente riducente al fine di incrementare l'attività catalitica; la massima selettività a metanolo (66,8 %) viene raggiunta a 230 °C con un rapporto B/Cu=5 [34].

- Cu/CeO₂

Questo catalizzatore, in cui la ceria ha il ruolo di supporto, è impiegato con risultati interessanti per l'idrogenazione della CO a metanolo. Infatti, *Zhu Jiadong et al.* 2020 [31], attraverso studi di caratterizzazione effettuati su questo campione, ha evidenziato come i siti attivi mostrino una elevata attività di sintesi in presenza di una alimentazione composta unicamente da idrogeno e monossido di carbonio. Ciò è correlato alla sinergia che si viene a creare tra Cu e CeO₂ che porta ad una elevata lunghezza di interfaccia. In questo modo, le vacanze di ossigeno sulla ceria sono responsabili della formazione di carbonati intermedi superficiali [31].

Al contrario, non c'è alcuno studio che dimostra che l'idrogenazione della CO₂ si verifichi in corrispondenza dell'interfaccia; i siti attivi coincidono quindi con la superficie del rame metallo e la sintesi si verifica solo in presenza di particelle di Cu più grandi (> 5 nm). Tutto ciò si riflette in maniera evidente sulla velocità di sintesi del metano. Quando una miscela di alimentazione CO/H₂ viene modificata con la sostituzione del 25% mol di CO con CO₂, il tasso di produzione del metanolo diminuisce di circa il 70%, mantenendosi poi costante quando il rapporto CO₂/(CO+CO₂) raggiunge valori al di sopra dello 0,1. Questo comportamento è l'opposto del catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ in cui l'aggiunta anche irrisoria di CO₂ all'alimentazione incrementa l'attività catalitica.

Un vantaggio di questo tipo di catalizzatore è la sua capacità di inibizione della RWGS: la forte interazione Cu-CeO₂ si riflette in un'alta selettività a metanolo in quanto le specie formate, intermedi chiave di reazione, vanno a coprire una estesa percentuale della superficie del rame, impedendo quindi l'accesso ai siti attivi per la RWGS [31].

In Tabella 2.2 sono quindi stati riportati i principali parametri legati all'attività catalitica dei catalizzatori che sono stati precedentemente riportati ed analizzati al fine di evidenziare la loro effettiva efficacia.

Tabella 2.2 Attività catalitica dei catalizzatori a base Cu per sintesi del metanolo in reattori a letto fisso tratto dai dati da [21] con modifiche.

Catalizzatore	Metodo di sintesi	T (°C)	P (MPa)	Alimentazione	CO ₂ conv. (%)	CH ₃ OH sel. (%)	Rif.
CZA	Co-precipitazione	270	5	H ₂ /CO ₂ =3/1	10,7	81,8	[27]
CZZ	Precipitazione-riduzione	230	5	H ₂ /CO ₂ =3/1	23	66,8	[27]
CZZ/LHD	Co-precipitazione con ultrasuoni	250	3	H ₂ /CO ₂ =3/1	4,9	78,3	[27]
Cu/CeO₂	Co-precipitazione	280	30	H ₂ +CO+CO ₂ (CO ₂ <20%)	8	77 %	[35]

Riassumendo, è stato evidenziato come negli ultimi anni, l'idrogenazione diretta della CO₂ a CH₃OH sta guadagnando sempre più maggior interesse per la riduzione del gas serra dall'atmosfera. La diretta conversione è stata ampiamente valutata e dimostrata, ma rimangono molti aspetti da studiare ed analizzare; uno dei problemi più evidenti rimane la dipendenza della reazione di idrogenazione della CO₂ a catalizzatori efficaci. È ancora quindi fondamentale lo studio di catalizzatori effettivi, in quanto quelli attualmente impiegati per la sintesi di metanolo in processi commerciali con una alimentazione di H₂+CO+CO₂ risultano non essere altrettanto efficaci per l'idrogenazione diretta della CO₂ a metanolo in condizioni operative simili. L'obiettivo di questa Tesi è stato quindi lo studio di diversi catalizzatori impiegabili per la

conversione diretta dell'anidride carbonica e dell'idrogeno a metanolo attraverso la spettroscopia IR al fine di evidenziarne i meccanismi e l'attività catalitica [16].

3 Materiali e metodi

A partire dai risultati di caratterizzazione e di reazione incoraggianti ricavati precedentemente a questa tesi relativi all'utilizzo dei catalizzatori a base Cu e Ce e a base In e Zr, si è quindi scelto di effettuare un ulteriore approfondimento del meccanismo di reazione di idrogenazione della CO₂ a metanolo tramite spettroscopia ad infrarossi.

3.1 Materiali

Questo capitolo è dedicato allo studio della sintesi e delle caratterizzazioni per determinare le prestazioni dei catalizzatori. Questo tipo di lavoro sperimentale è stato condotto in uno studio precedente a questa tesi, in particolare dalla Tesi di Dottorato "*Addressing the challenges of the Power-to-Fuel technologies from a catalyst development and techno-economic point of view*" di Fabio Salomone [36] e dall'articolo "*CO₂ hydrogenation to methanol over Zr- and Ce-doped indium oxide*" di Fabio Salomone et. al. [21]. Verranno quindi riportati solo i dati fondamentali al fine di presentare i catalizzatori impiegati per l'analisi spettroscopica con infrarossi nello studio della riduzione catalitica della CO₂ a metanolo. I catalizzatori si suddividono in due categorie: catalizzatori a base rame e cerio e catalizzatori a base indio e zirconio.

3.1.1 Catalizzatori a base Cu e Ce

-Preparazione del catalizzatore

La sintesi dei catalizzatori CuO-CeO₂ è avvenuta attraverso la co-precipitazione di un gel-ossalato. Questo metodo, uno dei più impiegati per la preparazione di catalizzatori industriali, si scompone in diversi passaggi da seguire:

1. Fase di dissoluzione: i precursori metallici, ossia nitrato di rame e di cerio, vengono disciolti in un solvente, etanolo, andando ad ottenere una soluzione omogenea di 0,1 mol/L;
2. Precipitazione: questa fase prevede di versare rapidamente la soluzione di partenza in una soluzione di acido ossalico in etanolo con concentrazione di 1 mol/L al fine di rendere insolubile il sale in etanolo. Si considera di aggiungere in eccesso di circa il 20% di acido ossalico per ottenere la completa precipitazione dei nitrati. Il tutto è stato mantenuto a temperatura ambiente sotto vigorosa agitazione per permettere di ottenere particelle sempre più vicine tra i catalizzatori; il gel è stato invecchiato a queste condizioni per una durata di due ore;
3. Fase di separazione ed essiccazione: l'impiego di una centrifuga ha permesso la separazione del gel (precipitato) dal surnatante (etanolo). L'etanolo conterrà l'acido ossalico in eccesso ed eventuali reagenti che non hanno reagito. La parte di interesse, ossia il gel, sarà mantenuto a 60 °C in stufa al fine di essiccarlo per una notte intera;
4. Attivazione: è stata condotta una calcinazione a 360 °C per 4h. In questo modo, avverrà la decomposizione dell'ossalato reagendo con l'aria in ossido grazie alle alte temperature con eventuale rimozione di prodotti gassosi (CO₂, H₂O, etc...);
5. Fase finale: dopo aver raffreddato, il catalizzatore è stato macinato in mortaio ottenendo una polvere.

Attraverso questa metodologia di sintesi è stato possibile sintetizzare tre catalizzatori con diverse percentuali atomiche:

- Cu₄₀Ce₆₀-OX: dove la composizione del catalizzatore è 60%at Ce e 40%at Cu;
- Cu₆₀Ce₄₀-OX: dove la composizione del catalizzatore è 40%at Ce e 60%at Cu;

- Cu₈₀Ce₂₀-OX: dove la composizione del catalizzatore è 80%at Ce e 20% at Cu.

3.1.1.1 Tecniche di caratterizzazione

La caratterizzazione è un importante campo della catalisi che permette, attraverso diversi strumenti, di analizzare la natura e di determinare le proprietà chimiche-fisiche correlate con le prestazioni dei catalizzatori attivi.

Nel dettaglio, le tecniche di fisisorbimento di N₂, diffrazione di raggi X (XRD), microscopia FE-SEM, riduzione programmata della temperatura (H₂-TPR), desorbimento a temperatura programmata di CO₂ (CO₂-TPD) e ICP-MS sono state impiegate per la caratterizzazione di catalizzatori calcinati (freschi) e invecchiati. I catalizzatori invecchiati hanno già visto le condizioni di reazione che quindi hanno portato ad alcuni cambiamenti dell'attività catalitica. Nel dettaglio, il fenomeno di sintering può aver modificato le particelle creando agglomerati e diminuendone la porosità, eventuali residui carboniosi possono rimanere adsorbiti sulla superficie ed infine, nonostante sia già avvenuta la riduzione dell'ossido di rame a rame metallico, le particelle possono andare incontro a passivazione con ossidazione dello strato più esterno. Tutti questi fenomeni possono quindi portare alla disattivazione parziale del catalizzatore.

-Misure della superficie totale e porosimetria

Questo tipo di analisi è stata effettuata su tutte le tipologie di catalizzatori (sia invecchiati che freschi) al fine di determinare l'area superficiale, la distribuzione dimensionale dei pori e il loro volume mediante il fisisorbimento di N₂ a -196 °C mediante un analizzatore *Micromeritics tristar II ASAP 3020*. I catalizzatori co-precipitati mostrano volume specifico dei pori e aree superficiali molto elevate; l'incremento della presenza di Cu contenuto si riflette positivamente sul volume dei pori. La ceria ha una struttura mesoporosa che mostra un carattere unimodale quando è pura, mentre una distribuzione di atomi di Cu inseriti nella struttura portano a mesopori più grandi (~10 nm). Il campione Cu₆₀Ce₄₀ calcinato è quello che ha mostrato una superficie specifica maggiore (~94 m²/g).

-Diffrazione dei raggi X (XRD)

Questa tecnica spettroscopica è impiegata per analizzare in maniera qualitativa e quantitativa le diverse fasi cristalline di un materiale. Attraverso il diffrattometro *Philps X'Pert PW3040* è stato possibile ricavare informazioni riguardanti la struttura cristallina e le dimensioni dei cristalli attraverso l'irraggiamento con raggi X che interagiscono con un piano cristallino generano un fenomeno di scattering. Si ottiene così un diffrattogramma che, confrontato con banche dati di pattern di solidi cristallini, permette l'identificazione delle fasi cristalline non note dei campioni. Per ogni piano cristallino corrisponde sul diffrattogramma un picco la cui intensità è inversamente proporzionale alle dimensioni dei cristalli. Dall'analisi dei campioni presi in esame, sono stati rilevati picchi molto ampi a cui corrispondono dimensioni dei cristalli molto piccole, come mostrato in Tabella 3.1. Inoltre, i diffrattogrammi relativi ai catalizzatori invecchiati hanno evidenziato come non tutto il rame sia in forma ridotta.

Tabella 3.1 Dimensioni dei cristalliti della CuO, Cu e CeO₂ per i campioni calcinati e invecchiati con dati tratti da [36] con modifiche.

	Calcinati		Invecchiati	
	d ₁₁₁ CuO (nm)	d ₁₁₁ CeO ₂ (nm)	d ₁₁₁ Cu (nm)	d ₁₁₁ CeO ₂ (nm)
Cu₄₀Ce₆₀-OX	9,0	5,8	17,5	5,5
Cu₆₀Ce₄₀-OX	9,9	4,8	13,6	5,5
Cu₈₀Ce₂₀-OX	10,9	4,0	16,0	5,5

-Microscopia FE-SEM

Attraverso il microscopio elettronico con sorgente di elettroni detta *filled emission* (FE-SEM), è possibile una osservazione topografica per mezzo di bombardamento della superficie del solido con elettroni che permettono di avere una scansione. Questo tipo di analisi ha previsto il rivestimento dei campioni in esame con uno strato molto sottile di metallo (es. Pt); in questo modo la sua conduttività eviterà eventuali fenomeni di accumulo di carica.

La struttura morfologica del catalizzatore invecchiati ha mostrato la presenza di nanoparticelle molto piccole dalla forma sferica (<50 nm). Ciò implica che la struttura di questi campioni è molto spugnosa, con presenza di micropori e mesopori.

-Analisi H₂-TPR

La riduzione a temperatura programmata è un tipo d'analisi che si fonda sulla riduzione di un solido in presenza di un flusso d'idrogeno al variare della temperatura al fine di studiare le caratteristiche chimiche e strutturali del campione. Una analisi sulla composizione e sul contenuto di idrogeno della miscela gassosa in uscita permette di monitorare in maniera continua la velocità di riduzione del campione; attraverso questa analisi è possibile quindi determinare il grado di riduzione del solido post analisi e la quantità di idrogeno che è stato consumato su massa di catalizzatore, come riportato in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 Analisi quantitativa dei risultati della H₂-TPR per catalizzatori calcinati tratti dati da [36] con modifiche.

	H ₂ consumato	H ₂ /Cu
	mmol/g	-
Cu₄₀Ce₆₀-OX	4,81	1,62
Cu₆₀Ce₄₀-OX	6,22	1,21
Cu₈₀Ce₂₀-OX	8,81	1,00

Lo strumento impiegato è un analizzatore *Thermoquest TPR/R/O 1100*, dotato di un rilevatore di conducibilità termica (TCD) con scopo di quantificare la differenza tra la miscela di gas in ingresso e quella in uscita. Il catalizzatore calcinato è stato posto in un reattore tubolare in quarzo, protetto da due strati di lana di quarzo. Dopo un primo pretrattamento in temperatura con flusso di O₂ puro al fine di avere la ossidazione completa dei metalli e un raffreddamento con pulizia in flusso di elio, i catalizzatori sono stati soggetti ad una miscela costante di H₂+Ar

con riscaldamento fino a 900 °C. Questa analisi ha rilevato la riduzione completa di tutti gli ossidi a ~400 °C.

-Analisi CO₂-TPD

Questo tipo di tecnica ha come obiettivo quello di investigare sul carattere basico dei siti attivi e la loro concentrazione, parametri fondamentali per la buona riuscita della reazione di sintesi del metanolo. La strumentazione di analisi è stata la stessa dell'analisi descritta precedentemente e il campione invecchiato, dopo un trattamento riduttivo con flusso di H₂+Ar in temperatura, è stato sottoposto ad un ambiente ricco di CO₂ a temperatura costante (50 °C). Dai profili CO₂-TPD, sono state osservati tre picchi. Il primo, compreso tra i 100 e 250 °C, è stato associato a siti basici deboli come gruppi idrossilici e all'accoppiamento metallo-ossigeno, ossia i bicarbonati e i carbonati bidentati. La ceria pura è la responsabile del secondo alone che si verifica ad alte temperature (600-800 °C), mentre il terzo (300-600 °C) è associato a composti binari. L'analisi ha messo in luce come un aumento della presenza di Cu vada ad influire negativamente con la quantità totale di CO₂ desorbita.

3.1.1.2 Conclusioni

Per mezzo di test sperimentali di caratterizzazione effettuati su catalizzatori misti ottenuti con tecnica di co-precipitazione, è stato rilevato che i campioni sono dotati di una estesa area di interfaccia che permette un maggior contatto tra le fasi, cristalliti di piccola dimensione ben dispersi nella fase attiva e un ottimo effetto sinergico Cu-Ce che si traduce in una incoraggiante resa in metanolo per catalizzatore, come riportata in Tabella 3.3. La reazione di sintesi del metanolo è stata condotta in un reattore a letto fisso presente nella sede di Environment Park a Torino con le seguenti condizioni operative:

- Pressione di 25 bar;
- Temperatura tra i 200 e 300 °C.

Tabella 3.3 Resa in metanolo per catalizzatori calcinati tratti dati da [36].

Temperatura di reazione (°C)	Resa in metanolo per catalizzatore				
	200	225	250	275	300
Cu₄₀Ce₆₀-OX	0,14%	0,22%	0,31%	0,44%	0,59%
Cu₆₀Ce₄₀-OX	0,15%	0,27%	0,40%	0,57%	0,68%
Cu₈₀Ce₂₀-OX	0,21%	0,33%	0,47%	0,67%	0,82%

Il catalizzatore Cu₈₀Ce₂₀ è quello che ha mostrato performance più incoraggianti, mentre il campione Cu₄₀Ce₆₀ ha una bassa resa in metanolo a causa delle dimensioni maggiori dei cristalliti di Cu che portano ad un minor contatto con la ceria.

Associati a questi campioni rimane comunque il fenomeno di disattivazione della sinterizzazione che, ad alte temperature, porta ad una riduzione sostanziale della dispersione della fase attiva.

3.1.2 Catalizzatori a base In e Zr

-Preparazione del catalizzatore

Anche questo tipo di catalizzatore $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ è stato preparato mediante co-precipitazione di un gel-ossalato seguendo gli stessi passaggi per i catalizzatori a base Cu e Ce (Paragrafo 3.1.1). Attraverso questa metodologia di preparazione è stato possibile ottenere il catalizzatore:

- $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}\text{-OX}$: dove la composizione del catalizzatore è 60%at Zr e 40%at In.

Si è scelto di impiegare solo questo tipo di catalizzatore con specifiche percentuali atomiche (40-60) sia calcinato (freschi) che invecchiato, ossia prima e dopo le prove di durata e attività, in quanto i test di caratterizzazione hanno messo in luce le migliori proprietà e attività catalitica rispetto agli altri campioni a base In e Zr. Per un confronto ottimale, sono state riportate anche le caratteristiche di catalizzatori con diversa composizione.

3.1.2.1 Tecniche di caratterizzazione

I campioni sono stati testati con diverse tecniche di caratterizzazione per valutare i diversi aspetti fisico-chimico, proprietà direttamente correlate con la stabilità e l'attività catalitica del catalizzatore.

-Misure della superficie totale e porosimetria

Le proprietà dei pori e dell'area superficiale sono state valutate attraverso il fisisorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ in seguito a degassamento con flusso di azoto che ha permesso rimozione di contaminanti adsorbiti e umidità presente sulla superficie.

Una elevata area superficiale specifica (S_{BET}) è stata riscontrata sia per i catalizzatori calcinati che per quelli esausti. Inoltre, l'aumento del contenuto di zirconio si traduce in una maggiore stabilità in condizioni di reazione. Ciò mette in luce il ruolo della zirconia che è in grado di ridurre il fenomeno di sinterizzazione e di stabilizzare la struttura dei catalizzatori di ossidi binari sia in fase di preparazione che durante le prove catalitiche assicurando elevate prestazioni. L'aver già incontrato l'ambiente di reazione ha leggermente incrementato il volume totale dei pori (V_{P}) mentre non ha influenza sulle dimensioni medie dei pori per i catalizzatori invecchiati come mostrato in Tabella 3.4.

Tabella 3.4 Proprietà dei campioni In-Zr valutate con fisisorbimento di N_2 tratti dati da [21].

Catalizzatore	Calcinato			Invecchiato		
	S_{BET} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$)	V_{P} ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$)	d_{p} (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$)	V_{P} ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$)	d_{p} (nm)
$\text{In}_{80}\text{Zr}_{20}$	68,8	0,160	7,2	51,1	0,165	10,3
$\text{In}_{60}\text{Zr}_{40}$	63,8	0,122	6,0	59,9	0,124	6,2
$\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$	74,8	0,129	5,2	68,8	0,132	6

-Diffrazione dei raggi X (XRD)

Per la valutazione delle proprietà strutturali dei campioni calcinati e invecchiati è stata impiegata la tecnica di diffrazione dei raggi X. Il diffrattogramma del campione $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ mostra come la zirconia sia presente in una forma non cristallina. Si viene così a creare una soluzione solida $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ in cui vi è la completa incorporazione dell'indio all'interno della struttura amorfa del ZrO_2 . Né indio metallico né forme sub-stechiometriche di ZrO_x sono state rilevate nei campioni calcinati. Stessa assenza nei campioni invecchiati: i test catalitici non hanno

portato al fenomeno di sinterizzazione grazie alla stabilizzazione della struttura da parte della zirconia che mantiene comunque il suo carattere amorfo. Inoltre, dal punto di vista morfologico, $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato ha una struttura caratterizzata da fibre intrecciate su cui aggregati di piccole particelle sono disperse mentre il campione invecchiato mostra una struttura fibrosa con cristalli di In_2O_3 . La morfologia subirà uno stravolgimento totale sottoposta alle condizioni di reazione.

-Analisi CO_2 -TPD

L'affinità tra l'anidride carbonica e la superficie dei catalizzatori invecchiati è stata investigata attraverso misurazioni CO_2 -TPD. Vale comunque la pena di sottolineare che il desorbimento maggiore del gas si verifica tra i $400\text{ }^\circ\text{C}$ e i $600\text{ }^\circ\text{C}$, ma ad alte temperature ($T > 700\text{ }^\circ\text{C}$), invece, il quantitativo di CO_2 desorbita ($\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cat}}$) si decuplica al crescere del contenuto di ZrO_2 nel catalizzatore e diminuisce all'aumentare del contenuto di indio.

Dal punto di vista dell'adsorbimento, l'aggiunta di Zr va ad ampliare questo fenomeno rispetto al semplice catalizzatore a base indio raggiungendo un massimo di $6,6\text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cat}}$ per il campione $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$.

-Spettroscopia fotoelettronica a raggi X

Questa tecnologia, che si basa sull'irradiamento della superficie del catalizzatore con fotoni monocromatici di raggi X al fine di ricavare informazioni relative a pochi layer atomi superficiali, è stata impiegata per la rilevazione della concentrazione dei difetti di ossigeno per i campioni invecchiati. Come mostrato in Tabella 3.5, la presenza di questi difetti è relativa non solo all'ossido di indio, ma anche quello di zirconio. Infatti, al crescere della presenza della zirconia, la sua caratteristica di promotore elettronico induce un sostanziale incremento dei difetti strutturali di ossigeno.

Tabella 3.5 Risultati delle analisi XPS sui campioni invecchiati tratti dati da [21] con modifiche.

Campioni	In/(In+Zr)	Zr⁴⁺/Zr	O_{difetto}/O
	at%	at%	-
$\text{In}_{80}\text{Zr}_{20}$	80,0	15,7	12,6
$\text{In}_{60}\text{Zr}_{40}$	70,2	30,4	17,5
$\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$	44,0	21,6	21,1

Si osserva un leggero scostamento tra la composizione elementare nominale e quella effettiva; ciò è imputabile al grado di idratazione del precursore metallico dello zirconio, probabilmente era maggiore rispetto a quello assunto.

3.1.2.2 Conclusione

In conclusione, al fine di ampliare le condizioni operative per la reazione di sintesi del metanolo è stato evidenziato come l'aggiunta di ZrO_2 possa essere una efficace soluzione, come evidenziato dallo studio in letteratura e dallo studio di caratterizzazione. In particolare, maggiore è la presenza di zirconio, più incoraggianti sono le proprietà catalitiche del catalizzatore; il campione $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ è risultato essere quello più promettente. Come già precedentemente illustrato, le performance catalitiche dei catalizzatori a base Indio sono

fortemente dipendenti dalla presenza di vacanze di ossigeno. La presenza di zirconia va quindi a potenziare la formazione di questi difetti superficiali; il catalizzatore preso in esame è quindi capace di raggiungere una produttività specifica di metanolo di $168 \text{ mg}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ mentre la selettività a metanolo passa dal 81,2% a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ al 28,3% a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. È bene però menzionare che il carattere acido superficiale della ZrO_2 può andare ad influire negativamente promuovendo la disidratazione del metanolo ad etere dimetilico; l'attività sperimentale ha mostrato per il campione una resa di DME del 0,026%.

Dal punto di vista della disattivazione che può verificarsi durante l'idrogenazione della CO_2 , nonostante una importante riduzione della superficie specifica all'inizio della reazione causa condizioni di reazione che portano ad un ritiro e riassetto della struttura, i catalizzatori a base In e Zr mostrano prestazioni costanti raggiunti i $275 \text{ }^\circ\text{C}$ con una bassa costante di disattivazione. Inoltre, non sembrano essere particolarmente influenzato da altri fenomeni, come la deposizione di specie carbonatate né la formazione di indio metallico.

3.2 Strumentazione

3.2.1 FT-IR- Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier

Le analisi FT-IR sono state effettuate attraverso lo spettrometro Invenio S, fornito dalla Bruker, dotato di un detector IR MCT (Mercurio-Cadmio-Tellururo) ad azoto liquido e con una risoluzione di 2 cm^{-1} (Figura 3.1)



Figura 3.1 Invenio S, FT-IR spettrometro.

Questo tipo di strumento basa la sua analisi sulla spettroscopia ad infrarossi a trasformata di Fourier (FT-IR); essa è un metodo di analisi impiegato in molti settori, come l'ambito accademico di laboratorio, utile per misurare lo spettro di assorbimento di una particolare sostanza soggetta a radiazioni nel capo dell'infrarosso al fine di comprendere meglio i meccanismi e la struttura molecolare dei materiali protagonisti di reazioni chimiche e di cicli catalitici. La luce infrarossa, zona dello spettro elettromagnetico con frequenza inferiore a quella della luce visibile, ma maggiore di quella delle onde radio, ha una lunghezza d'onda tra i 700 nm e 10 cm^{-1} (composto da IR vicino, medio e lontano).

La tecnica di caratterizzazione dei catalizzatori si basa sulla identificazione delle strutture

molecolari delle specie presenti sulla superficie di un catalizzatore. La tecnica IR, infatti, è una spettroscopia di tipo vibrazionale che si basa sull'emissione di un fascio di luce infrarossa: le molecole, adsorbite sulla superficie, assorbono in maniera selettiva le radiazioni con una specifica lunghezza d'onda. Ciò comporta un cambiamento del livello di energia vibrazione delle molecole con un passaggio dallo stato fondamentale a quello eccitato. Esistono diversi modi fondamentali risultanti dalle vibrazioni molecolari:

- Vibrazioni di stretching o stiramento che sono associati ad un movimento ritmico lungo l'asse del legame;
- Vibrazioni di bending o piegamento che sono dovuti alla variazione dell'angolo di legame.

Queste deformazioni possono essere simmetrica nel piano o asimmetrica nel piano (*scissoring* o *rocking*) oppure simmetriche o asimmetriche fuori dal piano (*twisting* o *wagging*) [37]. L'intensità di queste vibrazioni è rappresentata in relazione con la lunghezza d'onda (con un range, per questa tesi, tra i 4000 e i 650 cm^{-1}) della radiazione emessa producendo uno spettro FT-IR; picchi e bande risultanti saranno in corrispondenza degli specifici gruppi funzionali caratteristici delle molecole adsorbite sulla superficie del campione. Questa analisi porta con sé diversi vantaggi: non è distruttiva né invasiva, avviene in tempo reale, ha un rapporto segnale/rumore migliore rispetto alla classica spettroscopia infrarossa ed utilizza come processo matematico la trasformata di Fourier per convertire i dati nello spettro finale e non impiega quindi derivazioni.

Uno spettrometro è costituito da una sorgente IR policromatica che emette la radiazione, degli specchi per far collimare i fasci luminosi, un interferometro, la cella che contiene il campione e il rilevatore di segnale collegato ad un computer. Nello FT-IR la principale configurazione dell'interferometro è quella di Michelson; esso permette di convertire lo spettro emesso dalla sorgente in un interferogramma andando a misurare l'assorbimento in relazione con il tempo. Il rilevatore, invece, è in grado di convertire la radiazione IR in un segnale elettrico, che poi verrà inviato all'elaboratore. Il ruolo del computer è quello di convertire l'interferogramma in uno spettro attraverso la trasformata di Fourier; essa è un operatore che raccoglie il segnale in uscita che varia ed è in funzione del tempo e lo definisce in funzione del numero d'onda rendendolo più facile da analizzare.

Per effettuare l'analisi, il campione di catalizzatore in polvere è stato compattato per ottenere una pastiglia, infilata all'interno di una cella dotata di finestre di KBr, materiale completamente trasparente alla radiazione infrarossa. L'ambiente contenente il materiale è stato riempito con i reagenti protagonisti della riduzione catalitica della CO_2 , sotto forma di gas o miscele, che tenderanno così a diffondersi sulla superficie del catalizzatore adsorbendosi. Successivamente, il catalizzatore potrà esser sottoposto a condizioni operative differenti per ricreare le condizioni di reazione ricercate e bombardato con radiazioni infrarosse a frequenze diverse. Ciò renderà possibile lo studio delle dinamiche di adsorbimento e desorbimento [38].

3.2.1.1 Colonna generatrice di gas

Al fine di mantenere all'interno dello spettrometro un ambiente privo di contaminanti organici e dell'umidità dell'aria, un flusso d'aria costante è fornita attraverso il generatore di gas di *Peak Scientific* [39]. Questo tipo di apparecchiatura è impiegato in quanto è in grado in particolare di rimuovere la CO_2 in modo tale che la composizione dell'aria non vada ad influire sullo spettro finale del campione.

3.2.2 Cella in Statico

Come è possibile osservare in Figura 3.2, la cella “*in statico*” è fatta in vetro con all'estremità inferiore delle finestre in KBr. La pastiglia di catalizzatore è pinzata all'interno di una bustina in oro forata; in corrispondenza delle finestre viene fatta scivolare la bustina al fine di analizzare con lo FT-IR il campione.



Figura 3.2 Immagine della cella “*in statico*” con campione.

La cella viene utilizzata in combinazione ad una *vacuum line*; questa struttura è un insieme di tubicini in vetro con rubinetti in teflon, alle cui uscite si collega la cella, ed è composta da due linee separate chiamate linea di pretrattamento e linea di analisi. Entrambe le linee sono collegate ad una coppia di pompe: la turbopompa, che permette di portare la linea corrispondente ad un vuoto spinto ($\approx 5.0 \cdot 10^{-4}$ mbar), e la pompa a membrana (≈ 2 mbar). Inoltre, ogni linea è dotata di due tubicini in uscita che, collegandoli a dei palloncini, permettono di effettuare invii di gas alle pressioni desiderate grazie ai rubinetti e ad un monitor allacciato ai rilevatori di pressione.

La linea di pretrattamento viene impiegata per pretrattare il catalizzatore attraverso la presenza di un forno, che può raggiungere fino a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa di $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, in cui viene inserita la cella.

La linea di analisi, invece, ha in uscita un tubicino che può essere collegato con la cella inserita nello strumento di spettroscopia, come mostrato in Figura 3.3. In questo modo è possibile analizzare come cambia lo spettro del catalizzatore all'aumentare della pressione dei gas inviati.



Figura 3.3 Immagine della *vacuum line* con, in primo piano, la linea di analisi collegata con la cella.

I principali problemi associati all'analisi "in statico" derivano dall'incapacità di monitorare la fase di pretrattamento; essendo il forno fisso e collegato alla *vacuum line* non è stato possibile osservare i cambiamenti superficiali che avvenivano sul catalizzatore durante i processi di riscaldamento e di raffreddamento. Inoltre, l'intera analisi con gli invii dei gas è stata effettuata solo in funzione della pressione e non della temperatura; oltre al problema della locazione del forno, le finestre di KBr, necessarie in quanto trasparenti alle radiazioni IR, sono tenute insieme da una colla epossidica che, sottoposta a temperature al di sopra dei 50 °C, fonderebbe rendendo inutilizzabile la cella "in statico".

Per l'invio del monossido di carbonio, è stata impiegata un'altra tipologia di cella in statico: la cella a freddo (Figura 3.4). Questa cella è dotata di una trappola in rame all'interno, in cui viene bloccata la bustina d'oro contenente la pastiglia. Inoltre, è dotata di un doppio spessore: questa caratteristica è fondamentale in quando viene versato l'azoto liquido al fine di raffreddare la cella senza esporre la pastiglia al gas inerte.



Figura 3.4. Cella a freddo.

Anche questa cella può essere collegata alla *vacuum line* per portare il campione in condizioni di sottovuoto, ma, per raffreddare sia cella che campione, la fase di raffreddamento viene condotta con la pastiglia in un ambiente ricco di elio. In questo modo sia l'elio che il rame si combinano per incrementare la conducibilità termica allontanando il calore della pastiglia. Questo tipo di cella è stata utilizzata unicamente per l'invio di CO in quando diversi studi in letteratura hanno evidenziato che un abbassamento della temperatura favorisce l'adsorbimento delle molecole su siti attivi. È stato impiegato l'azoto avendo una temperatura di fusione di -196 °C.

3.2.3 Cella in Operando

Nella Figura 3.5 è stato riportato uno schema per la cella impiegata durante le prove.

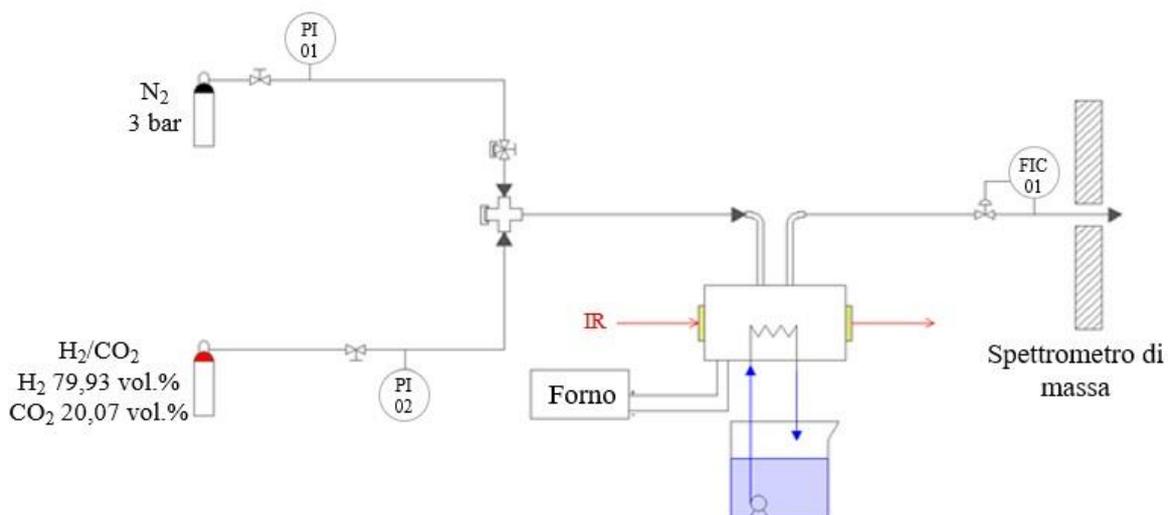


Figura 3.5 Schema sperimentale per la cella "in operando".

Questa cella, fornita dalla Kaplan Scientific con il nominativo di *High Temperature High pressure Cell* (HTHP), è in grado di operare fino a 600 °C e in range di pressione che va dal sottovuoto fino a ~70 bar. Il corpo della camera della cella è costituito da due finestre di seleniuro di zinco da 13 mm di diametro che consentono la trasmissione della luce radiante IR verso e attraverso il campione contenuto nel gruppo di montaggio. La cella (Figura 3.6) è collegata ad un forno riscaldante su cui è possibile impostare la temperatura e di controllare la rampa di temperatura sia di riscaldamento che di raffreddamento; la cella ha comunque può operare fino a 700-800 °C. Inoltre, è presente un sistema di raffreddamento ad acqua composto da piastre nel corpo della cella e questo dispositivo di sicurezza è necessario per evitare un eccessivo riscaldamento durante il funzionamento [40].



Figura 3.6 Immagine della cella "in operando" impiegata per le analisi FT-IR.

L'alimentazione della cella è stata fatta attraverso dei collegamenti con due bombole: la prima di azoto puro e la seconda contenente una miscela di CO₂ e H₂ con rapporto H₂/CO₂=4. L'azoto è stato impiegato unicamente per il pretrattamento e la pulizia delle linee al termine della reazione. La miscela, invece, è stata utilizzata per la fase di analisi.

La presenza di riduttori collegati alle bombole garantisce di impostare le pressioni desiderate per gli invii; si decide, invece, la portata in uscita dalla cella con un rotometro posto sulla linea di uscita (FIC-01). Il controllo, sia di pressione che di portata, è tutto manuale e non automatico.

Il gas scelto, quindi, entrerà nella camera della cella, lambirà in maniera tangenziale il catalizzatore ed uscirà dalla testa della cella. Inizialmente lo scarico era rivolto semplicemente verso l'esterno, successivamente è stato collegato ad uno spettrometro di massa al fine di rilevare la percentuale della corrente di gas in uscita.

L'utilizzo della cella "*in operando*" ha portato un grande vantaggio al seguente lavoro di Tesi; essa ha permesso di acquisire informazioni migliori circa i meccanismi delle reazioni chimiche monitorando in tempo reale il loro avanzamento e come si evolvono i reagenti, gli intermedi e i prodotti sui siti attivi dei catalizzatori. Inoltre, la presenza di un forno riscaldante direttamente collegato alla cella ha permesso di effettuare l'analisi in funzione della temperatura e non in più della pressione, come avvenuto nella cella "*in statico*". Sono state possibili ricreare parzialmente le condizioni di reazioni per l'idrogenazione della CO₂ svolte con il reattore a letto fisso presente nello stabilimento di Environment Park [38].

3.2.4 Spettrometro di massa

Questo strumento è stato combinato con l'utilizzo della cella "*in operando*" al fine di analizzare la composizione percentuale dei gas in uscita. L'*Hyden Analytical QGA* è un analizzatore di gas in grado di lavorare attraverso un monitoraggio continuo e che riesce a riconoscere le specie chimiche andando a ionizzare le molecole di campione grazie all'applicazione di un campo elettrico e di uno magnetico. Esse, essendo altamente instabili, si scinderanno in ioni più leggeri. Poiché le molecole si frammentano in modo univoco in determinate condizioni, il dispositivo sarà in grado di separare e di rilevare le molecole presenti in funzione del loro rapporto massa/carica.

La calibrazione dello strumento, chiamato anche con il nome massa, è stata effettuata con un flusso di H₂ e CO₂ per rendere corretti i segnali dello strumento. Per quanto riguarda la CO, il CH₃OH e l'H₂O non è stata effettuata la calibrazione in quanto non erano disponibili bombole contenenti le miscele; ciò non ha influito sull'analisi in quanto è di primario interesse sapere della loro presenza, non della loro quantità.

3.3 Metodologia

L'analisi di questa tesi per i catalizzatori è stata suddivisa in due fasi:

- Il primo stadio ha riguardato una analisi di tipo statico il cui obiettivo era l'indagine sulle interazioni tra i siti attivi del catalizzatore e le molecole sonda. Questa prima fase ha permesso di individuare tra le due tipologie di catalizzatori (quella a base In e Zr e quella a base Cu e Ce) quale avesse maggior affinità con i reagenti e i prodotti della reazione in esame.
- La seconda analisi è "*in operando*" ed è stata condotta unicamente sul catalizzatore migliore. Essa è suddivisa in diverse operazioni al fine di ricreare le condizioni operative impiegate nel reattore a letto fisso di Environment Park per l'idrogenazione dell'anidride carbonica in metanolo (P=25 bar, T=200-300 °C [36]).

Entrambi le fasi hanno come parte iniziale la preparazione di una pastiglia. Attraverso l'utilizzo di un mortaio d'agata la polvere di catalizzatore è stata macinata al fine di ottenere una granulometria fine. Successivamente, dopo aver creato una miscela (~10-30 mg per la cella "*in statico*", ~20-40 mg per la cella "*in operando*") con il KBr, il campione è stato ridotto in un

disco attraverso una pressa idraulica a funzionamento manuale.

La densità della pastiglia è sempre stata mantenuta al di sotto dei 50 mg/cm²; in questo modo il disco di catalizzatore risulta essere sottile e il poco materiale presenta non andrà ad assorbire totalmente la radiazione infrarossa creando saturazioni del segnale.

-Diluizione: ruolo del KBr

Il catalizzatore è mischiato con KBr con diversi rapporti di massa al fine di ottenere una polvere omogenea. Il bromuro di potassio, infatti, è un sale cristallino che viene molto impiegato nella spettroscopia IR in quanto presenta una trasmittanza del 100% nel range del numero d'onda (4000-400 cm⁻¹). Pertanto, non vi è assorbimento in questo intervallo. Per risolvere il problema dell'eccessiva assorbanza del campione, è necessaria quindi la diluizione con questo sale incolore. È importante però prestare attenzione alle condizioni di conservazione del KBr in quanto è molto affine con l'acqua e tende ad adsorbirla facilmente sulla superficie con conseguente corrosione [41].

3.3.1 Analisi in statico

Uno schema dell'analisi "in statico" è riportato in Figura 3.7.

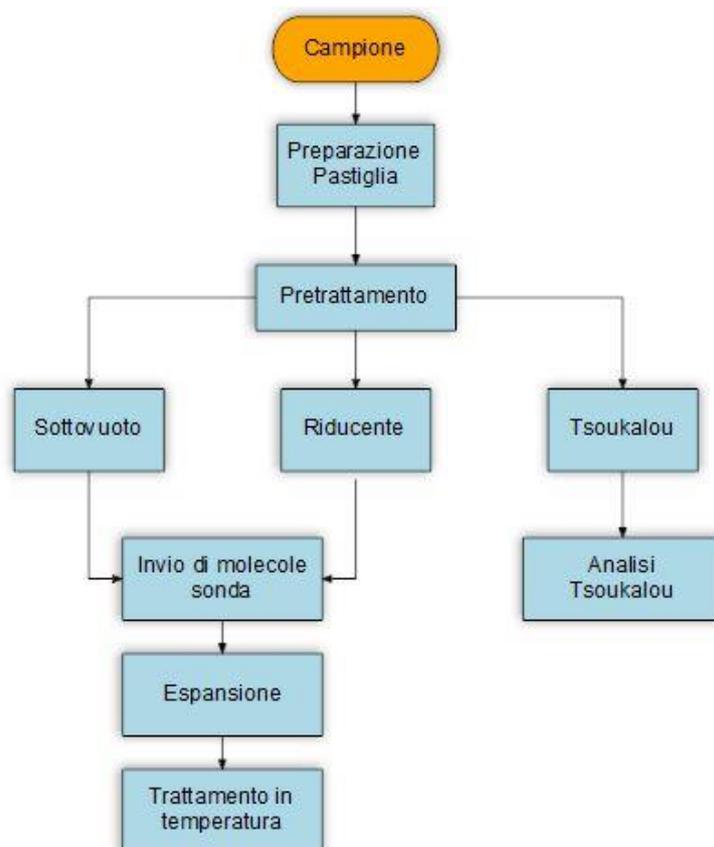


Figura 3.7 Schema rappresentativo dell'analisi "in statico".

L'analisi "in statico" svolta in questa tesi sperimentale si può suddividere in due momenti: il primo prevede il pretrattamento, durante il quale avviene un riscaldamento diretto del

catalizzatore per indurre il desorbimento superficiale, e la fase di analisi, in cui gas sono inviati al catalizzatore al fine di studiarne la diffusione e l'adsorbimento sui siti attivi del campione. Verranno quindi descritte tutte le diverse tecniche impiegate per la cella "in statico" con i relativi obiettivi preposti.

3.3.1.1 *Pretrattamento*

La prima vera fase del processo di analisi spettroscopica risulta essere il pretrattamento in temperatura, fondamentale in quanto è uno dei fattori chiave per aumentarne l'attività, migliorarne la selettività per classi di sostanze mirate e per allungare la vita del catalizzatore incrementando il numero di siti attivi liberi. Questo stadio andrà quindi ad influenzare tutti i passaggi successivi dell'esperienza di laboratorio.

3.3.1.2 *Pretrattamento sottovuoto*

Il trattamento termico è stato eseguito mantenendo il campione sottovuoto e incrementando progressivamente la temperatura con una rampa di 5 °C/min fino alla massima temperatura prescelta. Successivamente, il catalizzatore è stato mantenuto in isoterma per 1-2 ore e raffreddato degassando. Allo scopo di conoscere la temperatura massima ottimale, sono state scelte diverse temperature di pretrattamento: 300 °C e 500 °C.

3.3.1.3 *Pretrattamento riducente*

Questa seconda procedura si differenzia dalla precedente per alcuni parametri:

- È stata impostata una temperatura massima di pretrattamento pari a 350 °C;
- Successivamente alla fase isoterma di 1 ora, è stata saturata la cella mediante un flusso di H₂ puro alla pressione di 60 mbar lasciando il campione in temperatura per un'altra ora.

Il pretrattamento riducente è stato adottato unicamente per il campione Cu₈₀Ce₂₀ calcinato.

3.3.1.4 *Pretrattamento Tsoukalou*

A. Tsoukslou et al. 2022 [42] hanno testato l'attività catalitica di catalizzatori a base indio (In₂O₃) supportati da zirconia per l'idrogenazione della CO₂. Visti i risultati conseguiti, è stato deciso di riprodurre la procedura con il catalizzatore In₄₀Zr₆₀ calcinato. Nel dettaglio il campione è stato sottoposto ai seguenti trattamenti:

1. Un degassaggio iniziale sottovuoto per mezz'ora;
2. Riscaldamento della cella a 400 °C (5 °C/min) e mantenimento in temperatura per 2 ore;
3. Trattamento ciclico in atmosfera riducente con invio di 140 mbar di H₂ a 400 °C per 30 minuti e successivo degassaggio. Questa fase è stata ripetuta per tre volte;
4. Degassaggio post-riduzione a 400 °C per un'ora;
5. Ossidazione del campione con invio di O₂ puro a 140 mbar a 400 °C per 15 minuti;
6. Degassaggio finale e raffreddamento.

La durata complessiva del pretrattamento è stata di 10 ore.

3.3.1.5 *Analisi Tsoukalou*

A. Tsoukslou et al. 2022 [42] ha impostato una analisi che può essere divisa in tre passaggi:

1. Invio di H₂ a 70 mbar a temperatura ambiente. Il campione è stato lasciato in ambiente ricco di idrogeno per 15 ore;
2. Degassaggio;
3. Invio di un flusso di CO₂ fino a 20 mbar.

3.3.1.6 Invio di molecole sonda

Questa operazione è stata effettuata unicamente a seguito di un pretrattamento (sottovuoto o riducente) in quanto è necessario avere a disposizione la maggior superficie catalitica possibile per garantire un efficiente scambio di materia.

In questa fase, molecole sonda sono state inviate sul campione a partire dal sottovuoto sino ad una pressione massima variabile in base alla prova dopo aver collegato la cella “*in statico*” alla *vacuum line*. I gas impiegati sono contenuti all’interno di dei palloncini, sono puri e corrispondono ai reagenti e ai prodotti della reazione principali e parassite prese in esame in questa tesi fino a 20 mbar:

- Anidride carbonica;
- Acqua;
- Metanolo;
- CO (cella a freddo).

Successivamente, per valutare la natura del fenomeno di adsorbimento, è stata effettuato una espansione dell’ambiente della cella fino a portare nuovamente il campione sottovuoto. Si è cercato di mantenere le stesse pressioni dell’invio. Tale tipo di operazione è legata unicamente all’individuare la natura delle interazioni avvenute durante la fase precedente.

3.3.2 Analisi in operando

L’analisi “*in operando*” è stata riportata sotto forma di schema nella Figura 3.8

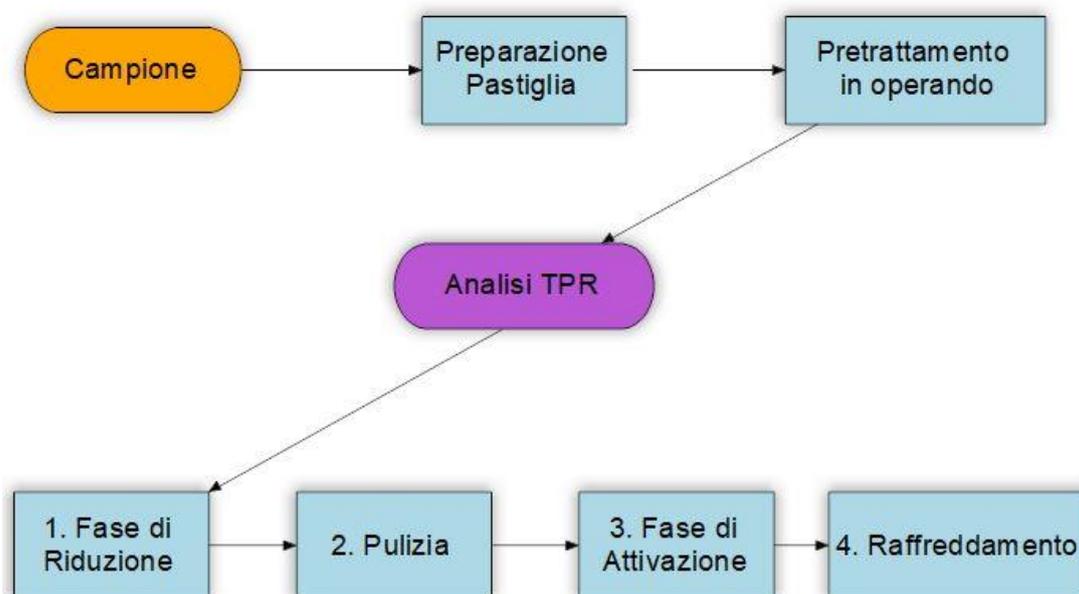


Figura 3.8 Schema rappresentativo dell’analisi “*in operando*”.

Come è evidenziato dalla Figura 3.8, l’analisi “*in operando*” svolta in questa tesi sperimentale si può suddividere in due momenti: il primo prevede il pretrattamento, durante il quale avviene un riscaldamento diretto del catalizzatore per indurre il desorbimento superficiale effettuato con invio di N₂, e la fase di analisi. Questa seconda fase è condotta in temperatura durante la quale miscele sono inviate al catalizzatore ed è stato valutato l’andamento e il meccanismo della

reazione rilevando eventuali prodotti di reazione. Verranno quindi descritte tutte le diverse tecniche impiegate per la cella “*in operando*” con i relativi obiettivi preposti.

3.3.2.1 *Pretrattamento in operando*

Dopo una iniziale pulizia della cella con corrente di azoto (60 NmL/min a 3 bar) per 5 min, il catalizzatore è stato soggetto ad un riscaldamento (10 °C/min) mantenendo costante il flusso di N₂ in ingresso (60 NmL/min a 3 bar) fino al raggiungimento della massima temperatura di 350 °C. Nella successiva fase isoterma è stato constatato che, trascorsi 20 min, lo spettro del campione non mostrava più variazioni significativa. Si è proceduto quindi al raffreddamento (-20 °C/min) in ambiente ricco di azoto fino a 50 °C.

3.3.2.2 *Analisi TPR*

L’analisi TPR si snoda in tre passaggi concatenati:

1. Fase di riduzione: si effettua un riscaldamento fino a 350 °C con rampa di 2-5 °C/min inviando una portata di 15 NmL/min di una miscela di H₂+CO₂ (in rapporto 4:1) a 5 bar. Questa operazione ha lo scopo di ridurre l’ossido di rame in rame metallico;
2. Pulizia con raffreddamento della cella fino ad una certa temperatura attraverso l’invio di una corrente di N₂ (60 NmL/min e 3 bar);
3. Fase di attivazione: aumento della temperatura della cella fino a 350 °C (2-5 °C/min) con invio di corrente di H₂+CO₂ con le stesse condizioni della fase di riduzione;
4. Raffreddamento (-10 °C/min).

La miscela di scarico in uscita dalla cella è stata inviata allo spettrometro di massa al fine di valutarne la composizione per tutta la durata dell’analisi.

3.3.2.3 *Correzione di portata*

Nel paragrafo precedente per la cella “*in operando*” sono state indicate specifiche portate di miscele reagenti. La portata di N₂ di 15 NmL/min ($\dot{V}_{progetto}$) è stata impiegata come riferimento in quanto il rotometro è tarato su azoto e non su idrogeno e biossido di carbonio. Per questo è stato necessario stimare quale sia la portata reale [43].

La portata volumetrica viene corretta con un fattore legato alle densità:

$$F_V = \sqrt{\frac{\rho_{progetto}}{\rho_{reale}}} = \sqrt{\frac{PM_{progetto}}{PM_{reale}}}$$

La miscela e l’azoto sono considerati come gas ideali in modo tale che il rapporto tra le loro densità possa essere considerato come un rapporto tra i pesi molecolari. Pressione e temperatura sono considerati costanti.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow P \cdot V = \frac{m}{PM} \cdot RT \rightarrow \rho = \frac{P \cdot PM}{R \cdot T}$$

$$F_V = \sqrt{\frac{PM_{N_2}}{0,80 \cdot PM_{H_2} + 0,20 \cdot PM_{CO_2}}} = \sqrt{\frac{28,0134}{0,80 \cdot 2,01568 + 0,20 \cdot 44,009}} = 1,640$$

La portata volumetrica reale che viene impiegata deve quindi tenere conto del parametro F_v in quanto il fluido meno denso avrà bisogno di una portata volumetrica maggiore per sollevare il galleggiante del rotametro alla stessa altezza.

$$\dot{V}_{reale} = F_v \cdot \dot{V}_{progetto}$$

4 Risultati e discussione

4.1 Risultati cella in statico

Per chiarezza d'analisi, viene riportato, in Figura 4.1 Spettro cella "in statico"., **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** lo spettro della cella "in statico". Essa, avendo le finestre di KBr, può presentare sostanze adsorbite sulla superficie dovute all'affinità tra acqua e bromuro di potassio. Si terranno quindi in considerazione i disturbi derivanti dalla cella.

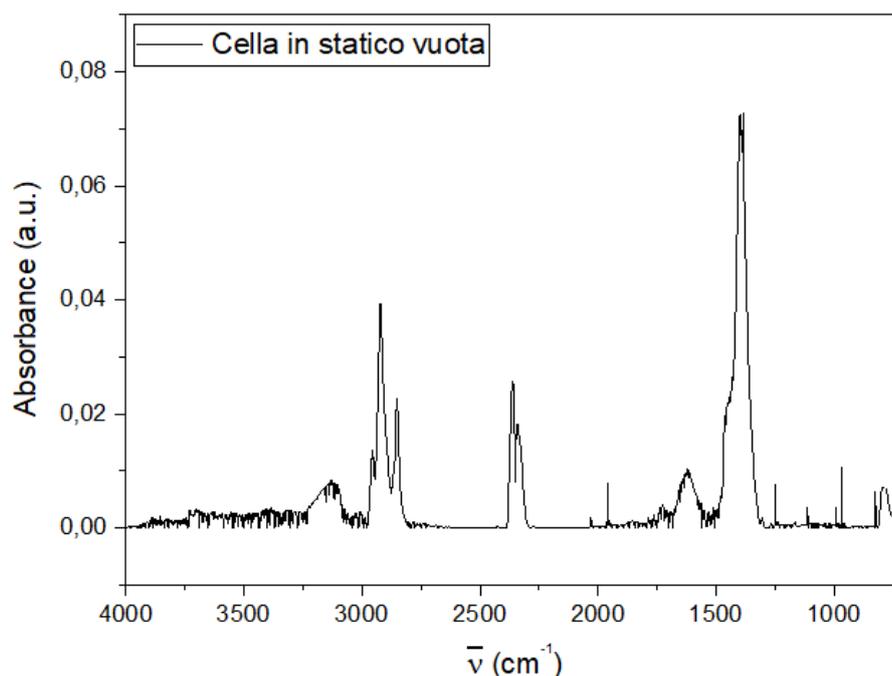


Figura 4.1 Spettro cella "in statico".

4.1.1 $In_{40}Zr_{60}$ calcinato

Questo campione, la cui polvere ha un colore biancastro, dopo essere stato ridotto in pastiglia (Figura 4.2) è stato sottoposto unicamente ad una analisi "in statico". Si riporta uno studio dell'analisi applicata a questo catalizzatore al fine di valutare i parametri e la strada migliori attraverso l'analisi degli spettri IR: la posizione delle bande e in numero dei picchi di assorbimento dipende dalla struttura cristallina, dalla composizione chimica e anche dalla morfologia del campione preso in esame [44].



Figura 4.2 Pastiglia $In_{40}Zr_{60}$ calcinato e diluito con KBr.

4.1.1.1 Diluizione

L'utilizzo di una miscela non diluita con un carrier per il campionamento dell'analisi IR ha portato ad uno spettro disturbato, come mostrato in Figura 4.3.

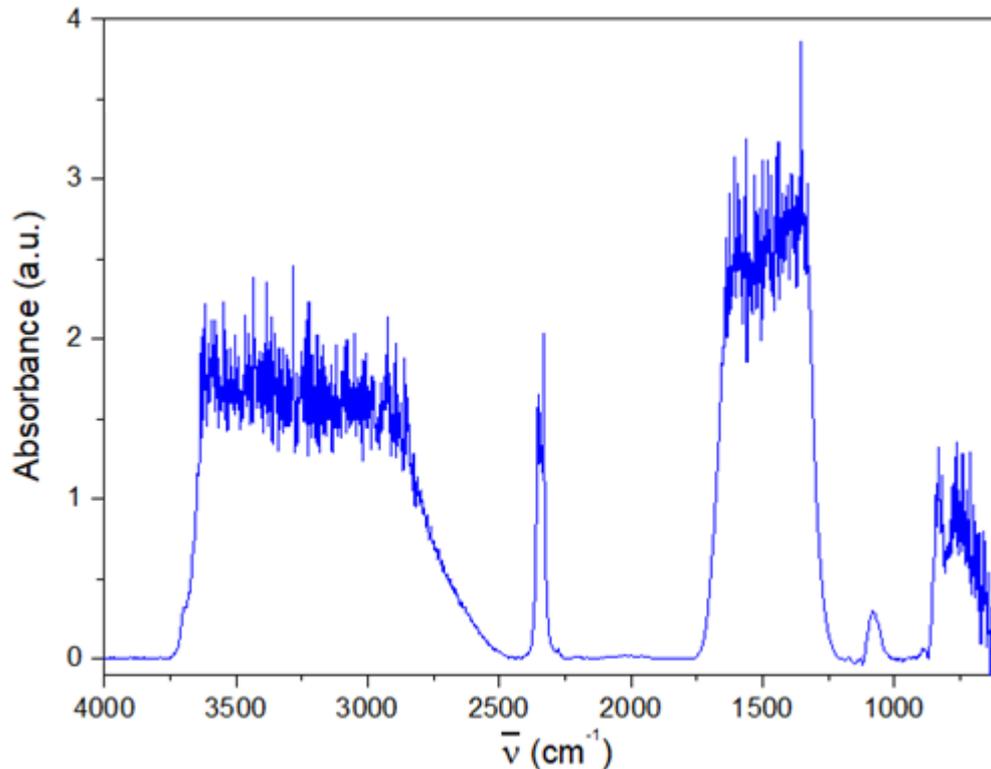


Figura 4.3. Spettro del campione $In_{40}Zr_{60}$ calcinato senza diluizione.

Lo spettro risultante, condotto a temperatura ambiente, in condizioni di laboratorio e con l'umidità del materiale, mostra tre bande di assorbimento saturate:

- tra 4000 e 3200 cm^{-1} associato alla vibrazione di stiramento del legame O-H, principalmente relativo all'acqua, e tra 3310 e 2800 cm^{-1} legato alle vibrazioni dello stiramento del legame C-H. Il catalizzatore, che una volta rimosso dal reattore è posto in un porta-campione, è stato esposto all'umidità dell'aria che si è adsorbita sui siti attivi disponibili [45]. Questa zona è quindi caratteristica dell'acqua;
- tra 2500 e 2000 cm^{-1} è causata dall'adsorbimento superficiale di specie i cui legami $X=Y$, $X=Y=Z$ (dove X, Y e Z rappresentano gli atomi C, N, O e S) subiscono deformazioni di stretching. Questo alone potrebbe essere dovuto all'adsorbimento superficiale di CO_2 presente in atmosfera essendo il campione rimasto esposto all'aria ed eventualmente a contaminanti organici (come etanolo, impiegato per la pulizia della strumentazione) dovuti alla conservazione e alla preparazione del campione [45].
- tra 1800 e 1200 cm^{-1} la banda è causata principalmente da vibrazioni di stiramento dei legami C=O e C=C e da quelle di piegamento dei legami O-H e H-C-H. Questa è la regione in cui si identificano le specie carbonatate [45].

Il problema di saturazione potrebbe portare a limitazione nelle analisi successive nel caso in cui il pretrattamento non fosse sufficiente per la pulizia dello spettro tramite desorbimento delle specie presenti sui siti attivi del catalizzatore. Al fine di ridurre la saturazione del segnale, si è deciso, oltre a ridurre lo spessore della pastiglia, di diluire la polvere del catalizzatore utilizzando come carrier il KBr (Figura 4.4).

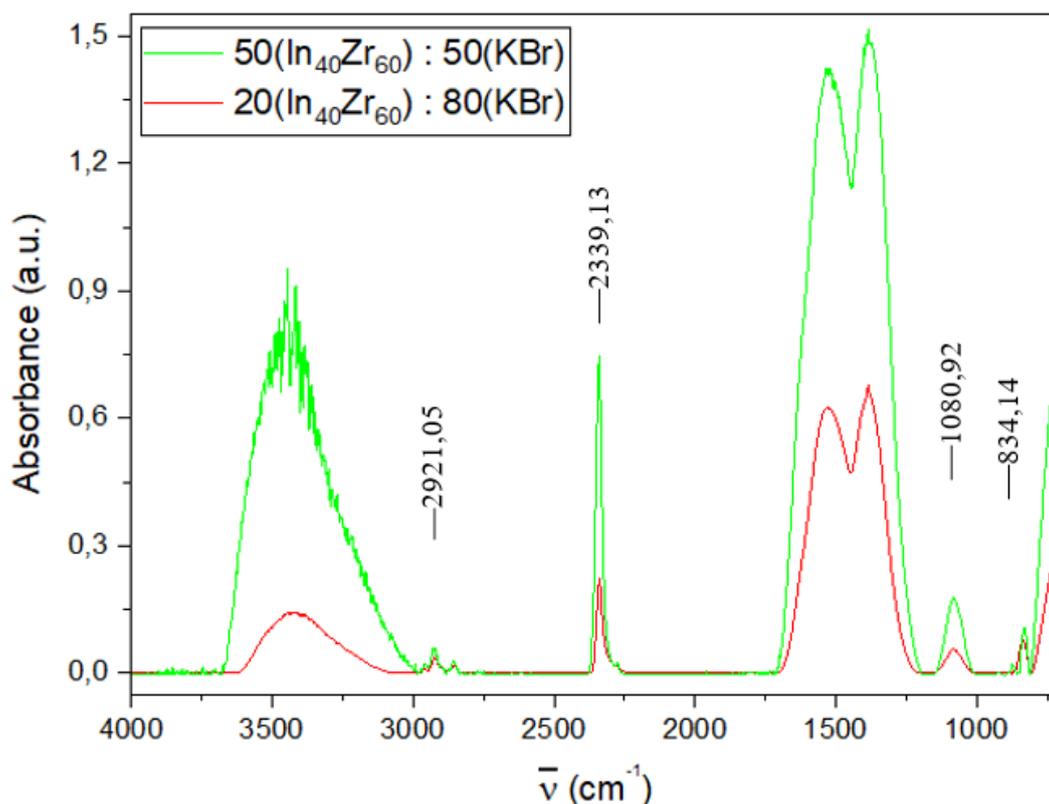


Figura 4.4 Spettri a confronto del catalizzatore $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato fresco con diversa diluizione.

Dalla Figura 4.4 si può notare che la diluizione più ottimale risulta essere quella 20 (cat.) : 80 (KBr) in quanto principalmente la banda relativa al legame O-H continua ad essere molto disturbata con una percentuale minore di bromuro di potassio. Si nota che, oltre alle bande precedentemente descritte, vi è la presenza di alcuni picchi isolati:

- Si osserva una forma molto caratteristica con tre piccoli picchi nel range di $2921,05 \text{ cm}^{-1}$. *M. Jothibas et al*, 2015 [46] ha legato questo comportamento alla vibrazione di stretching del legame C-H, ma è anche probabilmente attribuibile alle finestre sporche della cella “*in statico*” (Figura 4.1) essendo un alone con tre picchi;
- Il picco a $2339,13 \text{ cm}^{-1}$ può essere attribuito all’assorbimento da parte dell’anidride carbonica [46];
- Il picco a $1080,92 \text{ cm}^{-1}$ è attribuito a specie contenenti un gruppo metossile adsorbite sul supporto ($\text{CH}_3\text{O-Zn}$) [47] e allo ione carbonato (CO_3^{2-}) [48];
- il picco a $834,14 \text{ cm}^{-1}$ è dovuto dal legame In-O [44].

Inoltre, oltre alla lunghezza d’onda di 650 cm^{-1} , lo spettro risulta essere molto disturbato, nonostante la diluizione; si è quindi scelto di ignorare la porzione con lunghezza d’onda minore a questo valore.

4.1.1.2 Temperatura di pretrattamento

L’obiettivo chiave del pretrattamento è incrementare le prestazioni catalitiche della pastiglia del catalizzatore $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato e diluito con 80%wt di KBr aumentando la disponibilità di siti attivi e inducendo il desorbimento, come evidenziato in Figura 4.5.

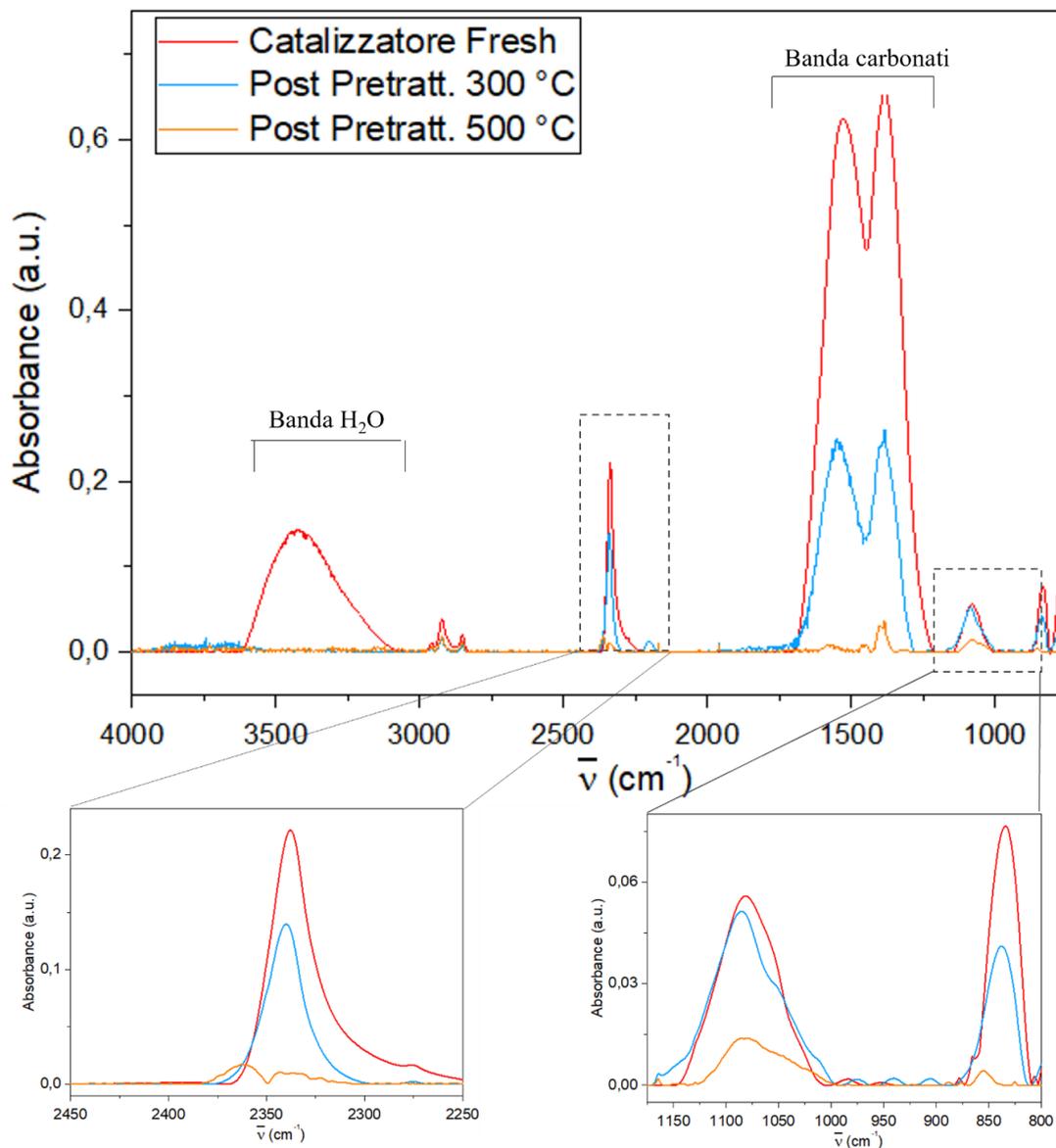


Figura 4.5 Spettri di $In_{40}Zr_{60}$ calcinato prima e dopo il pretrattamento con dettagli su due regioni dello spettro.

In generale, dalla Figura 4.5, si può sottolineare come l'acqua, con entrambi i trattamenti termici, sia stata facilmente e totalmente rimossa. Opposto invece è il comportamento della CO_2 adsorbita e dei carbonati che hanno una tendenza al desorbimento minore. Infatti, essendo le interazioni con i siti attivi più forti, il pretrattamento a 300 °C non risulta essere sufficiente. In conclusione, la temperatura di pretrattamento scelta è stata quindi di 500 °C per la quale si può osservare:

- Completo desorbimento dell'acqua e leggera diminuzione della porzione di spettro a $2921,05\text{ cm}^{-1}$ tipica delle specie con legami C-H. Il segnale rimanente è dovuto alle finestre della cella "in statico" sporche;
- Totale desorbimento della CO_2 adsorbita. Il dettaglio riferito alla lunghezza d'onda compresa tra 2450 e 2250 cm^{-1} mostra una leggera incurvatura dovuta all'offset della colonna generatrice di gas;

- Completa pulizia della banda caratteristica dei carbonati (è rimasto solo il disturbo della cella) mentre i due picchi presenti a lunghezze d'onda inferiori di 1200 cm^{-1} mostrano sostanze chimiche ancora presenti sul catalizzatore.

4.1.1.3 Invio ed espansione molecole sonda

- H_2O

Al fine di evidenziare i gruppi funzionali caratteristici dell'acqua, dal database NIST (National Institut of Standards and Technology) [49] è stata analizzato lo spettro infrarosso dell'acqua gassosa al fine di riconoscere i suoi picchi caratteristici.

Si sono quindi osservate due regioni principali molto frastagliate: un alone presente tra i 4000 e 3500 cm^{-1} ha una forte intensità dovuta alle vibrazioni di stretching simmetriche e asimmetriche del legame O-H. Con una forma caratteristica, quasi triangolare, il secondo alone ha sempre una intensità notevole ed è dovuto alle vibrazioni di bending del legame O-H tra 1800 e 1300 cm^{-1} [50].

Per miglior comprensione dell'analisi, vengono riportate solo le regioni dello spettro in cui l'invio di acqua ha fatto variare il segnale.

Da Figura 4.6 si osserva che, all'aumentare della pressione di invio del flusso di acqua, avviene un leggero proporzionale adsorbimento sui siti attivi. Pressioni troppo basse ($<10^{-1}$ mbar) non danno variazioni significative. Inoltre, in accordo con lo spettro solo dell'acqua, si ha un incremento anche della zona attribuita al bending del legame O-H (Figura 4.7).

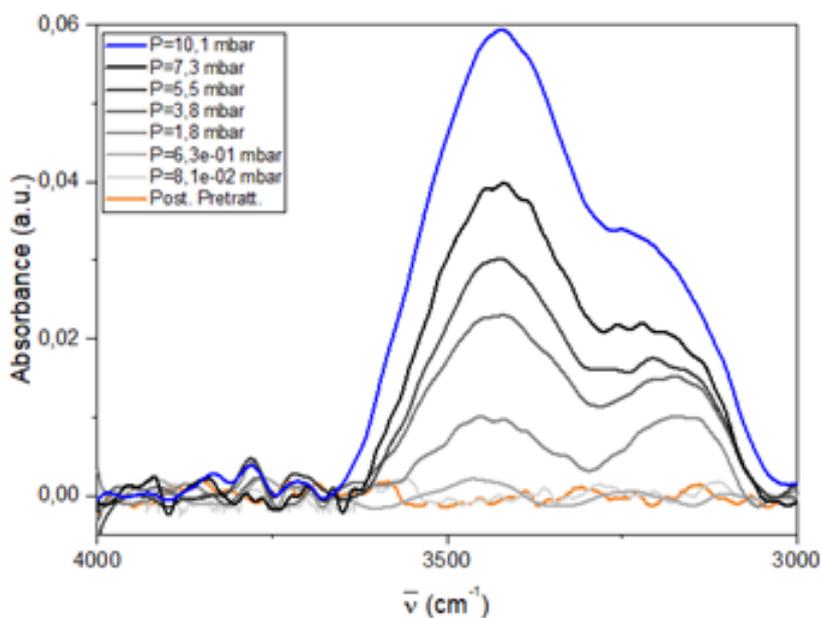


Figura 4.6 Banda O-H di regione $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ con invio di H_2O al catalizzatore del $In_{40}Zr_{60}$ calcinato.

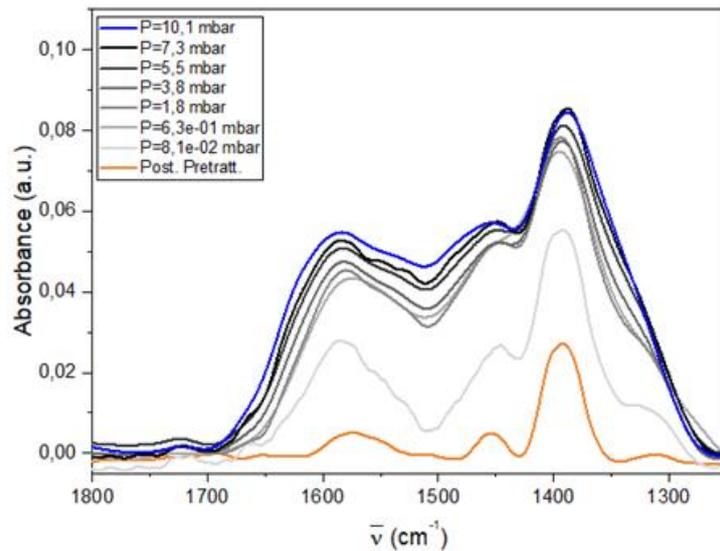


Figura 4.7 Regione spettro 1800-1250 cm^{-1} del catalizzatore calcinato con invio di acqua del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato..

Non si osserva alcun altro fenomeno se non l'adsorbimento dell'acqua.

Al fine di valutare le forze messe in gioco nell'adsorbimento, è stata effettuata l'espansione dell'ambiente contenete il campione nella cella. I due fenomeni di invio ed espansione, confrontando gli spettri, avvengono con un andamento diverso: questo vuol dire che il vapore acqueo non va semplicemente ad occupare l'ambiente della cella. In realtà, dalla Figura 4.8 e dalla Figura 4.9 appare chiaro come le interazioni venutesi a creare tra l'acqua e i siti attivi del catalizzatore una interazione blanda: il fisisorbimento, infatti, coinvolge solo forze fisiche deboli e l'effetto della pressione induce un desorbimento completo dell'acqua precedentemente adsorbita. Si ritorna quindi ad uno spettro simile a quello del post-pretrattamento.

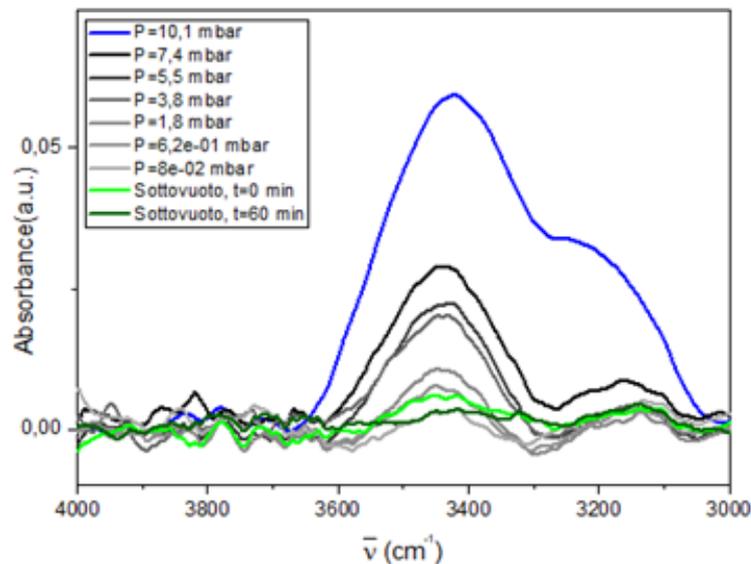


Figura 4.8 Espansione dell'ambiente della cella "in statico" nella banda O-H tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato.

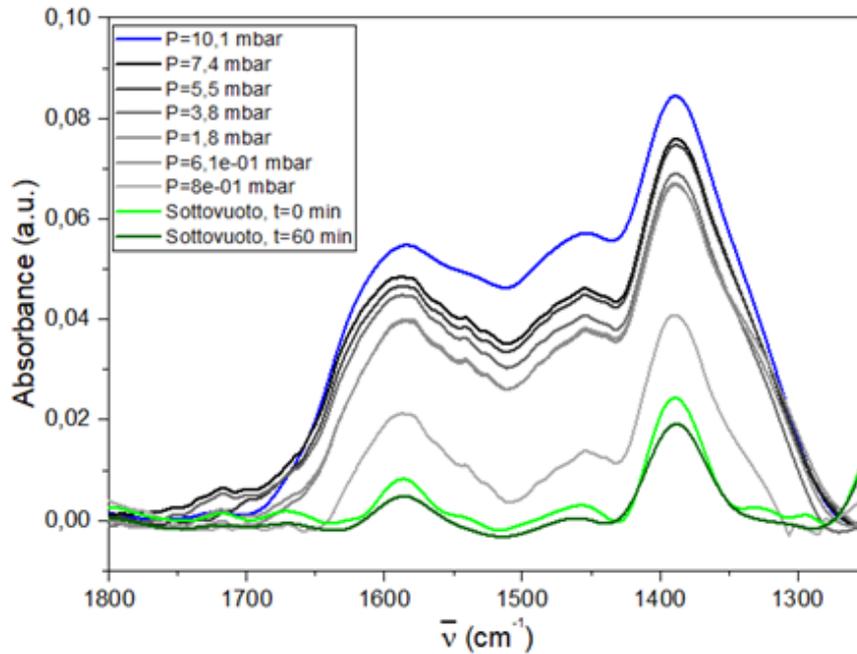


Figura 4.9 Regione 1800-1250 cm^{-1} dello spettro del catalizzatore durante espansione.

- CH_3OH

Al fine di evidenziare i gruppi funzionali caratteristici dell'acqua, dal database NIST (*National Institut of Standards and Technology*) [49] è stata analizzato lo spettro infrarosso del metanolo gassosa al fine di riconoscere i suoi picchi caratteristici. Le zone più importanti di assorbimento infrarosso sono diverse:

- Nelle lunghezze d'onda 4000 e 3500 cm^{-1} vi è una banda di assorbimento per le vibrazioni di stiramento del legame O-H;
- La banda di assorbimento che raggiunge un picco massimo intorno ai 3000 cm^{-1} è associata alle vibrazioni di stiramento del legame C-H, molto comune nelle molecole organiche;
- Ci sono diversi aloni di assorbimenti nella zona compresa tra i 1600 e 900 cm^{-1} , associati alle vibrazioni di stiramento del legame carbonio-idrogeno. Nel dettaglio, si nota che tra 1200 e 900 cm^{-1} vi è un profilo a tre picchi a cui è associata la frequenza di assorbimento maggiore di tutto lo spettro [51].

Per quanto riguarda l'invio di metanolo si è deciso di raggiungere pressioni di invio massime di 20 mbar. La regione di banda tra 1200 e 900 cm^{-1} è l'unica in cui si evidenziano dei cambiamenti all'aumentare della pressione di invio del metanolo. Si osserva, a partire dalla pressione di $6,3 \times 10^{-1}$ mbar, la comparsa del picco caratteristico intorno a 1033 cm^{-1} come conseguenza dell'allungamento del legame carbonio-idrogeno (Figura 4.10) [52]. Non sono stati però evidenziati cambiamenti dello spettro IR nella regione caratteristica del legame O-H: si tratta comunque di un'area molto disturbata causa cella non pulita e l'entità dell'assorbimento del raggio IR è di piccola entità. Questo tipo di vibrazione risulta quindi essere IR inattiva.

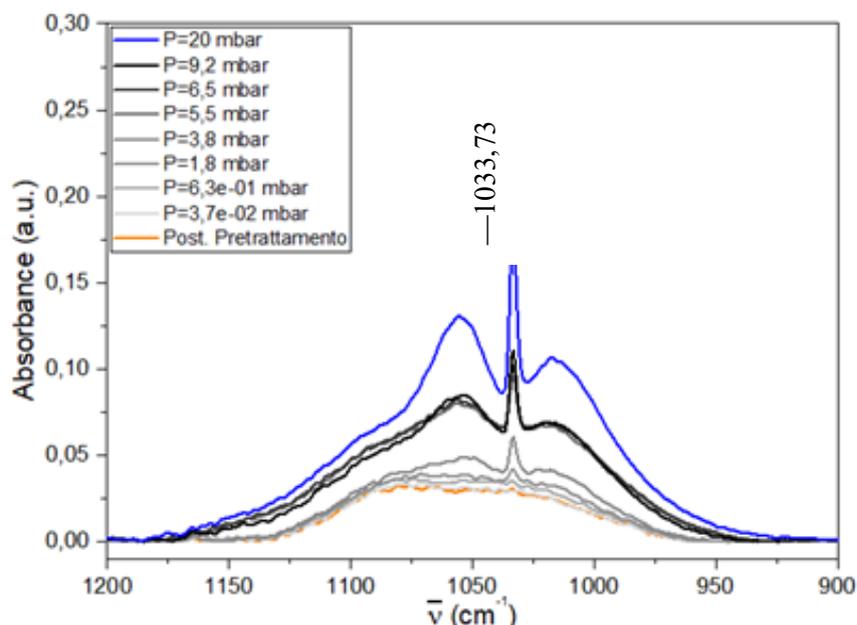


Figura 4.10 Regione 1200-900 cm^{-1} dello spettro con invio di metanolo sul $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato.

Dopo aver iniziato la fase di espansione, la banda tende totalmente a scomparire riportando lo spettro alla condizione iniziale (Figura 4.11). Inoltre, si osserva una corrispondenza tra gli spettri in invio e quelli in espansione, segno che il metanolo non tende ad interagire con i siti attivi adsorbendosi, ma a saturare l'ambiente della cella assorbendo specifiche lunghezze d'onda.

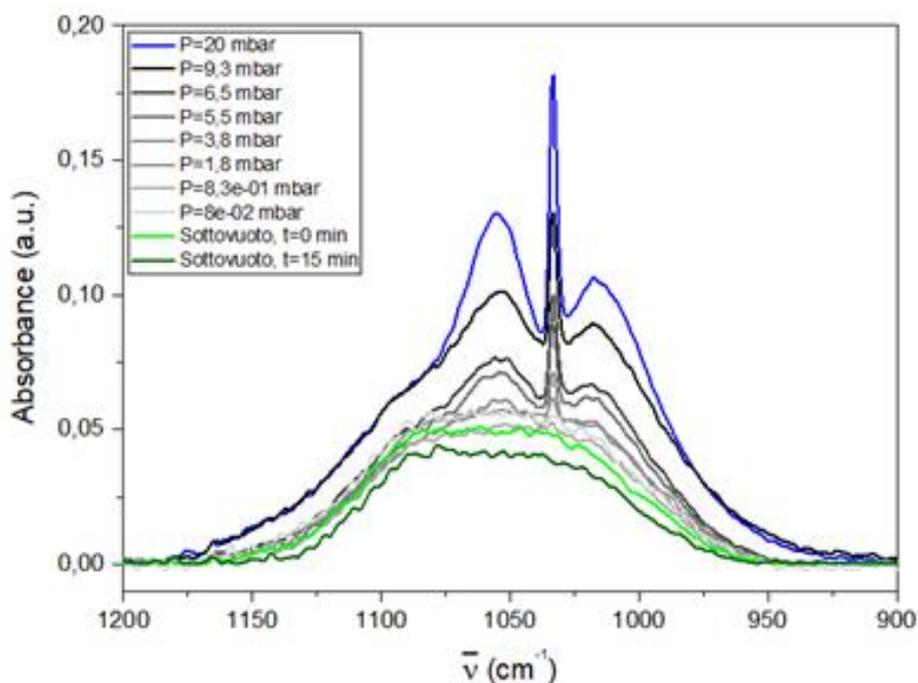


Figura 4.11 Regione 1200-900 cm^{-1} dello spettro del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato con espansione dell'ambiente della cella.

- CO

Al fine di evidenziare i gruppi funzionali caratteristici dell'acqua, dal database NIST (*National Institut of Standards and Technology*) [49] è stata analizzato lo spettro infrarosso del metanolo gassosa al fine di riconoscere i suoi picchi caratteristici

Anche per lo spettro IR della CO gassosa si è fatto riferimento al database NIST (*National Institut of Standards and Technology*) [49]. Esso mostra la presenza di un unico profilo di assorbimento: nella regione di spettro compresa tra i 2300 e 2000 cm^{-1} si osserva una struttura a doppio picco dovuta alle vibrazioni di stretching del legame carbonio-idrogeno.

L'invio di CO, effettuato con la cella a freddo, è stato condotto fino ad una pressione massima di 14,7 mbar.

Dalla Figura 4.12 appare chiaro che la banda vibrazionale e la frequenza di assorbimento relativa sono quelle caratteristiche del gruppo funzionale carbonio-idrogeno. Il minimo tra i due rami si fa sempre più pronunciato all'aumentare graduale della pressione. Si osserva uno spettro molto simile allo spettro gassoso della CO.

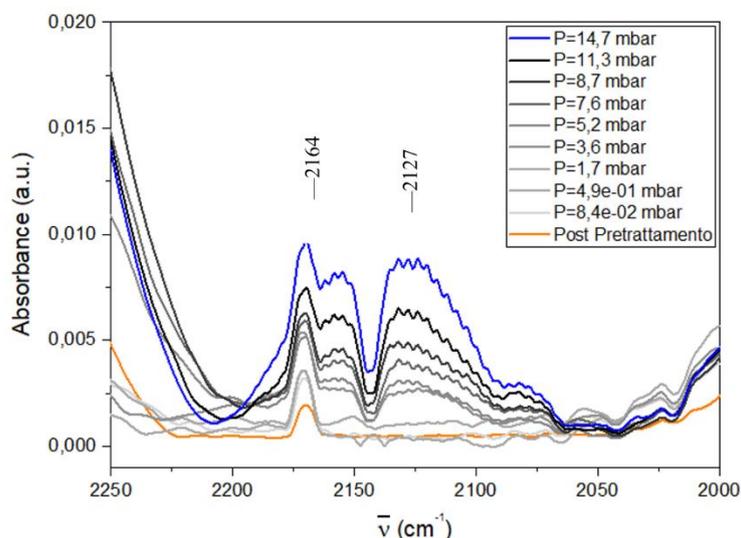


Figura 4.12 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} del campione $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato.

La fase di espansione mostra lo stesso identico comportamento di quello di invio del gas sonda (Figura 4.13). Ciò avvalorata la tesi che la CO sia andata unicamente a saturare l'ambiente della cella a freddo senza relazionarsi in alcun modo con i siti attivi liberati con il pretrattamento. Si ha quindi uno spettro identico a quello in partenza.

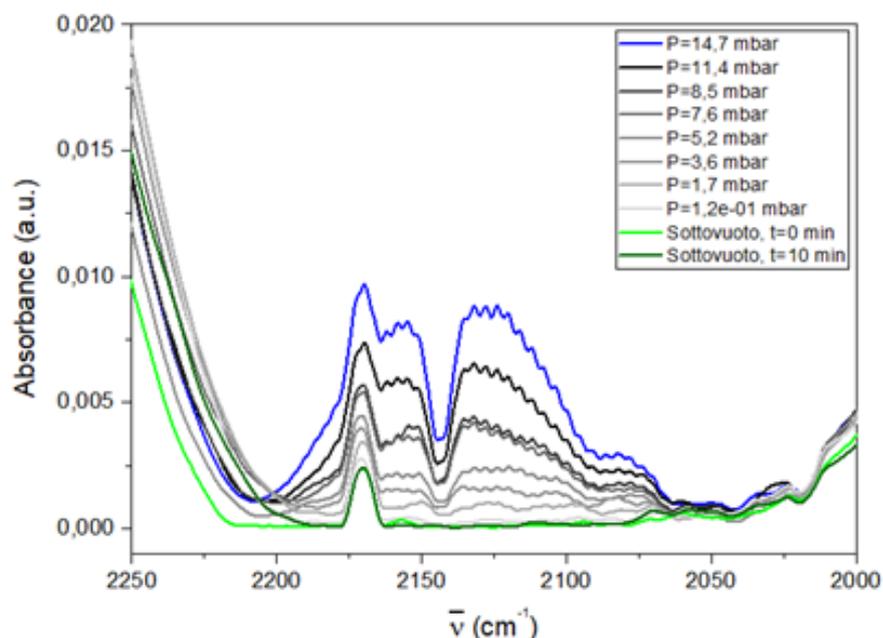


Figura 4.13 Regione 2250-2000 cm^{-1} per l'espansione della cella a freddo con $In_{40}Zr_{60}$ calcinato.

- CO_2

La Figura 4.14 mostra lo spettro IR dell'ambiente saturo di CO_2 della cella "in statico". In particolare, nella regione di spettro inferiore ai 700 cm^{-1} si osserva una sottostruttura a doppio picco dovuta alle vibrazioni di flessione del legame carbonio-idrogeno. Analogamente, il doppio picco intorno ai 2349 cm^{-1} è la risultante delle vibrazioni di allungamento asimmetrico del legame carbonio-idrogeno mentre l'allungamento simmetrico del legame carbonio-idrogeno (~ 1385 cm^{-1}) è IR inattivo. La combinazione di queste tre vibrazioni porta ad una risultante: due profili stretti e relativamente simmetrici a ~ 3725 e ~ 3600 cm^{-1} . Queste bande sono molto vicine al profilo dominante dello spettro dell'acqua intorno ai 3300 cm^{-1} [53].

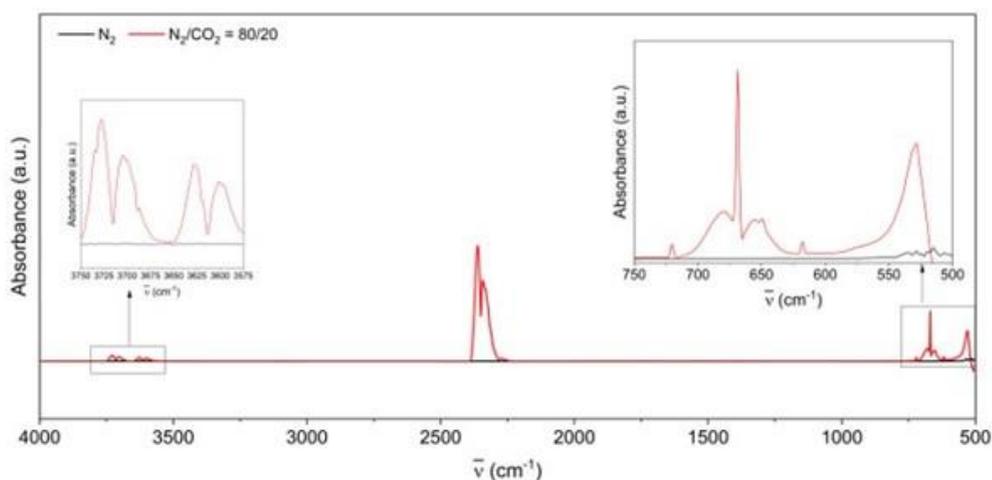


Figura 4.14 Spettro dell'anidride carbonica.

Dalle Figura 4.15 e Figura 4.16 appare evidente come lo spettro inizi a mostrare la presenza di anidride carbonica solo a pressioni maggiori di 1,8 mbar. Si osserva la formazione dei picchi caratteristici della CO₂ gassosa, ma non la comparsa di altri picchi.

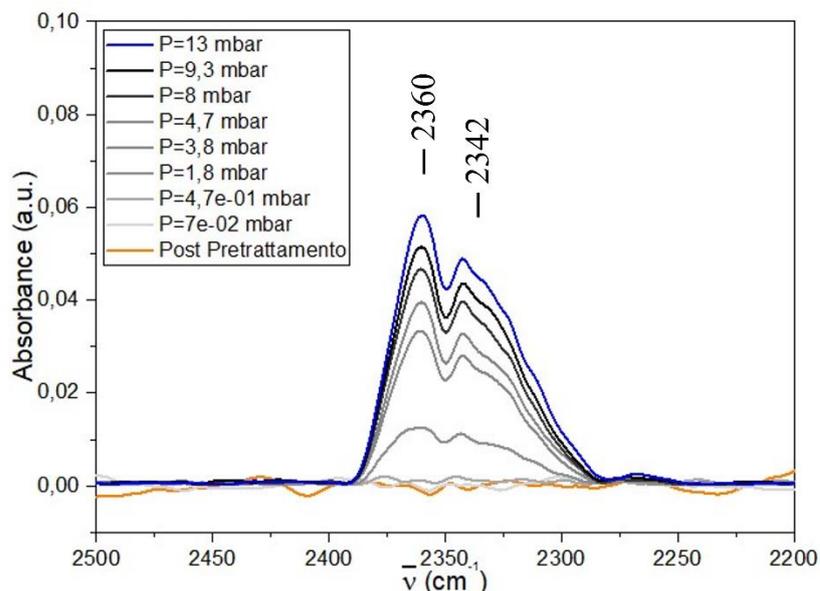


Figura 4.15 . Regione stretching asimmetrico O-C-O tra 2500 e 2200 cm^{-1} con invio CO₂ sul In₄₀Zr₆₀ calcinato.

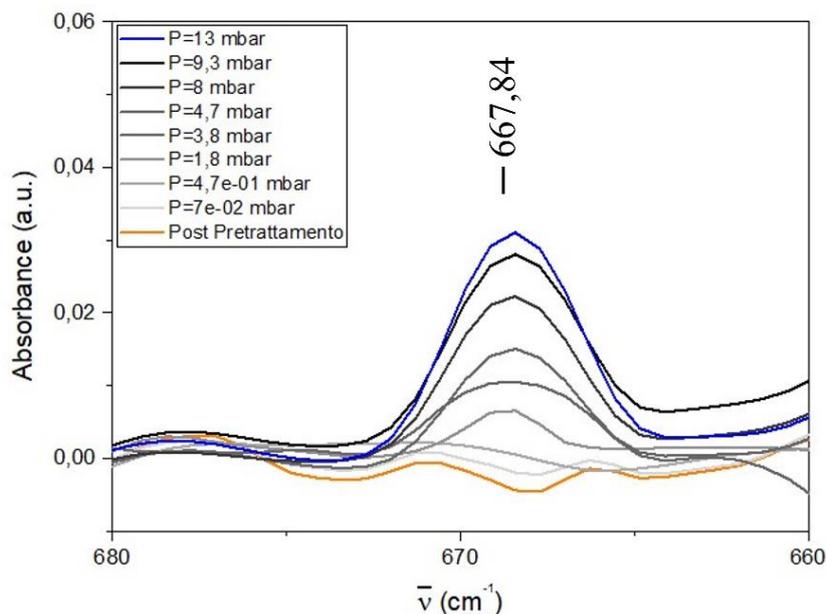


Figura 4.16 Regione spettro inferiore ai 700 cm^{-1} del In₄₀Zr₆₀ calcinato con invio CO₂.

Nel dettaglio, il comportamento dello spettro a lunghezze d'onda inferiori ai 700 cm^{-1} mostra la comparsa solo di un picco che ha una forma leggermente diversa rispetto a quella caratteristica dello spettro della CO₂ gassosa. Stiamo comunque operando a frequenza di assorbimento molto piccole.

Anche in questo caso il segnale dell'allungamento simmetrico del legame O-C-O è IR inattivo, ma non si ha la comparsa neanche dei due profili simmetrici a doppio picco nella regione con

lunghezza d'onda maggiore di 3500 cm^{-1} . Questa zona rimane comunque molto disturbata causa adsorbimento di sporcizia sulle finestre di KBr e frequenza di assorbimento molto bassa.

L'espansione della CO_2 presente nella cella in statico mostra la sua grande affinità tra il catalizzatore $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato (Figura 4.17).

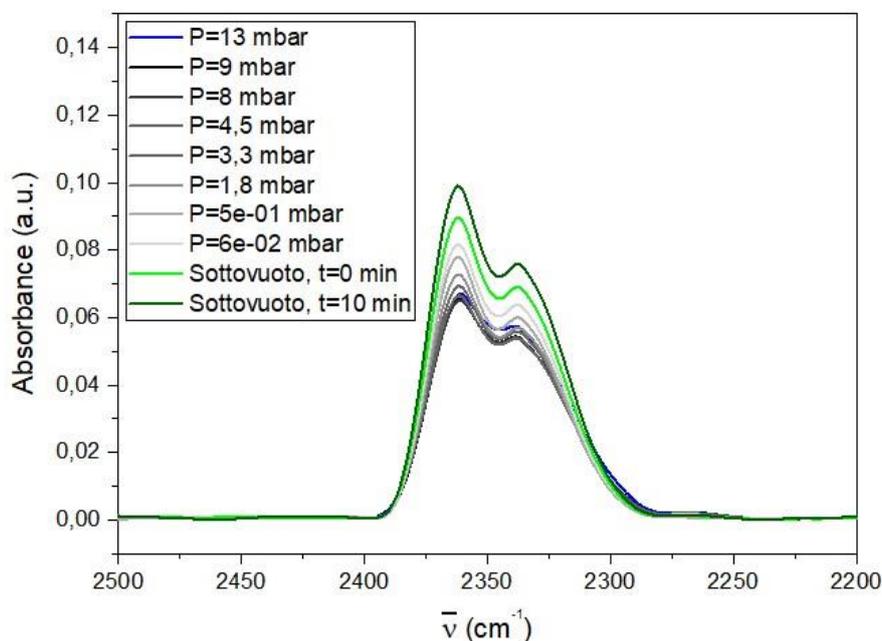


Figura 4.17 Regione dello spettro tra 2500 e 2200 cm^{-1} durante l'espansione del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato.

Rispetto allo spettro post pretrattamento si osserva vi sia nuovamente l'anidride carbonica adsorbita sul catalizzatore. Un comportamento analogo lo si osserva nel segnale associato alle vibrazioni di piegamento del legame O-C-O (Figura 4.18). La CO_2 rimane quindi adsorbita sul catalizzatore: risultano essere molto affini.

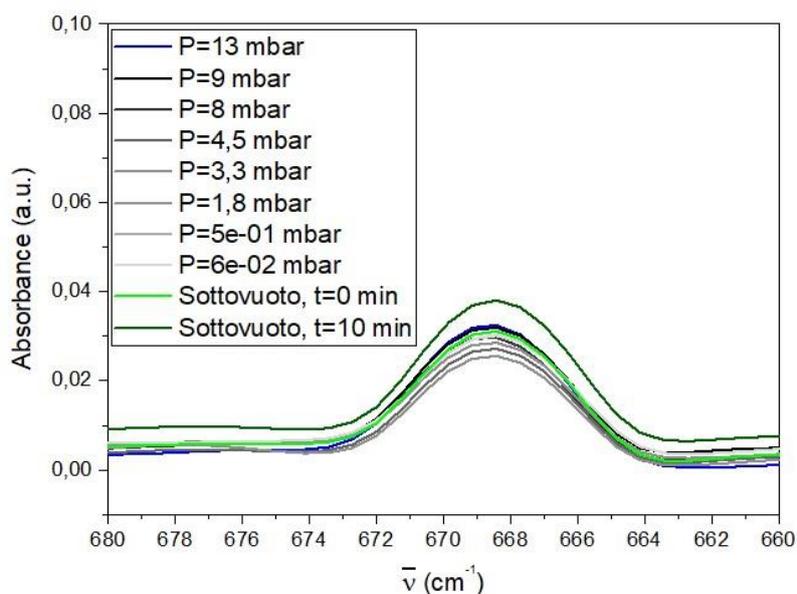


Figura 4.18 Regione dello spettro tra 680 e 660 cm^{-1} del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ calcinato durante l'espansione.

4.1.1.4 Metodo Tsoukalou

Il trattamento di Tsoukalou si suddivide in diversi passaggi. Per semplicità di interpretazione degli spettri, sono stati riportati gli spettri delle fasi principali all'interno della stessa figura (Figura 4.19).

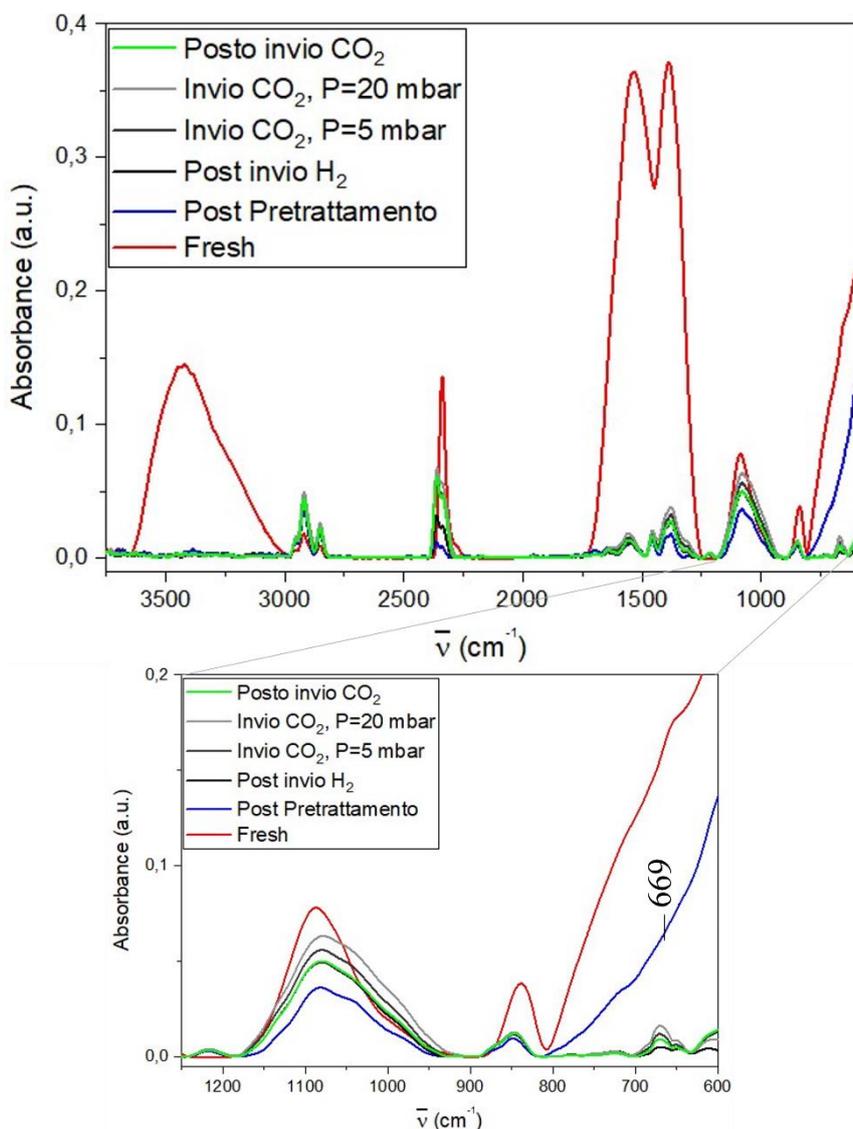


Figura 4.19. Spettro del trattamento Tsoukalou con dettaglio per il campione $In_{40}Zr_{60}$ calcinato.

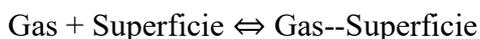
Dalla Figura 4.19 si osserva come il pretrattamento abbia generato una condizione dello spettro molto simile a quella ottenuta con il classico pretrattamento sottovuoto. L'acqua viene desorbita completamente, mentre si ha una riduzione parziale delle specie carbonatate.

L'invio di CO₂ a diverse pressioni, fino a raggiungere una massima di 20 mbar, ha portato unicamente all'aumento delle bande caratteristiche associate alle vibrazioni del legame O-C-O.

4.1.1.5 Discussione catalizzatore $In_{40}Zr_{60}$ calcinato

L'analisi "in statico" sul campione di $In_{40}Zr_{60}$ attraverso l'invio di semplici molecole sonda è partita da un pretrattamento a 500 °C sottovuoto comporta la completa liberazione di sostanze adsorbite sui siti attivi. Adsorbimento, infatti, è essenzialmente esotermico e un aumento di temperature induce il desorbimento delle molecole.

Per quanto riguarda l'invio di molecole sonda, purtroppo appare chiaro che il fenomeno ha portato ad un leggero fisisorbimento o alla saturazione dell'ambiente della cella con completa mancanza di interazione tra i gas e i siti attivi liberi del catalizzatore. Il seguente equilibrio rappresenta approssimativamente ciò che incorre durante il fisisorbimento del gas sulla superficie del materiale:



Appare quindi chiaro che un eventuale aumento di pressione induce un cambiamento dell'equilibrio, nel dettaglio una risposta dal sistema che porterà alla riduzione del numero di molecole in fase gassosa favorendo l'immobilizzazione sulla superficie. Lavorando con pressioni massime di 15 mbar, non si è osservato alcun fenomeno di adsorbimento chimico, ma solo fenomeni reversibili al variare del parametro della pressione.

Il trattamento Tsoukalou non ha portato agli stessi risultati riportati nell'articolo. Il catalizzatore impiegato si discosta da quello studiato da Tsoukalou in quanto si trattava di In_2O_3 supportato su zirconia. Il trattamento di ossidazione garantiva la formazione di nuovi carbonati, specialmente bidentati, e intermedi della reazione di idrogenazione dell'anidride carbonica a metanolo. Nella Figura 4.19, invece, non si osserva la formazione di nuove specie.

4.1.2 $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato

Per questo secondo tipo di catalizzatore non è stata più effettuata una pre-analisi sulla miscela d'analizzare, ma sono state mantenute le stesse condizioni del catalizzatore precedente: una miscela di 80%wt di KBr e 20%wt di catalizzatore è stata ridotta in pastiglia (Figura 4.20).



Figura 4.20 Pastiglia $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato e diluito.

La Figura 4.21 mostra la quasi completa corrispondenza tra le bande del catalizzatore fresco calcinato e quello invecchiato.

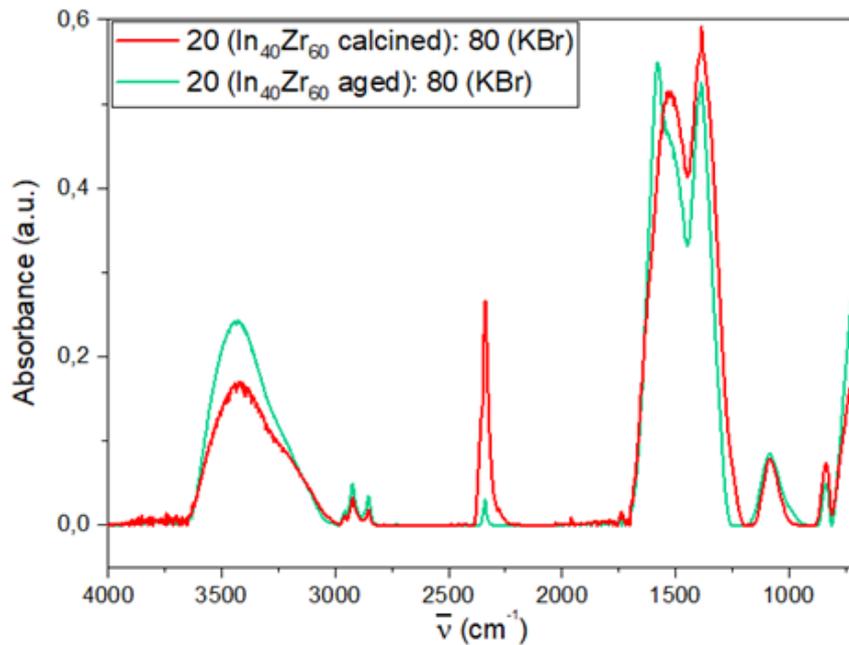


Figura 4.21 Spettri a confronto del catalizzatore $In_{40}Zr_{60}$ calcinato e invecchiato.

La diluizione scelta permette di non avere alcuna saturazione dei segnali, ma si osservano alcune discrepanze tra i due spettri essendo stati esposti ad ambienti diversi. Dal punto di vista dell'adsorbimento, si nota un profilo molto più elevato nella zona caratteristica dell'acqua tra i 3750 e i 3100 cm^{-1} . Inoltre, sono presenti residui carbonati diversi che portano ad un cambiamento nel profilo a doppio picco della banda dei carbonati. Infine, si osserva un adsorbimento della CO_2 molto più importante. Per tutti questi motivi, è stato mantenuto un pretrattamento sottovuoto con una temperatura massima di 500 °C in modo tale da indurre un desorbimento superficiale completo.

Dall'analisi FT-IR con risultante la Figura 4.22 si possono osservare diversi picchi:

- Il picco a 2339,42 cm^{-1} può essere attribuito all'adsorbimento di CO_2 [46]. Si nota una frequenza di assorbimento del gas serra nel campione fresco decisamente minore rispetto a quella del catalizzatore calcinato (Fig.30);
- Il picco a 1083,79 cm^{-1} è assegnato a specie contenenti un gruppo metossile adsorbite sul supporto (CH_3O-Zn) [47] e allo ione carbonato (CO_3^{2-}) [48];
- il picco a 834,14 cm^{-1} è dovuto dal legame In-O [44].

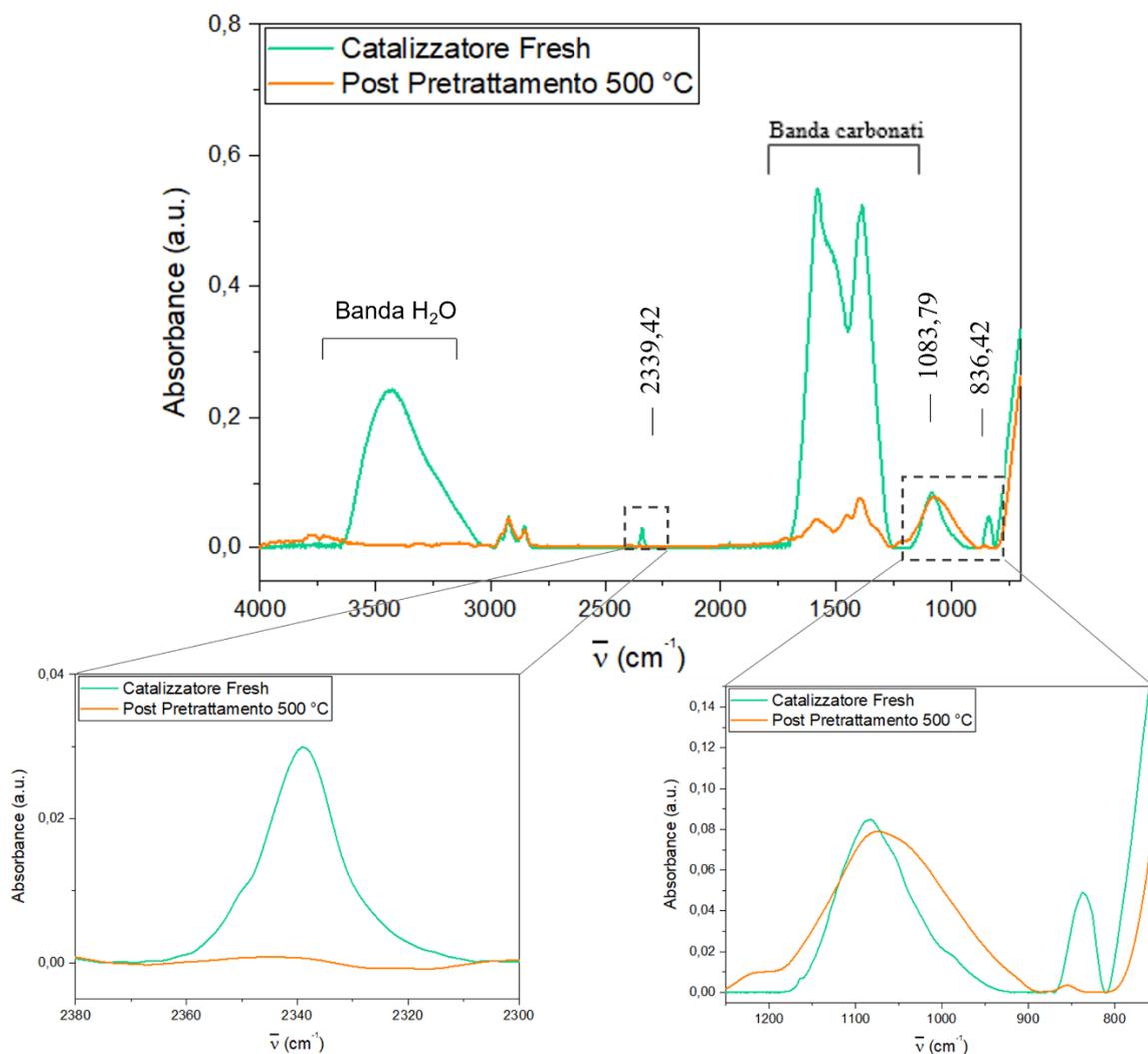


Figura 4.22 Spettro del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato prima e dopo il pretrattamento con dettagli.

Il pretrattamento ha una buona pulizia superficiale del campione anche se rimane leggermente accentuata la banda dei carbonati e vi è un leggero riarrangiamento del picco a 1083 cm^{-1} . Non si ha quindi il completo desorbimento dei carbonati la cui interazione con i siti attivi è quindi molto forte.

4.1.2.1 Invio molecole sonda

- H_2O

La Figura 4.23 mostra che, incrementando la pressione di invio del flusso di acqua, si verifica un proporzionale adsorbimento sui siti attivi con la comparsa del picco associato alle modalità di vibrazioni di stiramento del legame O-H. Pressioni troppo basse ($<10^{-2}$ mbar) non danno variazioni significative.

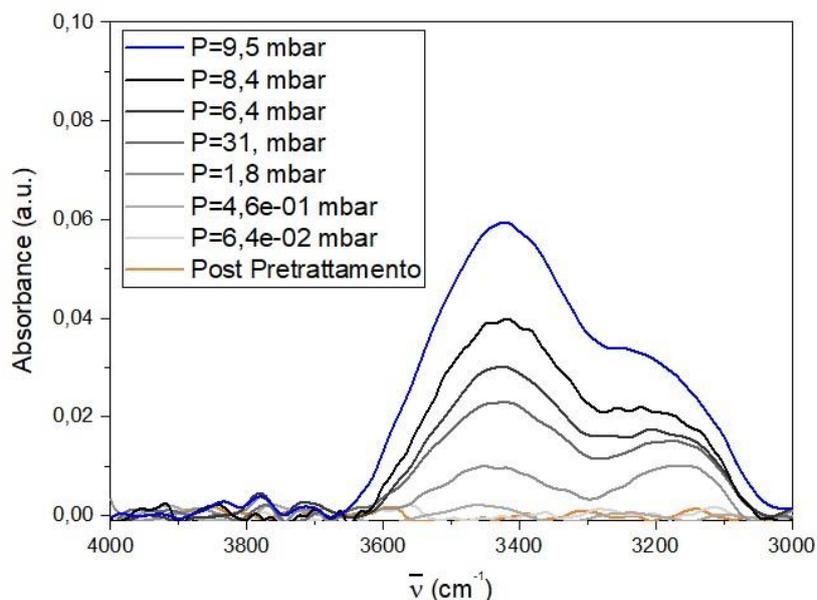


Figura 4.23. Regione tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato con invio di acqua.

Si tratta comunque di un segnale molto debole; essendo molto corto il cammino ottico della cella e non essendo omogeneo lo spessore e le dimensioni delle particelle delle prove, il segnale ha una intensità molto ridotta.

Dalla Figura 4.24, appare evidente anche l'aumento della banda associata alle vibrazioni di piegamento del legame O-H.

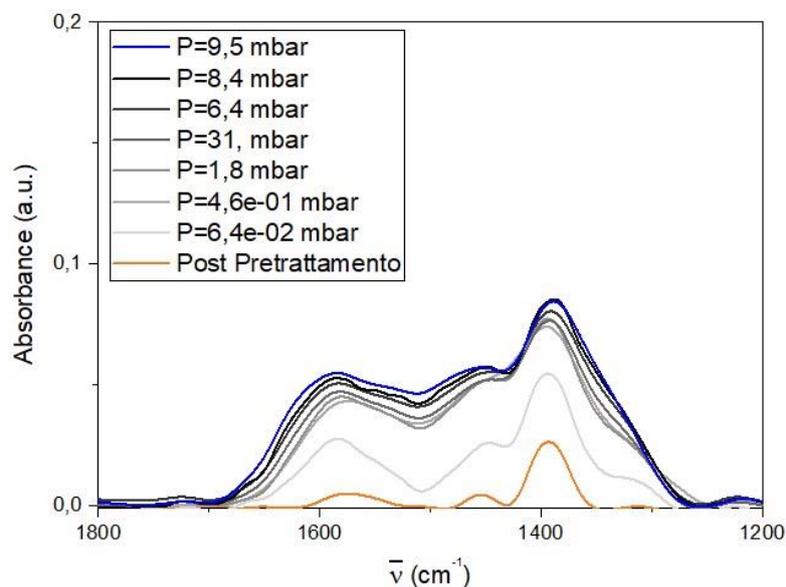


Figura 4.24 Regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato con invio di acqua.

Si è quindi una certa affinità con l'acqua e catalizzatore invecchiato. Un fisisorbimento si verifica all'aumentare della pressione del gas in entrata.

- CO_2

L'invio di CO₂ a temperatura ambiente è stato spinto fino alla pressione di 15 mbar. Dalle Figura 4.25e Figura 4.26 si notano segnali molto deboli: nella regione tra 2500 e 2200 cm⁻¹ compaiono due profili stretti e asimmetrici che raggiungono, a pressione massima di invio, una frequenza di assorbimento di 0,02. Il profilo della anidride carbonica si inizia ad intravedere per pressioni superiori agli 1,8 mbar.

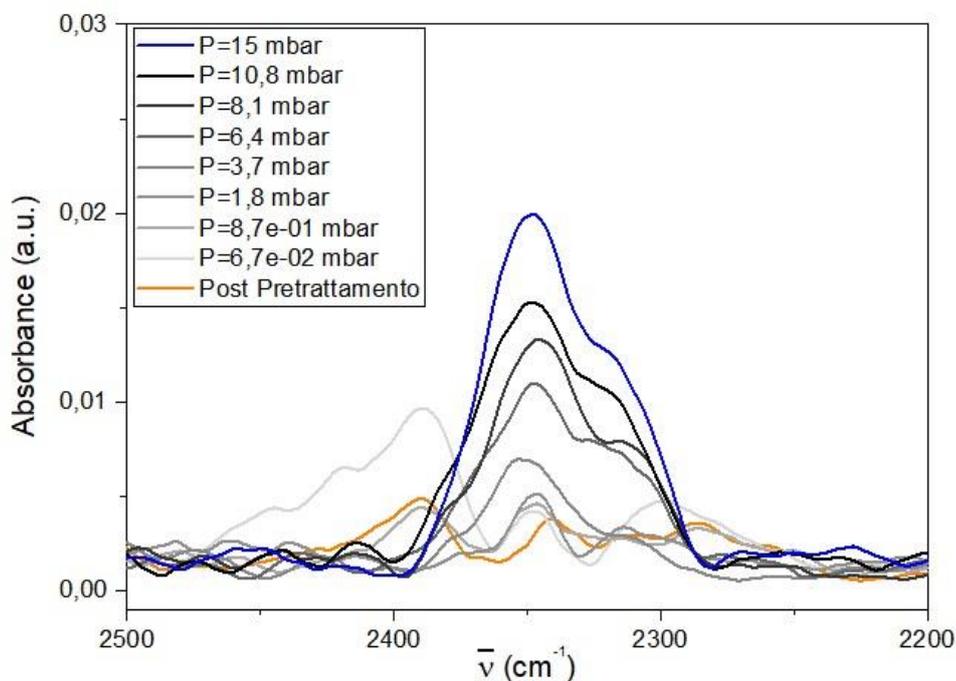


Figura 4.25 Regione stretching asimmetrico O-C-O tra 2500 e 2200 cm⁻¹ con invio CO₂ per il In₄₀Zr₆₀ invecchiato.

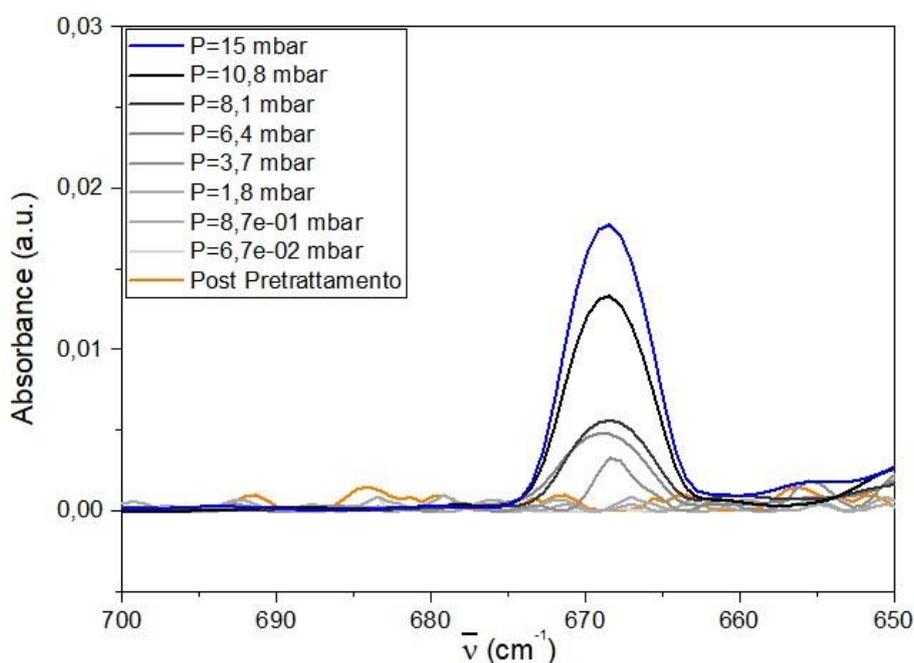


Figura 4.26 Regione spettro inferiore ai 700 cm⁻¹ del In₄₀Zr₆₀ invecchiato con invio CO₂.

Come risultate della flessione legame carbonio-idrogeno si ha la comparsa del picco a lunghezze d'onda inferiori ai 700 cm⁻¹ (Figura 4.26). Si tratta di un segnale con una intensità molto bassa e la sua comparsa si verifica solo per pressioni maggiori di 3,7 mbar. Oltre a questi

due segnali, caratteristici dello spettro dell'anidride carbonica gassosa, non si osservano altre variazioni dello spettro. L'espansione, condotta sottovuoto sul campione, è riportata in Figura 4.27.

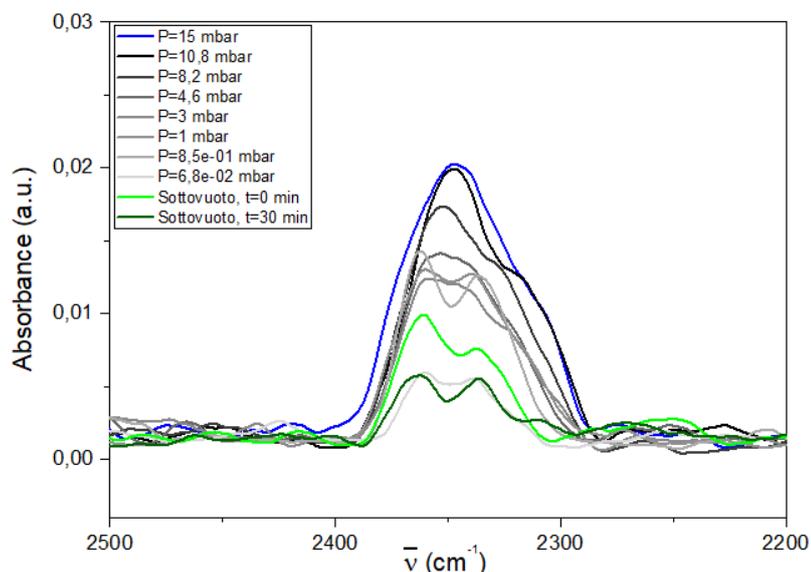


Figura 4.27 Regione 2500-2200 cm^{-1} per l'espansione della cella con $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato.

Dalla Figura 4.27 osserva una anomalia nella decrescita dello spettro: in accordo con il fenomeno di desorbimento, al diminuire della pressione vi è una diminuzione anche dell'intensità di assorbimento. In questo caso si osserva, però, che il picco del campione, quando raggiunge il sottovuoto, tende ad aumentare per poi diminuire nuovamente dopo un tempo di 30 minuti. Ciò può essere associato al off-set dello strumento.

La Figura 4.28 riporta in maniera più dettagliata il comportamento durante l'espansione a tempo. Si può osservare come l'aumento di intensità dell'assorbanza sia progressivo per i primi 5 minuti in cui la cella raggiunge il sottovuoto. Successivamente, il picco tenderà a diminuire.

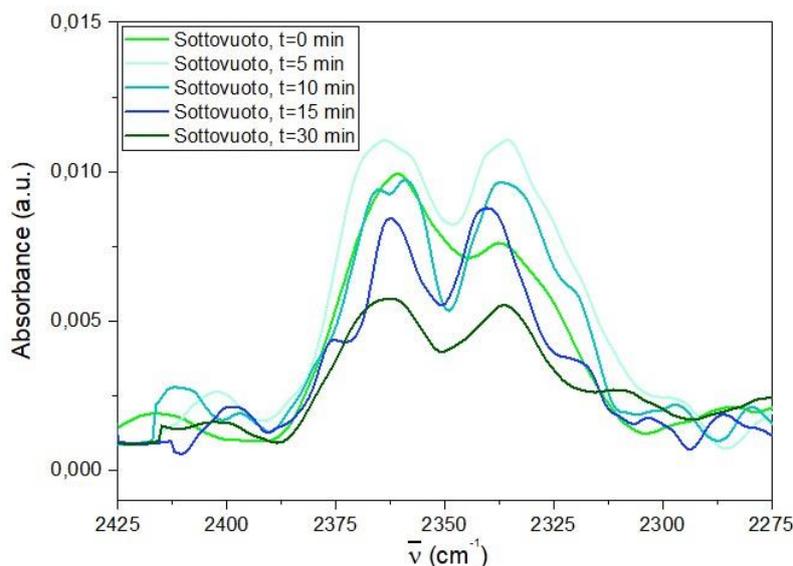


Figura 4.28 Dettaglio della regione dello spettro tra 2425 e 2275 cm^{-1} durante l'espansione a tempo.

Questa tendenza può essere associata a due fenomeni: il primo può essere legato al disturbo delle colonne, ma il comportamento dell'intensità dell'assorbanza è costante sia nell'aumento che nella riduzione. È quindi più probabile che l'anidride carbonica si sia adsorbita sui siti attivi superficiali e che l'interazione abbia una forza tale da rendere molto lento il desorbimento. Essendo stato precedentemente l'ambiente della cella saturato con la CO₂, il segnale dello spettro era riferito al gas nella cella e non quello adsorbito. Una volta raggiunto il vuoto e rimossa tutta l'anidride carbonica dell'atmosfera, la radiazione infrarossa è stata solo più assorbita dalla CO₂ presente sui siti attivi. Il gas desorbendosi ha portato ad un segnale maggiore rispetto a quella gassosa. È interessante notare che, dopo un mantenimento di 30 minuti sottovuoto del campione, la CO₂ risulta essere ancora adsorbita sul catalizzatore. Questo fenomeno sottolinea la buona affinità tra il catalizzatore e il gas serra che quindi impiega del tempo a desorbirsi dai siti attivi.

Nella regione con lunghezza d'onda inferiore ai 700 cm⁻¹, dovuta alle vibrazioni di flessione del legame carbonio-idrogeno, l'andamento dell'alone è una diminuzione progressiva, in concordanza con il fenomeno di desorbimento ci si aspetterebbe durante il desorbimento. Già a pressioni inferiori ai 10⁻¹ mbar si osserva l'annullamento dell'intensità di assorbimento (Figura 4.29).

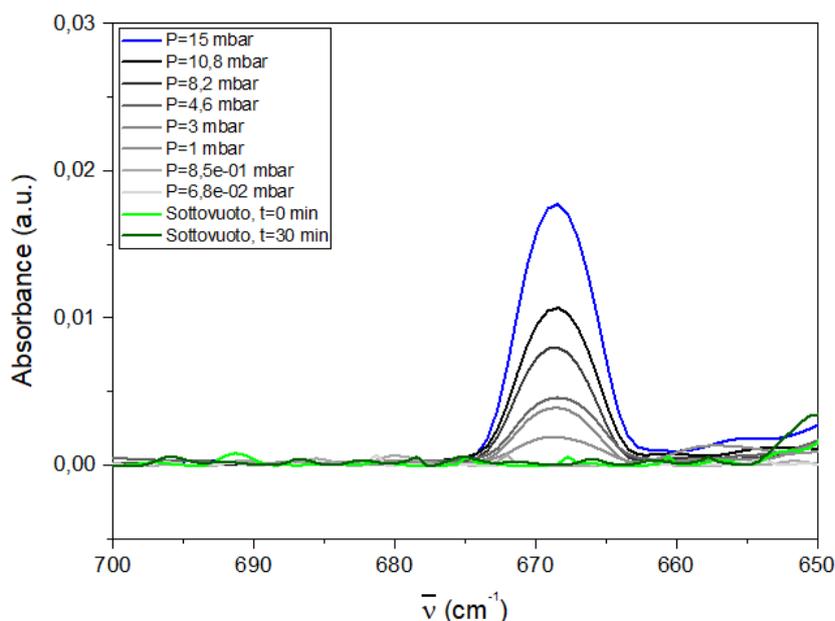


Figura 4.29 Regione 700-650 cm⁻¹ per l'espansione della cella con In₄₀Zr₆₀ invecchiato.

- CH₃OH

Gli invii di metanolo si sono spinti fino ad una pressione massima di 15 mbar. Si osserva una variazione dello spettro solo in corrispondenza della banda caratteristica di assorbimento del legame C-O, con conseguente vibrazione di allungamento (Figura 4.30).

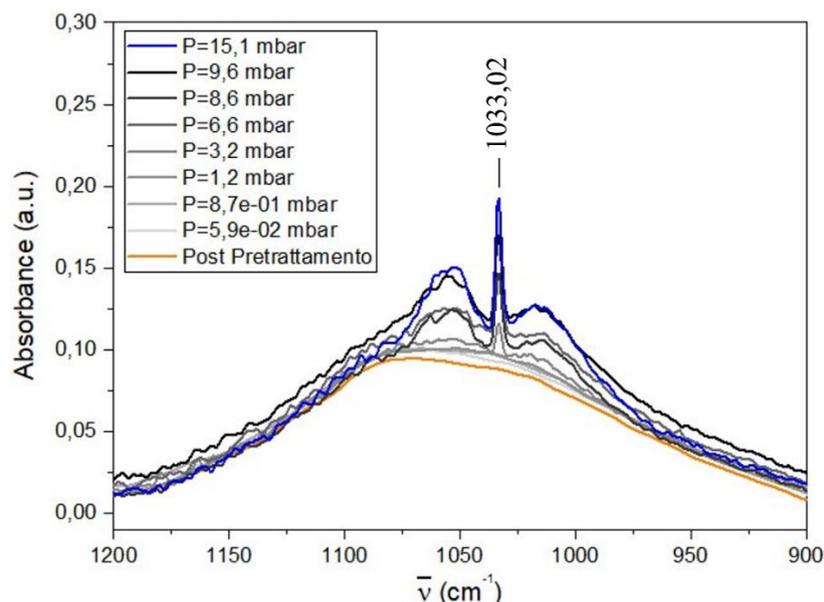


Figura 4.30 Regione caratteristica dell'allungamento del legame C-O con invio di metanolo su $In_{40}Zr_{60}$ invecchiato.

La comparsa del segnale caratteristico dell'alcol avviene a pressioni superiori ai 1,2 mbar. Per valutare l'entità dell'interazione tra sito attivo e molecola sonda, è stato effettuato una espansione, come mostrato in Figura 4.31.

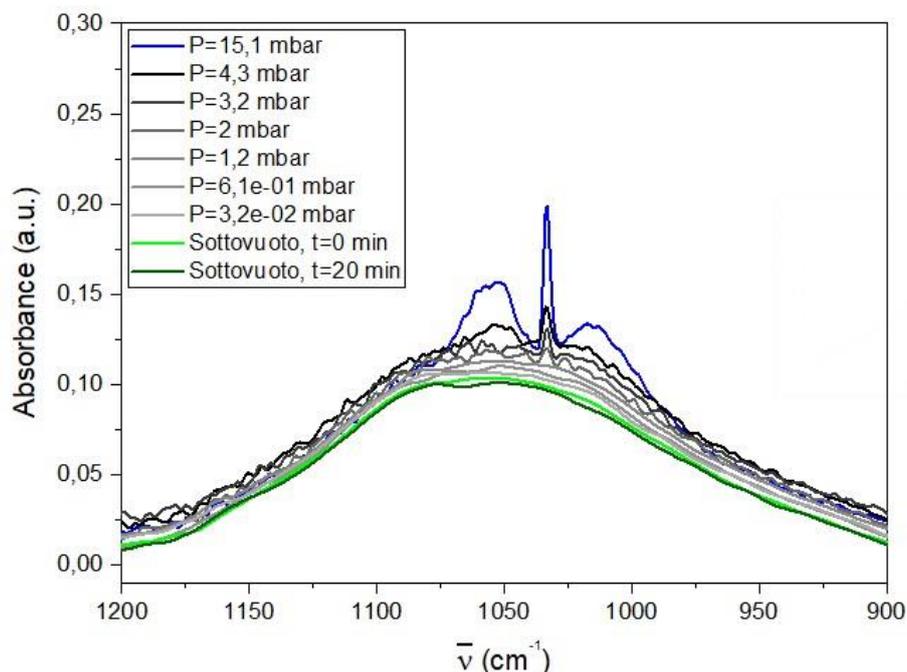


Figura 4.31 Regione tra 1200-900 cm^{-1} durante l'espansione per il campione $In_{40}Zr_{60}$ invecchiato.

Si può notare come nuovamente il picco caratteristico del metanolo ha una scomparsa per pressioni inferiori ai 1,2 mbar e come il segnale ritorni identico a quello di partenza anche prima che si faccia l'espansione a tempo. Questo comportamento sottolinea la completa mancanza di interazione tra la molecola sonda e i siti attivi liberi del catalizzatore $In_{40}Zr_{60}$ invecchiato. Il metanolo si limita a saturare l'ambiente della cella, inerte rispetto alla pastiglia presente nella cella "in statico".

4.1.2.2 *Discussione*

Il campione $\text{In}_{40}\text{Zr}_{60}$ invecchiato ha mostrato uno spettro iniziale differenze rispetto a quello fresco dovuto agli stability test e activated test che ha subito al fine di effettuare uno studio sull'attività del catalizzatore per la reazione di sintesi del metanolo. Lo spettro del campione diluito mostra la presenza di residui carboniosi e di altre sostanze adsorbite sul campione che rendono quindi lo spettro più disturbato rispetto a quello del campione calcinato. Un trattamento in temperatura però di 500 °C non è riuscito a portare alla sua completa pulizia, ma si è anche assistito ad un arrangiamento del picco tra 1200 e 900 cm^{-1} . Questo comportamento può essere associato alla sinterizzazione del catalizzatore, con temperatura massima superiore di quella di calcinazione (360 °C). Il fenomeno di sinterizzazione consiste nella perdita di superficie specifica del catalizzatore ad elevata temperatura con conseguente disattivazione. Essendo formato da nanoparticelle, esse tenderanno ad accrescere e dare coalescenza al fine di diventare termodinamicamente più stabili, ma sacrificando l'area superficiale specifica volumica. Questo porta quindi ad un riarrangiamento parziale dello spettro del campione.

Per quanto riguarda l'affinità con le molecole sonda, l'invio di metanolo ha nuovamente mostrato come questa tipologia di campione, sia fresco che invecchiato, sia completamente inerte di fronte a questo alcol. Questo può essere uno spunto interessante per studiare i vantaggi dell'utilizzo del catalizzatore per la reazione di idrogenazione della CO_2 . La mancata interazione garantisce il metanolo completamente desorbito nell'ambiente del reattore una volta avvenuta la reazione. In questo modo il prodotto di reazione può essere totalmente recuperato.

L'invio di anidride carbonica, invece, ha mostrato una affinità superiore rispetto al campione calcinato in quanto non si è osservata il completo desorbimento del gas serra dai siti attivi, neanche dopo una espansione a tempo di 30 minuti. Questo mostra la grande affinità tra siti attivi e molecole sonda, fondamentale per garantire una buona attività catalitica.

4.1.3 *Ce₈₀Cu₂₀ calcinato*

La polvere di questo catalizzatore è tipicamente di un colore molto scuro, nero, come si può osservare dalla Figura 4.32.



Figura 4.32 *Pastiglia di $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.*

Il colore scuro della pastiglia è associato alla capacità di assorbire la maggior parte delle radiazioni elettromagnetiche che interagiscono con il materiale. Questo aspetto, quindi, va ad

influenzare l'intensità degli spettri IR che tende ad aumentare più forte è il colore. Si avrà quindi un segnale che tenderà a saturare maggiormente rispetto alla polvere biancastra del catalizzatore $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

La diluizione è stata comunque esaminata al fine di avere uno spettro privo di segnali saturi (Figura 4.28), andando quindi a creare due diverse miscele:

- 20 %wt di KBr e 80 %wt catalizzatore $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato;
- 80 %wt di KBr e 20 %wt catalizzatore $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.

Dalla Figura 4.33 appare chiaro come una diluizione meno spinta di KBr porti alla saturazione sia della zona dell'acqua, sia la zona tipica dei carbonati ($1750\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) in cui si osserva un segnale molto più disturbato. Più pulite sono invece le bande dello spettro della pastiglia con una diluizione più spinta. Nuovamente si è scelto di adottare quest'ultima mantenendo quindi una miscela con le stesse percentuali delle pastiglie contenenti il campione $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

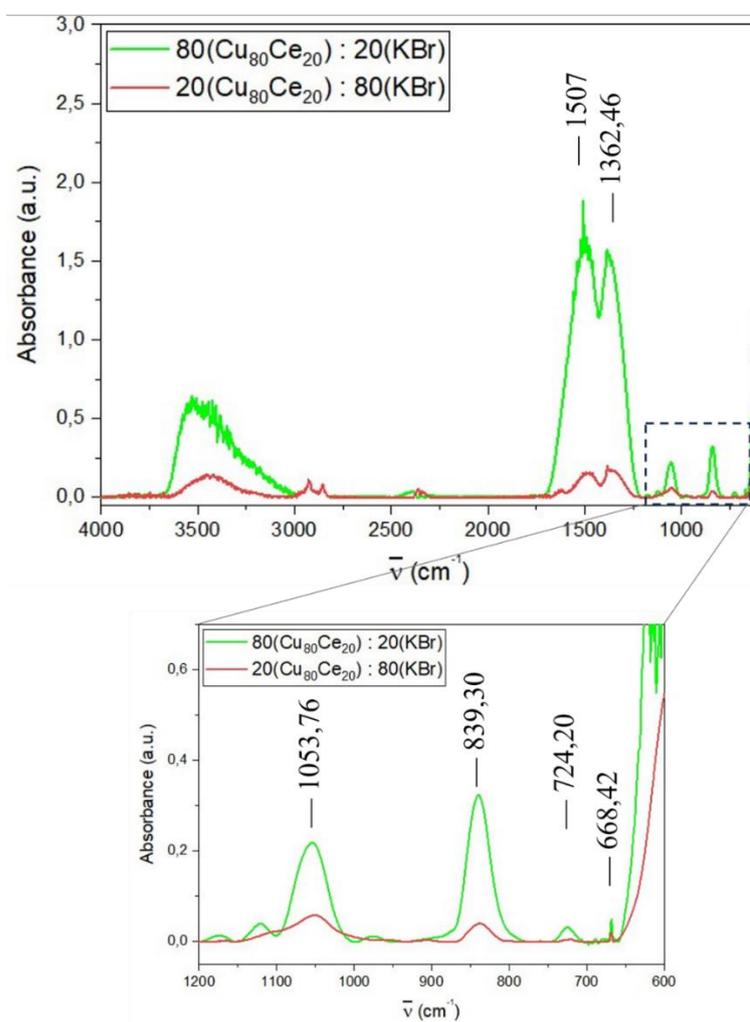


Figura 4.33 Spettro dei campioni $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinati a diversa diluizione con dettaglio.

Nel dettaglio, in Figura 4.33 si possono distinguere i gruppi funzionali delle specie adsorbite sul campione:

- La banda tra 4000 e 3200 cm^{-1} è associata alla vibrazione di stiramento del legame O-H, che riguardano principalmente l'acqua. Tra 3310 e 3000 cm^{-1} vi è una banda legata alle vibrazioni dello stiramento del legame C-H. Si osserva ad una lunghezza d'onda compresa tra 3000 e 2800 cm^{-1} che è presente un alone con tre picchi per entrambi i campioni. Esso è riferimento alle specie adsorbite sulle finestre in KBr della cella "in statico" (Figura 4.1) [45];
- Nella regione caratteristica della CO_2 è presente un segnale dall'assorbanza molto piccola che può essere attribuibile all'anidride carbonica presente nello strumento di spettroscopia infrarossa, ma anche al gas adsorbito sul catalizzatore vista l'esposizione del campione all'atmosfera;
- tra 1800 e 1200 cm^{-1} la banda è causata principalmente da vibrazioni di stiramento dei legami C=O e C=C e da quelle di piegamento dei legami O-H e H-C-H. Questa è la regione in cui si identificano le specie carbonatate [45]. Nel dettaglio si notano due picchi principali in questa banda ~ 1507 e $\sim 1362\text{ cm}^{-1}$: il primo è associato ai diversi gruppi carbonati monodentati adsorbiti caratterizzati dalla presenza di legami C=O. Il secondo, invece, è legato alle specie carbonatate bidentate (b-CO_3^{2-}) [54];
- I picchi tra 1053 e 724 cm^{-1} sono associati alle strutture carbonatate, con il picco a $\sim 839\text{ cm}^{-1}$ che può indicare le vibrazioni di piegamento del legame O-C-O [54], [55];
- Il picco a $\sim 668\text{ cm}^{-1}$ è nella zona di regione tra 700 e 650 cm^{-1} legata alle vibrazioni di stiramento del legame metallo-ossigeno, ossia Cu-O (rame(II)) e Ce-O [56].

Con una pastiglia della miscela 20 %wt di $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato e 80 %wt di KBr è stato fatto uno studio dell'andamento dei picchi prima e dopo il pretrattamento condotta a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.34).

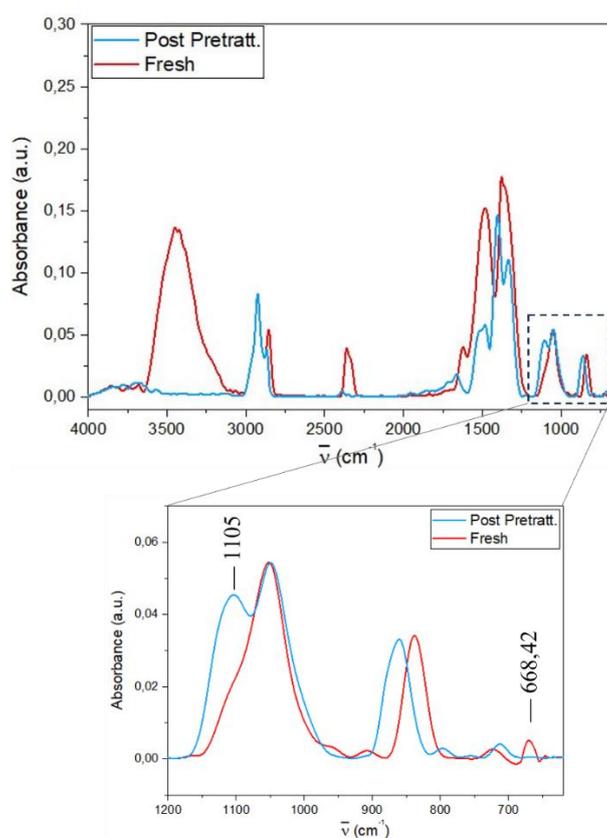


Figura 4.34 Spettri pre e post pretrattamento a $350\text{ }^\circ\text{C}$ del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.

Da Figura 4.34 si nota il completo desorbimento dell'acqua e di una eventuale CO₂ adsorbita sui siti attivi (tenendo conto dell'offset delle colonne). Si ha la decomposizione non totale delle specie carbonati per cui rimangono dei residui legati ai siti attivi mentre interessante è il comportamento per lunghezze d'onda inferiori ai 1200 cm⁻¹. Il primo picco che si incontra mantiene la sua intensità di assorbimento a cui si aggiunge un secondo picco formando una spalla a ~1105 cm⁻¹. L'alone a ~839 cm⁻¹ e quello a ~724 cm⁻¹ subiscono un leggero spostamento sullo spettro, mentre il picco a ~668 cm⁻¹ è l'unico che scompare totalmente. Esso è associato al legame metallo-ossigeno, nel dettaglio tra rame(II) e ossigeno. Infatti, il trattamento in temperatura ha previsto il mantenimento del campione a temperatura superiori ai 200 °C e in ambiente ricco di idrogeno per un'ora: queste sono le condizioni ideali per avere la riduzione dell'ossido di rame a rame metallico. Di conseguenza si ha la scomparsa del picco associato alla vibrazione del legame Cu-O.

4.1.3.1 Molecole sonda

- H₂O

L'invio di acqua è stato condotto fino alla pressione di 19,5 mbar (Figura 4.35).

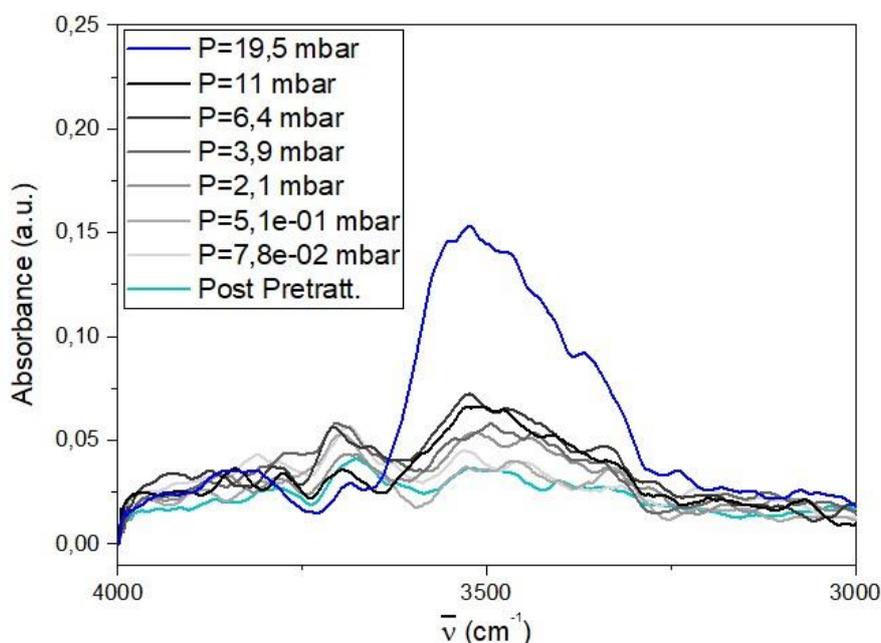


Figura 4.35 Spettro di vibrazione di stretching del legame O-H con invio di acqua su Cu₈₀Ce₂₀ calcinato.

Il comportamento è quello che ci si aspetterebbe all'aumento della pressione di invio dell'acqua: il picco tende debolmente a salire e solo a una pressione sostenuta (P=19,5 mbar) si nota un innalzamento consistente. Questa zona deve il segnale all'assorbimento delle radiazioni infrarosse da parte della vibrazione del legame O-H che subisce un allungamento. Il segnale tipico dell'acqua allo stato vapore, però, non si limita solo in questa zona: vibrazioni di piegamento del legame O-H dovrebbero comparire per lunghezze d'onda intorno ai 1800-1300 cm⁻¹ (IR inattivo). Non si osserva però alcun cambiamento in questa zona, zona che rimane disturbata vista la presenza di residui carboniosi (Figura 4.36).

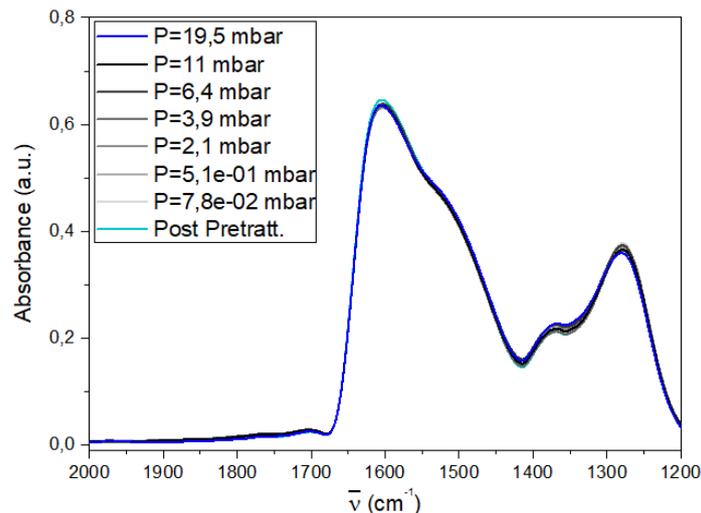


Figura 4.36 Regione $2000-1200\text{ cm}^{-1}$ del campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.

Lo spettro dell'espansione mostra un comportamento non concordo con ciò che ci si aspetterebbe (Figura 4.37).

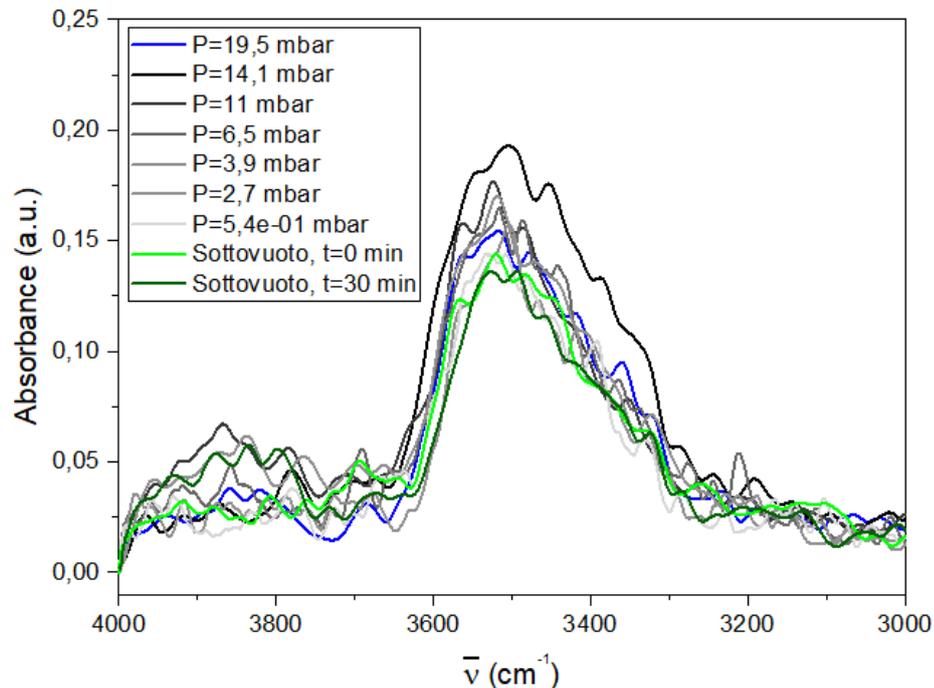


Figura 4.37 Spettro tra $4000\text{ e }3000\text{ cm}^{-1}$ durante l'espansione del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.

La Figura 4.37 mostra il picco alzarsi appena si inizia a fare l'espansione raggiungendo un massimo alla pressione di 14,1 mbar per poi abbassarsi gradualmente. Il comportamento, quindi, è decisamente diverso rispetto a quello dell'invio e ciò sottolinea come l'acqua si sia sui siti attivi. L'interazione è molto forte e dopo mezz'ora di espansione a tempo l'acqua continua ad essere legata ai siti attivi. Nelle altre regioni dello spettro, non è stato osservato alcun altro cambiamento.

- CO_2

Gli invii dell'anidride carbonica sono stati condotti fino alla pressione di 20,5 mbar. Il gas inviato, come si nota in Figura 4.38 e Figura 4.39, evidenziano l'aumento dell'intensità di assorbanza in corrispondenza di due regioni dello spettro.

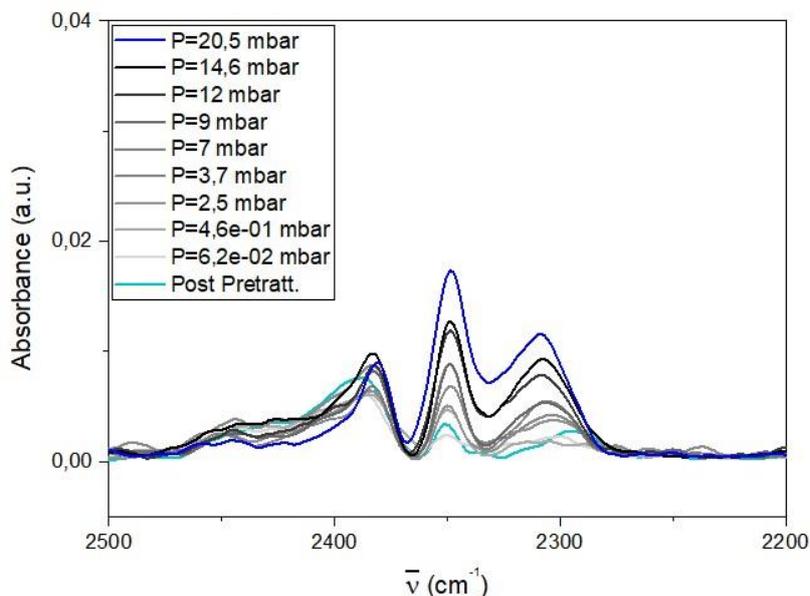


Figura 4.38 Regione dello spettro tra 2500 e 2200 cm^{-1} per $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con invio di CO_2 .

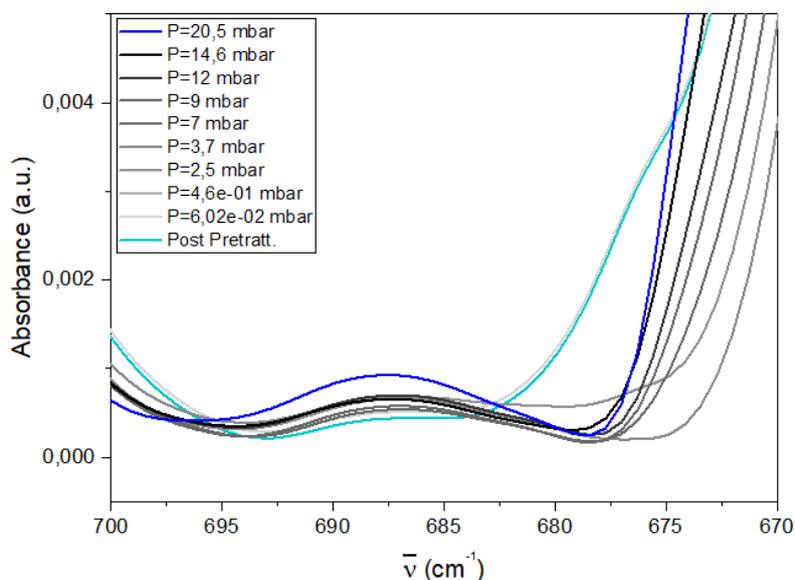


Figura 4.39 Regione dello spettro tra 700 e 670 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con invio di CO_2 .

La regione tra 2500 e 2200 cm^{-1} (Figura 4.38) mostra che l'andamento dello spettro assume una conformazione a tre picchi. È la zona che rimane sempre disturbata a causa dell'offset della colonna. Però l'aumento della CO_2 presente nella cella "in statico" ne fa derivare un incremento dell'intensità di assorbimento. L'alone intorno ai 2349 cm^{-1} è quindi la risultante delle vibrazioni di allungamento asimmetrico del legame O-C-O.

Una crescita davvero limitata la si osserva nella regione dello spettro inferiore ai 700 cm^{-1} , caratteristica delle vibrazioni di flessione del legame O-C-O (Figura 4.39).

L'espansione, invece, è stata spinta unicamente fino a raggiungere il vuoto e non è stata prolungata a tempo in quanto lo spettro preso sottovuoto ritorna ad essere quello ottenuto dall'analisi FT-IR successivamente al pretrattamento (Figura 4.40 e Figura 4.41).

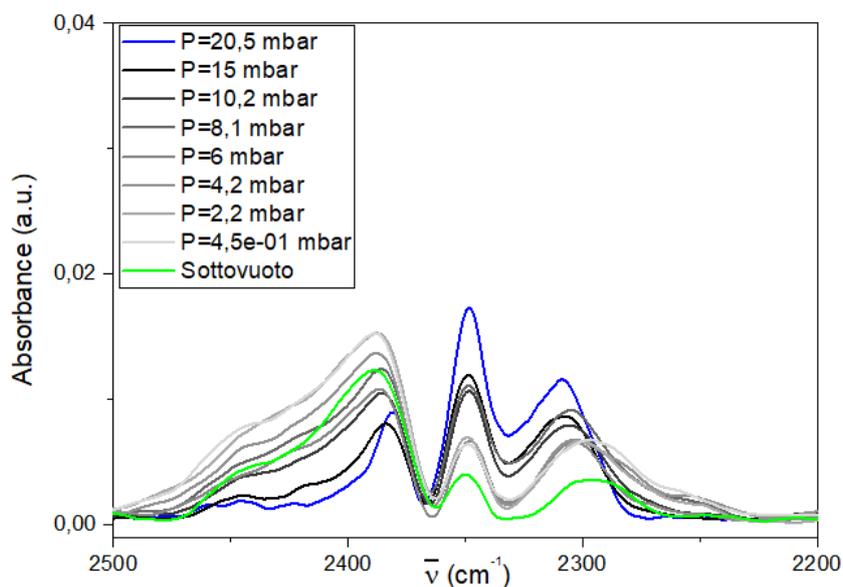


Figura 4.40 Regione dello spettro tra 2500 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con espansione.

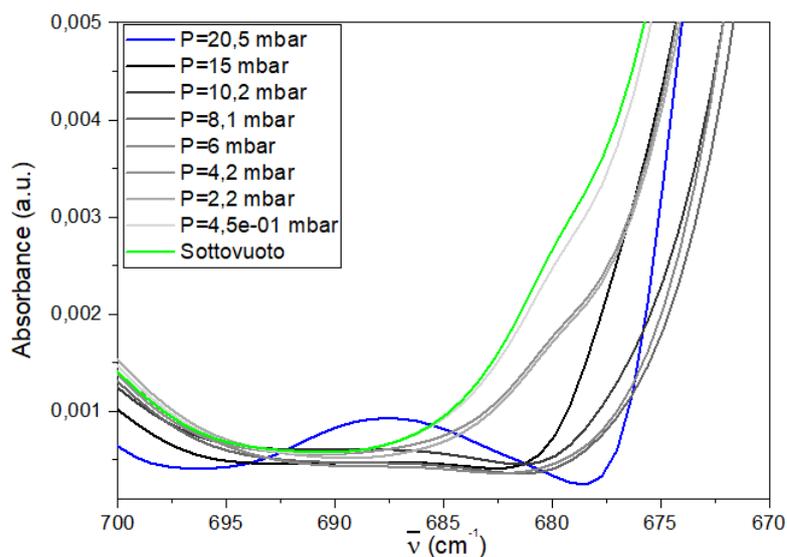


Figura 4.41 Regione dello spettro tra 700 e 670 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con espansione.

- CO

L'invio di CO è stato condotto a temperatura ambiente in quanto diversi articoli hanno studiato l'adsorbimento del gas su catalizzatori contenenti la ceria. Gli invii di CO sono stati condotti sul catalizzatore $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato incrementando la pressione di invio fino ad un massimo di 9 mbar. Non si è osservata la formazione di nuove specie se non la comparsa dei doppi picchi

caratteristici della CO, nella regione di lunghezza d'onda compresa tra 2250 e 2000 cm^{-1} tipica delle vibrazioni di stiramento del legame C-O (Figura 4.42).

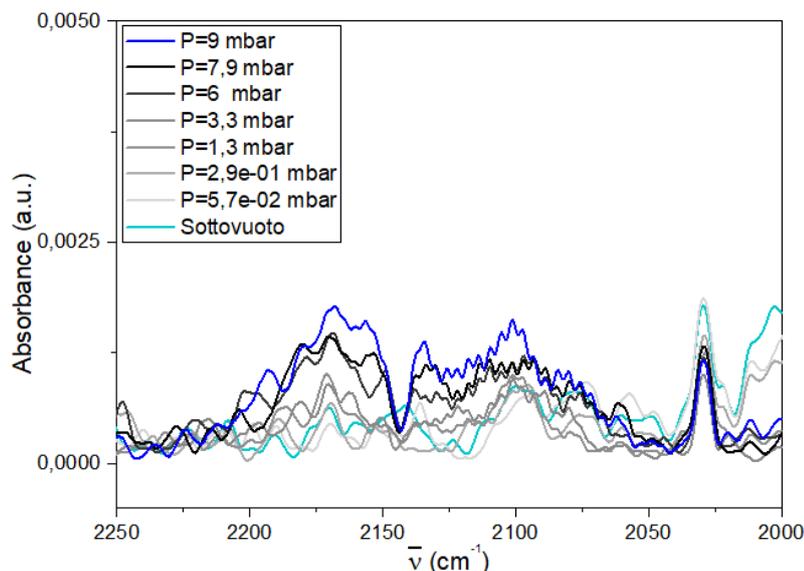


Figura 4.42 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con invio di CO.

L'espansione, invece, dell'ambiente della cella è stata spinta unicamente fino a riportare la pastiglia sottovuoto in quanto si è osservato il completo appiattimento del pico caratteristico della CO (Figura 4.43).

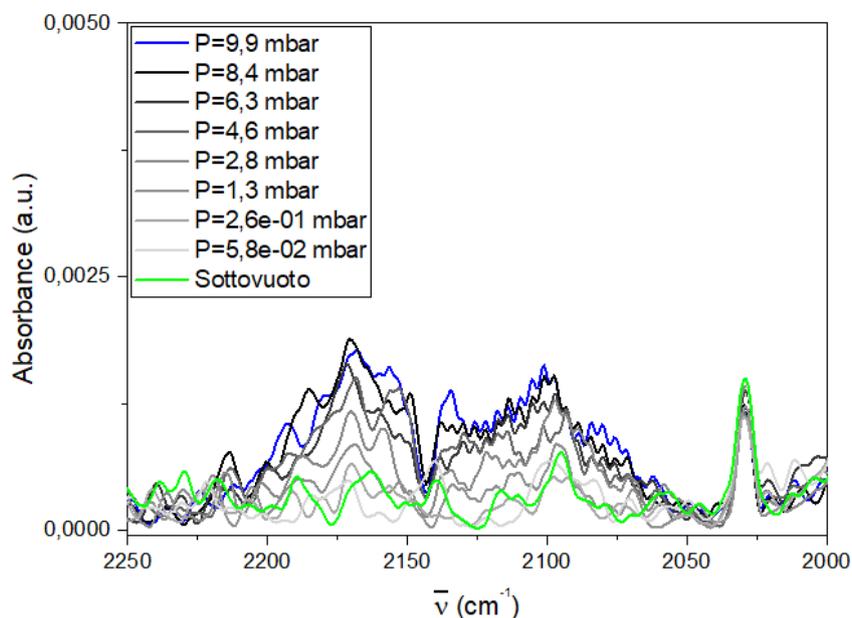


Figura 4.43 Regione tra 2230 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato con espansione di CO.

Si può quindi osservare l'assenza di interazione tra la molecola sonda e i siti attivi. L'intensità di assorbimento associata a doppio picco è comunque molto ridotta ($<0,00025$) per cui bisogna tener conto del rumore dello spettro che condiziona anche un terzo picco, che si trova tra i 2050 e 2000 cm^{-1} .

4.1.3.2 Discussione catalizzatore $Cu_{80}Ce_{20}$ calcinato

Il catalizzatore $Cu_{80}Ce_{20}$ calcinato ha mostrato risultati differenti rispetto ai catalizzatori a base rame. È stato l'unico di questa classe studiato anche nell'analisi "in statico" in quanto tra tutti è quello a cui era associata una resa in metanolo maggiore in un range di temperatura tra i 200 e 300 °C. Per questo motivo si è deciso di indagare sulla sua interazione con i reagenti e i prodotti della reazione principale e delle reazioni parassite.

Per questa analisi "in statico" il pretrattamento è stato suddiviso in due fasi: trattamento in temperatura sottovuoto e trattamento in temperatura in ambiente ricco di idrogeno. Questo ultimo passaggio è risultato fondamentale per garantire la riduzione dell'ossido di rame in rame metallico. Oltre alla scomparsa del picco caratteristico dell'ossido di rame, una ulteriore dimostrazione dell'effettivo trattamento riducente lo si evince dalla pastiglia finale, post analisi (Figura 4.44).



Figura 4.44 Pastiglia post analisi "in statico".

A causa di questo fenomeno, si è scelto di operare ad una temperatura di pretrattamento di 350 °C, leggermente inferiore a quella di calcinazione, per evitare il fenomeno di sinterizzazione. Infatti, la presenza di Cu metallico va in conflitto con una analisi spettroscopica ad infrarossi: è stato dimostrato che i metalli hanno il rifiuto dell'infrarosso (IR) [58]. Inoltre, la sinterizzazione è un fenomeno che porta alla coalescenza delle particelle con diminuzione dell'area superficiale specifica volumica (e quindi alla diminuzione della densità del numero di siti attivi) e quindi alla diminuzione dell'intensità delle bande IR. La temperatura di 350 ° è risultata ottimale per non portare all'appiattimento dello spettro del campione durante l'analisi.

Il catalizzatore in esame ha mostrato una ottima affinità con l'acqua e una buona affinità con l'anidride carbonica con adsorbimento di entrambe le molecole in corrispondenza dei siti attivi con la comparsa dei picchi caratteristici di legame. Diversi, invece, sono stati i risultati associati all'invio di monossido di carbonio: per questo tipo di analisi non è stata impiegata la cella a freddo "in statico". Questa scelta è stata associata a diversi studi in letteratura che hanno evidenziato come la ceria sia molto affine alla molecola di CO e che l'adsorbimento si verifica anche a temperatura ambiente. In particolare, *A. Kitla et al.*, 2013 [58] ha eseguito l'adsorbimento di CO a 303 K per studiarne l'interazione con i siti attivi disponibili di diversi catalizzatori, in particolare catalizzatori CeO_2/ZrO_2 supportati da rame/nickel. Purtroppo, l'intensità di assorbimento associata al picco comparso per la presenza di CO nella cella "in statico" è molto bassa e disturbata dal rumore dello strumento.

4.2 Risultati cella in operando

4.2.1 Catalizzatori a base indio

L'analisi spettroscopica "in operando" ha lo scopo di ricreare le condizioni della reazione di idrogenazione della CO_2 in metanolo al fine di analizzare i meccanismi che avvengono in corrispondenza del catalizzatore. Questo tipo di tecnica impiega una cella con finestre in ZnSe dentro cui vengono montate delle pastiglie di campioni solidi di 13 mm di diametro (Figura 4.45).

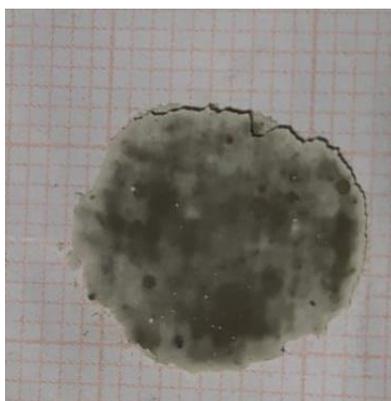


Figura 4.45 Pastiglia di In_2O_3 calcinato e diluito.

Per questo tipo di analisi, è stato scelto nella classe dei catalizzatori a base indio, l'ossido di indio calcinato la cui polvere è caratterizzata da un colore grigiastro.

Per il catalizzatore è stata mantenuta la stessa diluizione dell'analisi "in statico" formando una miscela con 80%wt di KBr e 20%wt di campione. Il peso associato a questo tipo di pastiglia è in un range tra i 35 e 50 mg, quello associato alle pastiglie dell'analisi "in statico" è invece molto minore (12-20 mg). Oltre alle dimensioni diverse, quindi, anche lo spessore della pastiglia risulterà essere maggiore. Una analisi di spettroscopia infrarossa è stata effettuata sulla pastiglia del catalizzatore con acquisizione di uno spettro (Figura 4.46).

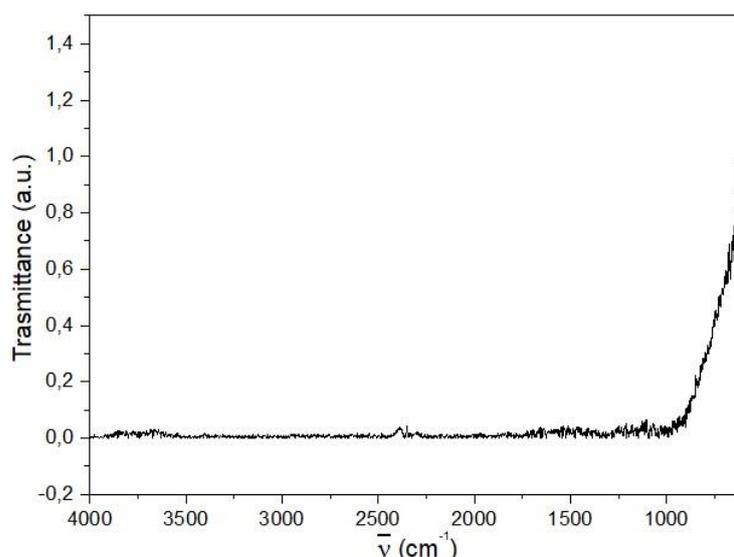


Figura 4.46 Spettro in trasmittanza dell'ossido di indio calcinato.

Da Figura 4.46 si nota come le radiazioni infrarosse vengano totalmente assorbite dal campione, producendo quindi uno spettro in trasmittanza completamente piatto. Nonostante si stia

lavorando con una miscela con una diluizione molto spinta, il campione a base indio ha mostrato una assorbanza delle lunghezze d'onda delle radiazioni IR troppo elevata.

4.2.2 $Cu_{80}Ce_{20}$ calcinato

Per lo studio di questa tipologia di catalizzatore sono state mantenute le stesse condizioni di miscela dell'analisi "in statico": 80%wt di $Cu_{80}Ce_{20}$ calcinato e 20%wt di KBr. Una pastiglia, con un diametro di circa 13 mm, è stata posta nella cella "in operando".

Il pretrattamento, eseguito con una rampa di 10 °C/min, è stato nuovamente condotto fino alla temperatura di 350 °C. L'evoluzione dello spettro durante questa fase è stata suddivisa nelle regioni di lunghezza d'onda in cui sono evidenziati dei cambiamenti.

La Figura 4.47 è riferita alla regione dello spettro caratteristica delle vibrazioni di stiramento del legame O-H.

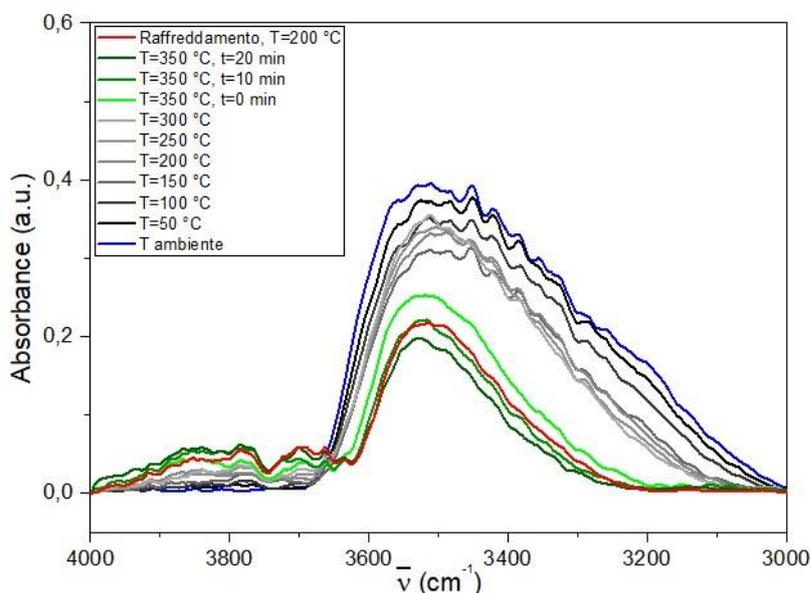


Figura 4.47 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} durante il pretrattamento del $Cu_{80}Ce_{20}$ calcinato.

Si nota, all'aumentare della temperatura, una diminuzione progressiva dell'intensità dello spettro. Questo comportamento è associato al desorbimento delle specie contenenti il gruppo O-H, principalmente acqua. Lo spettro raffreddato a 200 °C mostra dell'acqua ancora adsorbita sul catalizzatore, ma ridotta rispetto alla condizione iniziale.

La Figura 4.48 mostra il desorbimento quasi immediato della CO_2 adsorbita sui siti attivi sul campione. Per temperature >50 °C si nota l'appiattimento del picco associato alla vibrazione di stiramento del legame O-C-O.

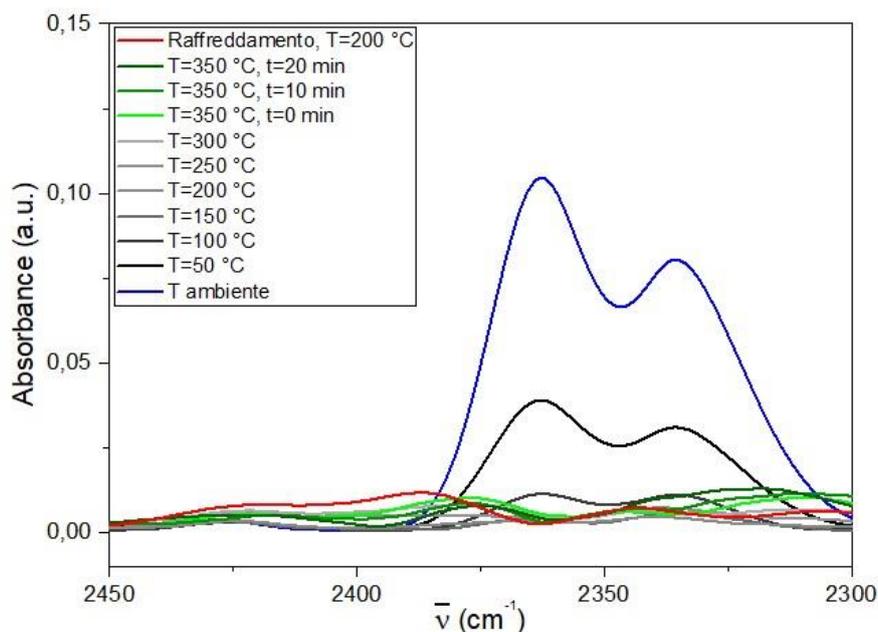


Figura 4.48 Regione dello spettro tra 2450 e 2300 cm^{-1} durante il pretrattamento del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.

La regione dei carbonati, invece, mostra un riarrangiamento dell'alone a doppio picco con l'aumentare della temperatura (Figura 4.49). Ciò è associato, oltre al desorbimento dei carbonati, all'effetto della temperatura che può alterare la posizione e l'intensità delle bande di assorbimento.

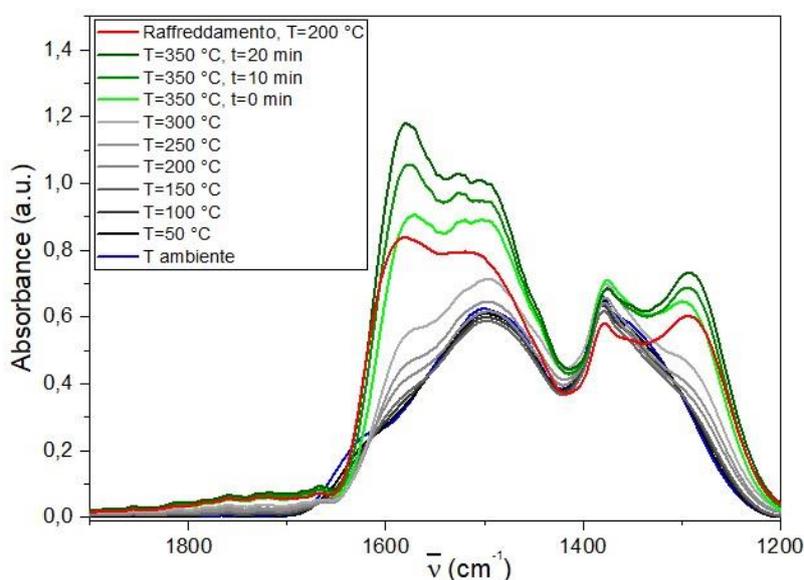


Figura 4.49 Regione dello spettro tra 1900 e 1200 cm^{-1} per il $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato durante il pretrattamento.

Dalla Figura 4.50 si riporta il comportamento dello spettro a lunghezze d'onda inferiori ai 700 cm^{-1} .

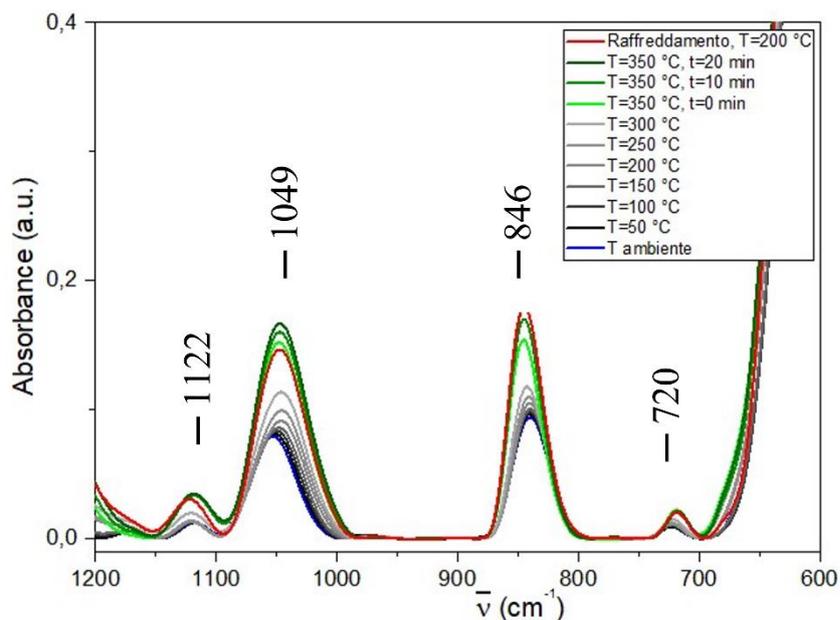


Figura 4.50 Regione tra 1200 e 600 cm^{-1} dello spettro del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato durante il pretrattamento.

La Figura 4.50 mette in luce quattro picchi diversi:

- A $\sim 1122 \text{ cm}^{-1}$ il picco indica diverse modalità di vibrazioni flessionali del legame Cu-O [59];
- Invece le bande associate a 1049 e 720 cm^{-1} sono associate alle strutture carbonate, con il picco a $\sim 846 \text{ cm}^{-1}$ che può indicare le vibrazioni di piegamento del legame O-C-O [54], [55].

L'aumento dell'intensità dei picchi può essere nuovamente associato all'effetto della temperatura.

4.2.2.1 Fase di riduzione

L'invio della miscela di idrogeno e biossido di carbonio è stata effettuato in temperatura (rampa $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) fino a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura poi mantenuta per 10 minuti. Oltre alle variazioni dello spettro dovuto all'invio si notano i segnali principali della CO_2 , in quanto l'idrogeno non emette radiazioni IR.

Le Figura 4.51 e Figura 4.52 mostrano i segnali associati alle vibrazioni di stiramento e di piegamento del legame carbonio-idrogeno. Esse sono quindi correlate con l'ingresso di anidride carbonica nella cella "in operando".

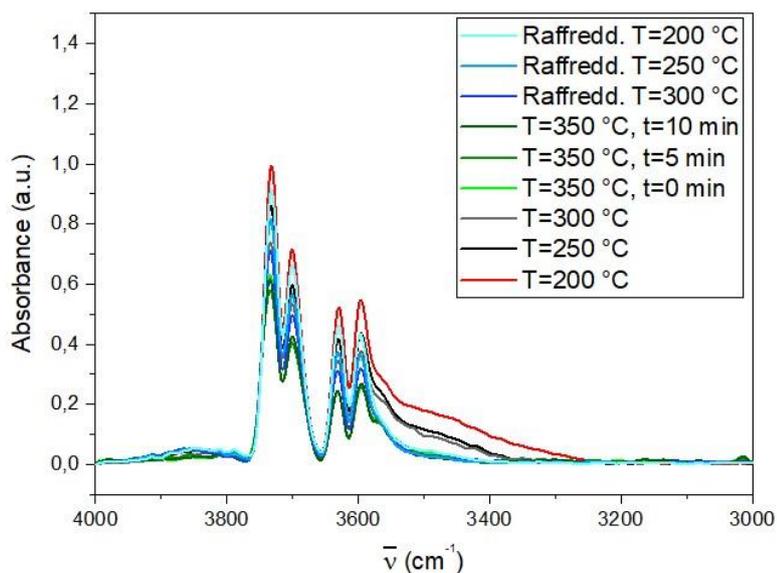


Figura 4.51 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato durante la fase di riduzione.

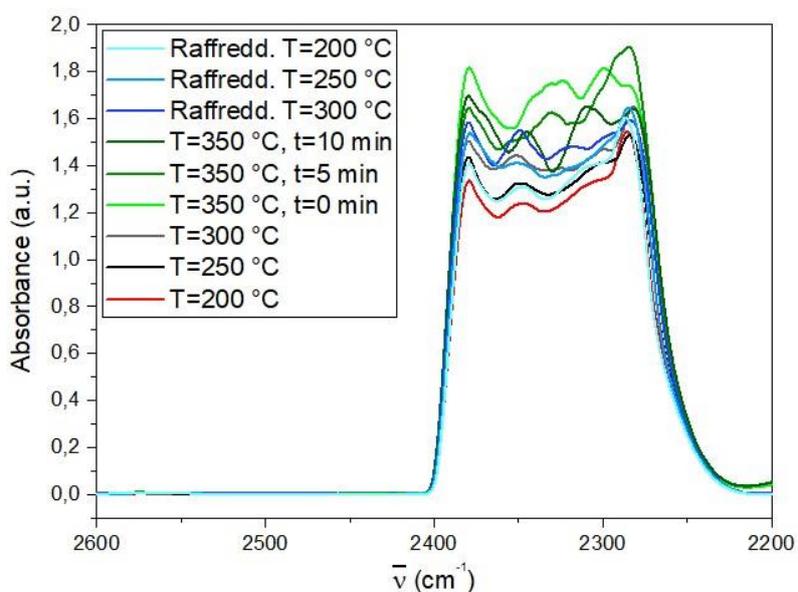


Figura 4.52 Regione dello spettro tra 2600 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato durante la fase di riduzione.

Interessanti sono invece i cambiamenti a livello delle altre regioni.

Nella Figura 4.53 si osserva come l'andamento della banda associata ai carbonati muta il suo andamento influenzata dall'aumento della temperatura.

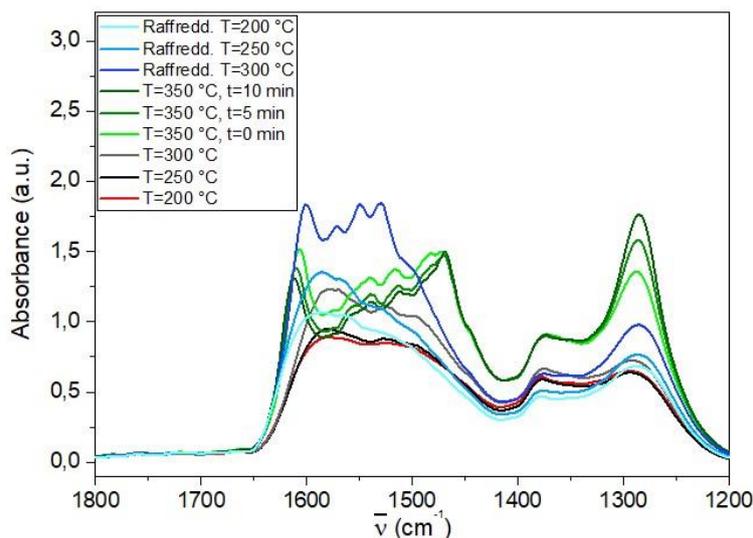


Figura 4.53 Regione tra 1800 e 1200 cm^{-1} dello spettro del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato durante la fase di riduzione.

Il raffreddamento successivo alla riduzione, però, riporta lo spettro ad una condizione molto simile a quella iniziale.

Dalla Figura 4.54 si nota che il picco intorno a 1122 cm^{-1} ha mantenuto la sua intensità di assorbimento. Questo comportamento può essere associato alla riduzione non parziale dell'ossido di rame: si ha quindi la riduzione solo superficiale dell'ossido con il bulk del rame che mantiene il suo stato ossidato.

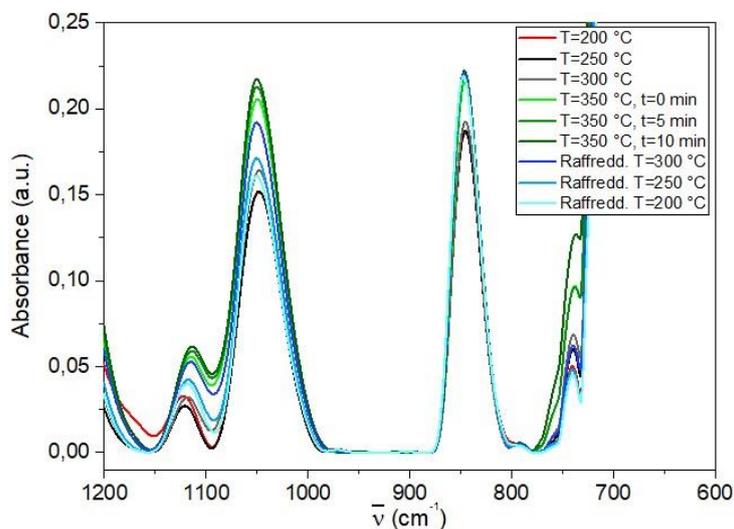


Figura 4.54 Regione dello spettro tra 1200 e 600 cm^{-1} per il campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ durante la riduzione.

Oltre a queste bande associate a specie precedentemente adsorbite, si ha avuto anche la comparsa di nuovi picchi relativi a nuove specie prodotte, come si osserva dalla Figura 4.55.

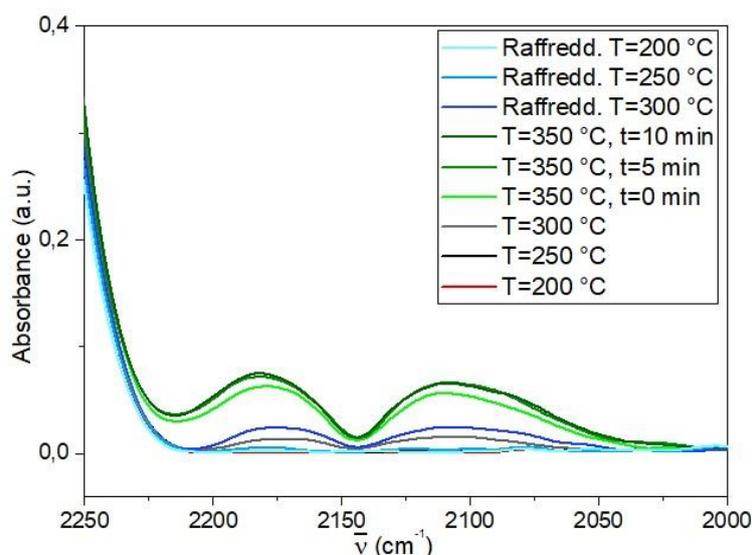


Figura 4.55 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} del campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ durante la riduzione.

Come si può osservare dalla Figura 4.55 a partire da temperature superiori ai 300 °C, la banda a doppio picco, associata alle vibrazioni di stretching del legame C-O, inizia ad aumentare la sua intensità di assorbimento. Questo fenomeno mette in luce la produzione di monossido di carbonio a partire dalla CO_2 e dall'idrogeno attraverso la reazione di *reverse water gas shift*. L'interazione che si viene a creare tra i siti attivi e le molecole di CO però è così debole, che il flusso in uscita tenderà a far uscire completamente questo gas. Nel raffreddamento, infatti, per temperature inferiori ai 300 °C, si ritorna alle condizioni di partenza.

4.2.2.2 Fase di attivazione

La fase di attivazione ha riportato nuovamente il campione a 350 °C con 2 °C/min. La Figura 4.56 è associata alla formazione dei doppi picchi caratteristici della CO.

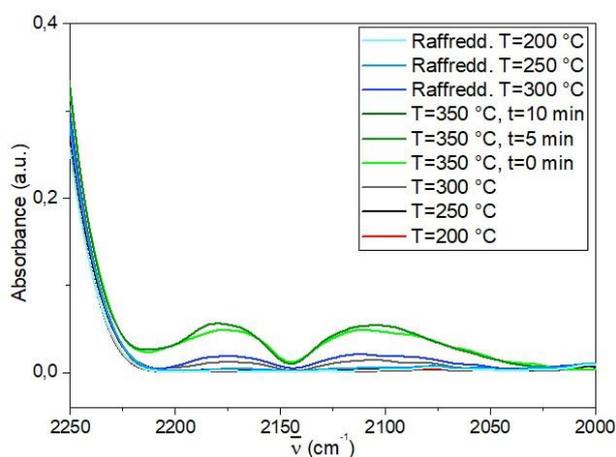


Figura 4.56 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} durante la fase di attivazione del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato.

Si osserva nuovamente la produzione di CO per temperature superiori ai 300 °C a seguito della reazione parassita di *reverse water gas shift*. Le molecole di CO, però, tendono ad abbandonare facilmente l'ambiente di reazione non legandosi al catalizzatore.

La comparsa di un nuovo picco, intorno ai 3000 cm^{-1} di lunghezza d'onda, lo si osserva mantenendo l'isoterma della temperatura di $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.57). Questo picco si trova in una zona associata alla vibrazione di stiramento del legame C-H per gli alcani e può essere associato alla comparsa di metano.

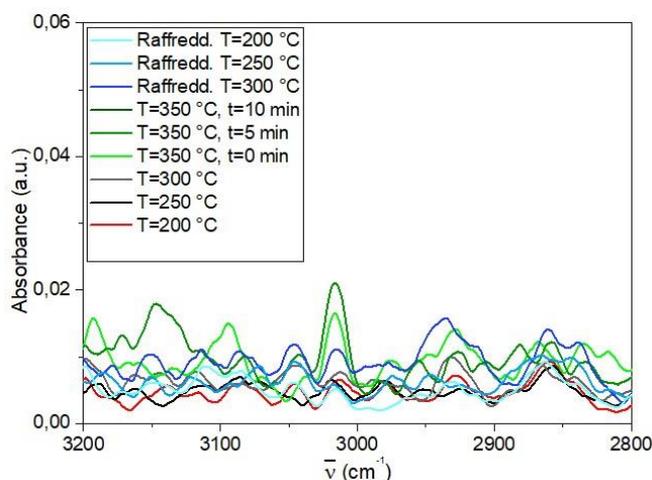


Figura 4.57 Regione dello spettro tra 3200 e 2800 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato in fase di attivazione.

L'andamento delle specie presenti in uscita dalla cella è stato analizzato attraverso uno spettrometro di massa (Figura 4.58).

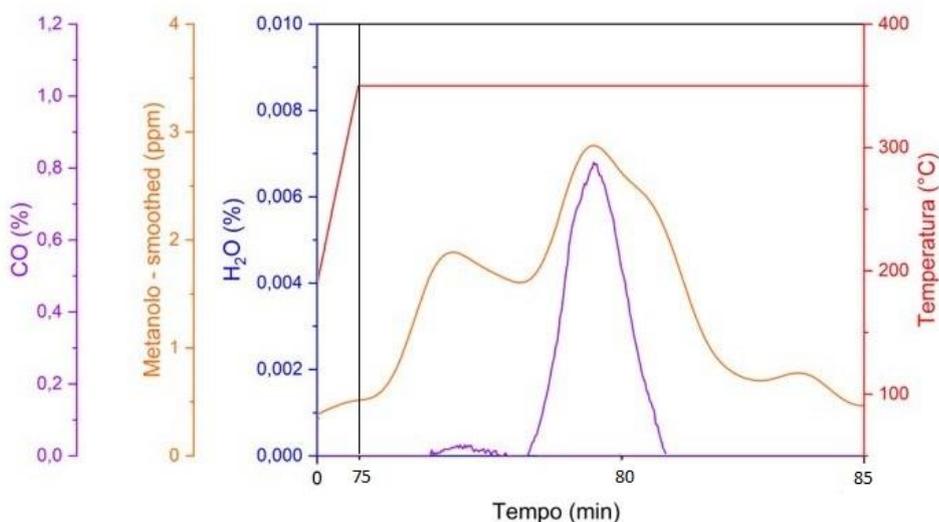


Figura 4.58 . Andamento delle concentrazioni dei gas in uscita durante la fase di attivazione.

Si osserva come la comparsa di CO non sia solo rilevata dall'analisi spettroscopica, ma anche dallo spettrometro di massa, con un picco raggiunto massimo alla temperatura di $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le concentrazioni riferite al metanolo, invece, sono irrilevanti rispetto alle altre specie e quindi le sue quantità sono state riportate in ppm. Si osserva però un leggero incremento durante l'isoterma a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$: questa condizione operativa è però termodinamicamente sfavorevole per la reazione di idrogenazione della CO_2 a metanolo.

4.2.2.3 *Discussione*

L'analisi "*in operando*" condotta sul campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ calcinato ha permesso di studiare i meccanismi della reazione di idrogenazione dell'anidride carbonica a metanolo.

Il pretrattamento, essenziale per aumentare la densità di siti attivi disponibili e per la riduzione dell'ossido di rame, ha portato al non completo desorbimento dell'acqua. Ciò è dovuto ad una limitazione della cella "*in operando*" che non lavora sottovuoto, ma in flusso di azoto. L'effetto della temperatura, infatti, contribuisce al desorbimento della sostanza sul campione e garantisce quindi una pulizia maggiore. Lo spettro associato alla pastiglia post pretrattamento mostra, inoltre, nella zona di lunghezza d'onda inferiore ai 1200 cm^{-1} la presenza di dei picchi. Confrontando la Fig.5.45 con la Fig.5.28 si osserva la corrispondenza tra i tre picchi a ~ 1053 , ~ 839 e $\sim 724\text{ cm}^{-1}$. Questo comportamento simile sottolinea come queste specie adsorbite sia associate proprio al catalizzatore impiegato.

I trattamenti TPR di riduzione e di attivazione hanno portato alla comparsa di CO a temperature superiori i $300\text{ }^\circ\text{C}$: questo gas è stato rilevato sia attraverso l'analisi di spettroscopia infrarossa, ma anche grazie lo spettrometro di massa. Il monossido di carbonio, però, non ha alcuna con i siti attivi del catalizzatore, in accordo con l'analisi in-statico.

Un altro prodotto parassita è il metano. Esso è prodotto dall'idrogenazione della CO_2 a temperature superiori i $350\text{ }^\circ\text{C}$: responsabile di questo fenomeno è il Cu metallico, ridotto nella fase di riduzione, che quindi è il sito attivo della reazione. Nella fase di riduzione, infatti, non si osserva la sua formazione poiché l'ossido di rame deve ancora esser ridotto.

Per quanto riguarda la produzione di metanolo, invece, i suoi gruppi funzionali non sono stati rilevati dallo spettro infrarosso. Lo spettrometro di massa, però, ha permesso di individuare la sua concentrazione nel gas in uscita: un leggero aumento è stato riscontrato nella fase di attivazione.

4.2.3 *$\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato*

Per l'analisi di questo catalizzatore sono state mantenute le stesse condizioni di miscela dell'analisi "*in operando*" del campione calcinato corrispondente: 80%wt di $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato e 20%wt di KBr. Una pastiglia, con un diametro di circa 13 mm, è stata posta nella cella "*in operando*".

La prima fase ha riguardato il pretrattamento con una temperatura massima di $350\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), inferiore quindi a quella di calcinazione. Il pretrattamento ha previsto un raffreddamento finale fino alla temperatura di $50\text{ }^\circ\text{C}$. Si nota dalla Figura 4.59 che lo spettro relativo alle vibrazioni di stiramento del legame O-H si appiattisce totalmente: vi è quindi il completo desorbimento dell'acqua e delle altre sostanze presenti sul campione con il gruppo funzionale O-H.

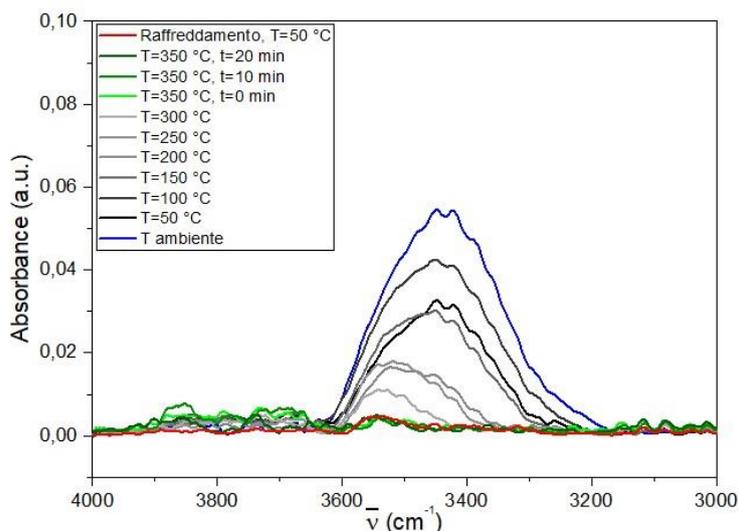


Figura 4.59 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante il pretrattamento.

La Figura 4.60 riporta la regione dello spettro caratteristica dell'anidride carbonica adsorbita. Il segnale, per la pastiglia appena inserita nella cella, ha una intensità molto ridotta. Con l'aumentare della temperatura si verifica un ingrossamento della banda associato all'effetto della temperatura che ne muta l'intensità. Infatti, il campione raffreddato mostra un picco pressoché assente.

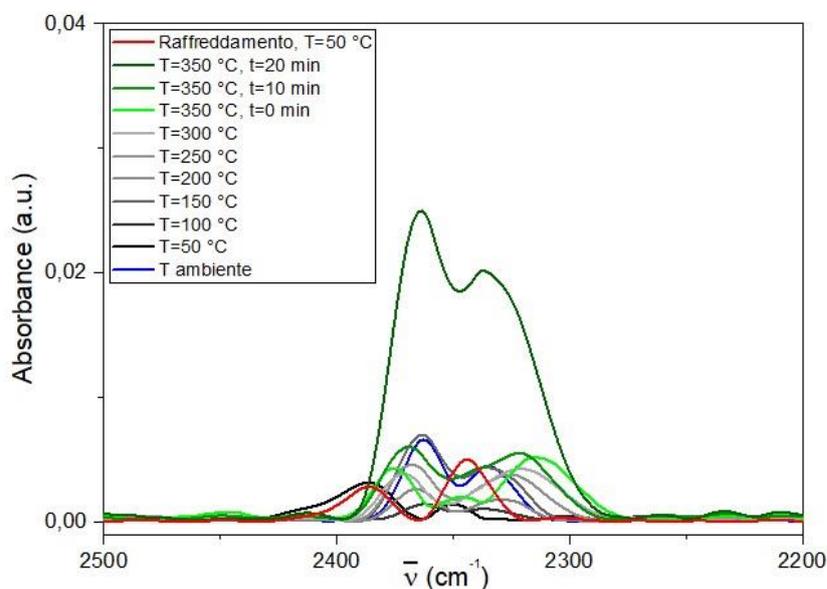


Figura 4.60 Regione dello spettro tra 2500 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante il pretrattamento.

La Figura 4.61 è relativa alla zona dei carbonati. L'incremento della temperatura porta al desorbimento delle specie, ma anche al riarrangiamento della banda che, in seguito al raffreddamento, continua ad avere una forma diversa da quella iniziale.

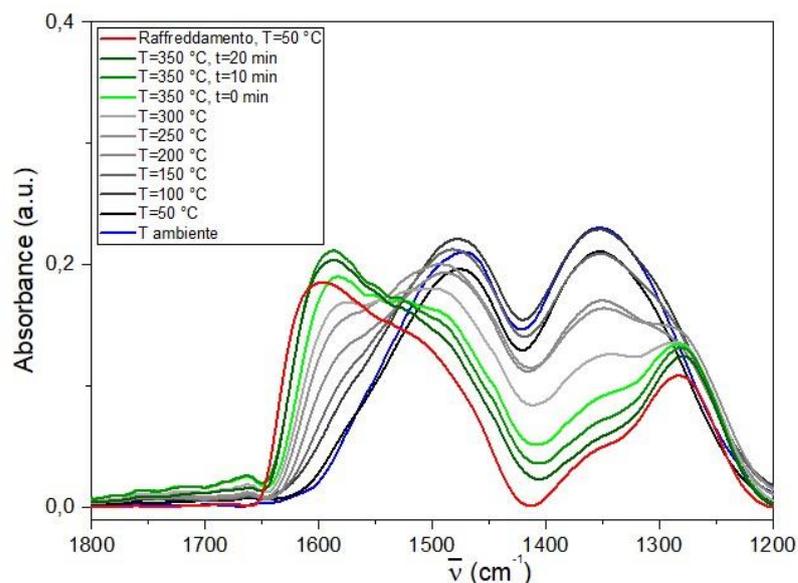


Figura 4.61 regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante il pretrattamento.

La Figura 4.62 mette in luce la presenza di picchi diversi:

- A $\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ il picco indica diverse modalità di vibrazioni flessionali del legame Cu-O [59];
- Invece le bande associate a 1050 e 720 cm^{-1} sono associate alle strutture carbonato, con il picco a $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$ che può indicare le vibrazioni di piegamento del legame carbonio-idrogeno [54], [55];
- Il picco a $\sim 908 \text{ cm}^{-1}$ è dovuto alle vibrazioni di piegamento del legame carbonio-idrogeno delle specie carbonato [55].

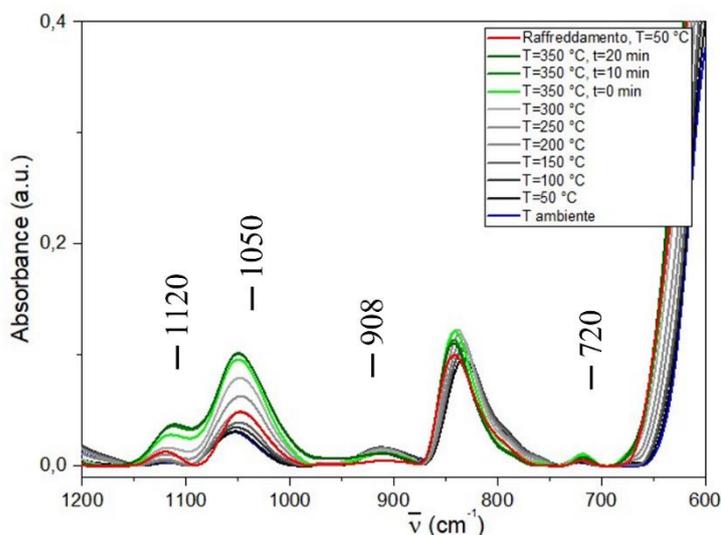


Figura 4.62 Regione dello spettro tra 1200 e 600 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante il pretrattamento.

4.2.3.1 Fase di riduzione

L'invio della miscela di idrogeno e biossido di carbonio è stata effettuato in temperatura (rampa 5 °C/min) fino a 350 °C , temperatura poi mantenuta per 10 minuti. Gli spettri ottenuti mostrano

variazioni dovute all'inizio, oltre ai segnali principali della CO₂, in quanto l'idrogeno non emette radiazioni IR. Le Figura 4.63 e Figura 4.64 mostrano i principali segnali caratteristici della CO₂ gassosa associati alle vibrazioni di stiramento e piegamento del legame O-C-O.

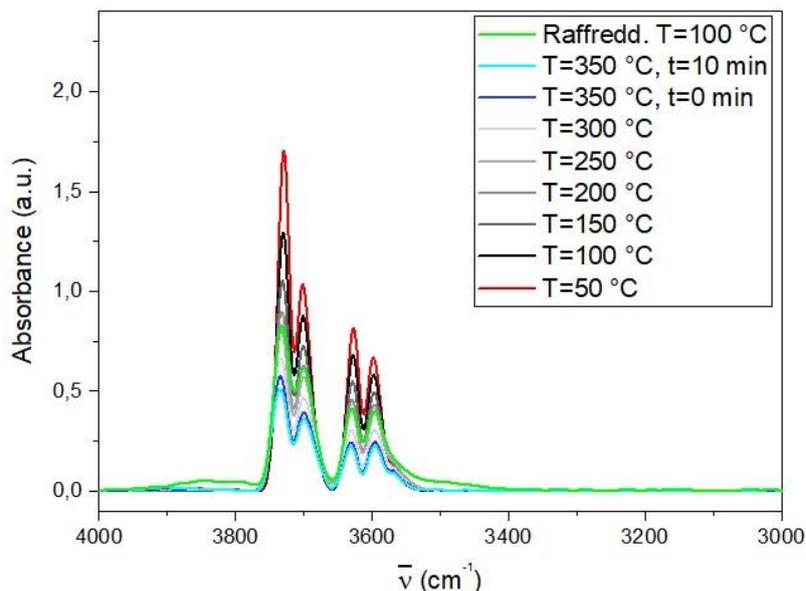


Figura 4.63 Regione dello spettro tra 4000 e 300 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante la riduzione.

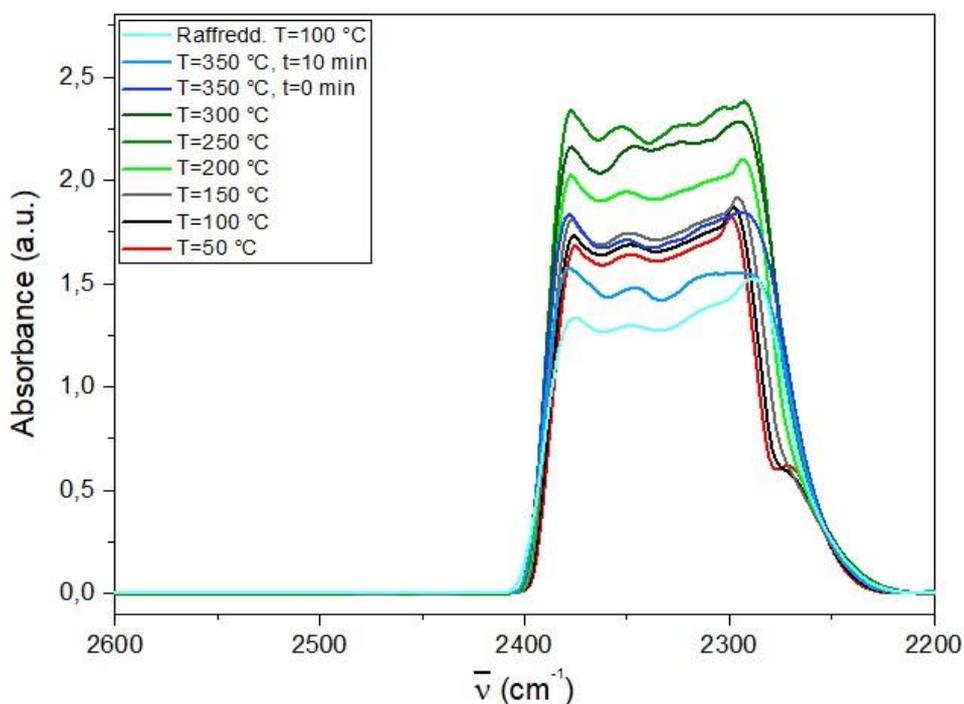


Figura 4.64 Regione dello spettro tra 2600 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante la riduzione.

Gli spettri riportati nelle Figura 4.65 e Figura 4.66 sono relativi alle lunghezze d'onda associate alle vibrazioni dei legami caratteristici dei carbonati. Si osserva che per entrambe le figure, il trattamento riducente ha portato ad un aumento delle bande e dei picchi caratteristici. Ciò può

essere associato alla formazione di nuovi carbonati durante l'analisi che si sono successivamente adsorbiti sul campione invecchiato.

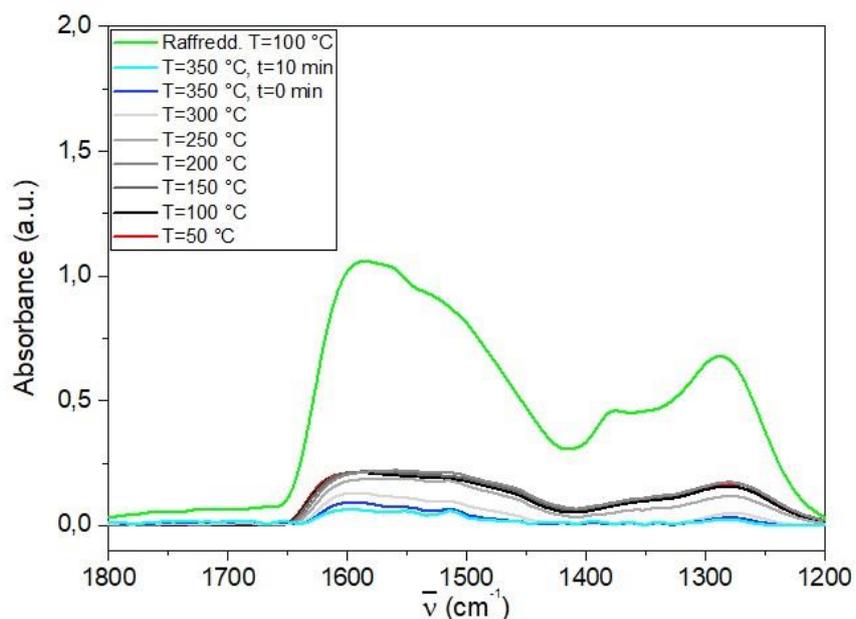


Figura 4.65 regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante la riduzione.

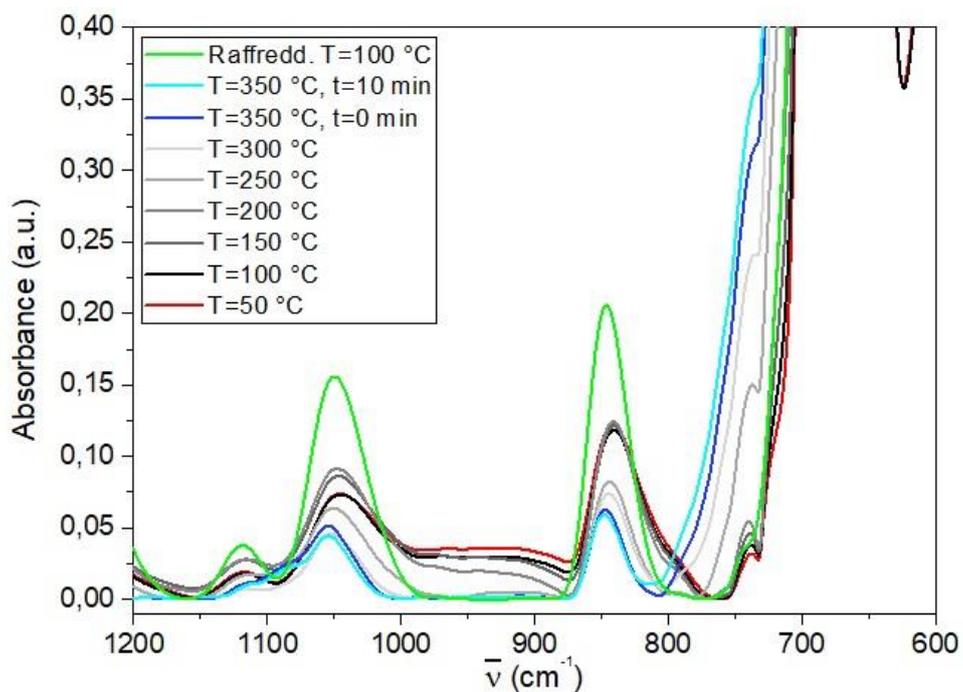


Figura 4.66 Regione dello spettro tra 1200 e 600 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante la riduzione.

Come si nota dalla Figura 4.67, l'aumento progressivo di temperatura ha innescato la reazione parassita di *reverse water gas shift* con la comparsa, per una temperatura superiore ai 350 °C, della banda a doppio picco caratteristica della CO. Anche in questo caso, la CO non tende ad adsorbirsi sul catalizzatore invecchiato, ma viene allontanata insieme al flusso in uscita.

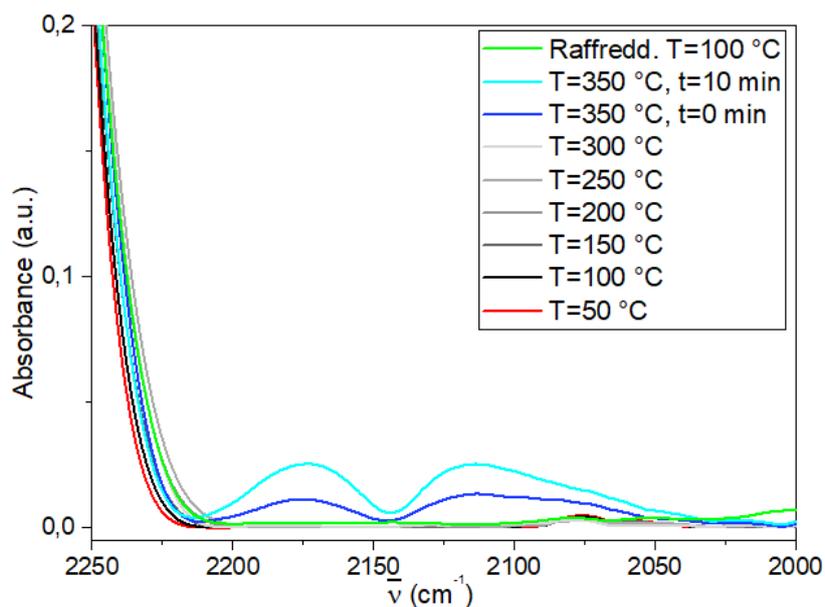


Figura 4.67 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante la riduzione.

4.2.3.2 Fase di attivazione

La fase di attivazione, condotta con le stesse condizioni operative di quella di riduzione, ha previsto il mantenimento del campione in isoterma a 350 °C per 15 minuti. Anche con il trattamento di attivazione si osserva la comparsa di doppio picco caratteristico associato al legame C-O del monossido di carbonio. Nel dettaglio, dalla Figura 4.68 si nota come il profilo tenda a comparire raggiungendo la temperatura di 350 °C la cui intensità continua a salire mantenendo l'isoterma.

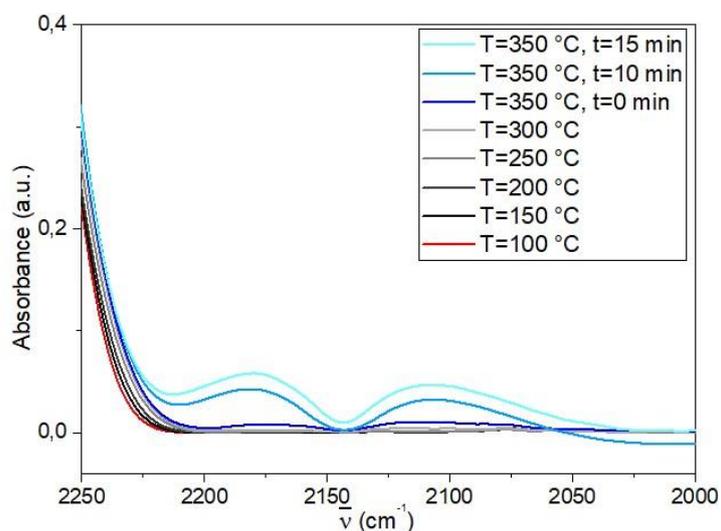


Figura 4.68 Regione dello spettro tra 2250 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante l'attivazione.

Invece, la Figura 4.69 riporta la lunghezza d'onda caratteristica delle vibrazioni di stiramento del legame C-H degli alcani. Non si nota la comparsa di alcun picco se non i disturbi associati allo strumento.

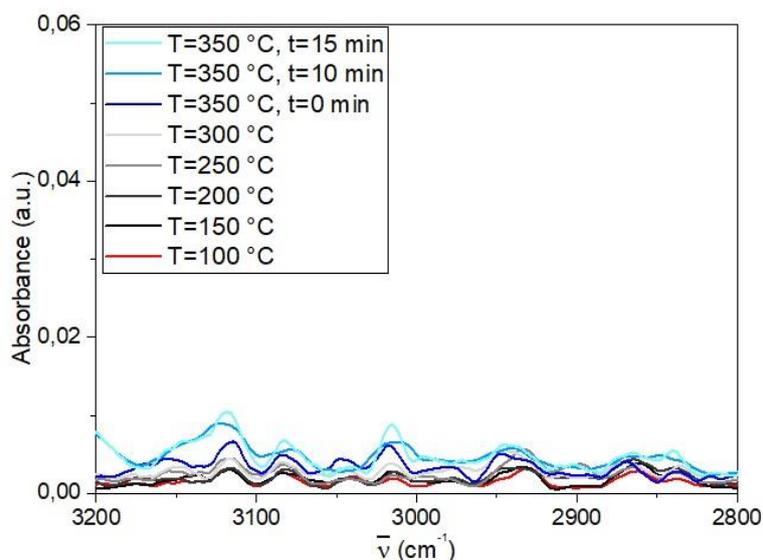


Figura 4.69 Regione dello spettro tra 3200 e 2800 cm^{-1} del $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato durante l'attivazione.

La Figura 4.70 mette in relazione le concentrazioni dei gas in uscita dalla cella “*in operando*”. L’acqua risulta avere una concentrazione in uscita nulla e costante per tutto il tempo di reazione. La presenza di metanolo, invece, all’inizio è nulla, ma subisce un leggero aumento raggiunta la temperatura di 350 °C. Stesso comportamento è associabile alla concentrazione di CO: lo spettrometro individua la sua presenza unicamente quando sono raggiunti i 350 °C.

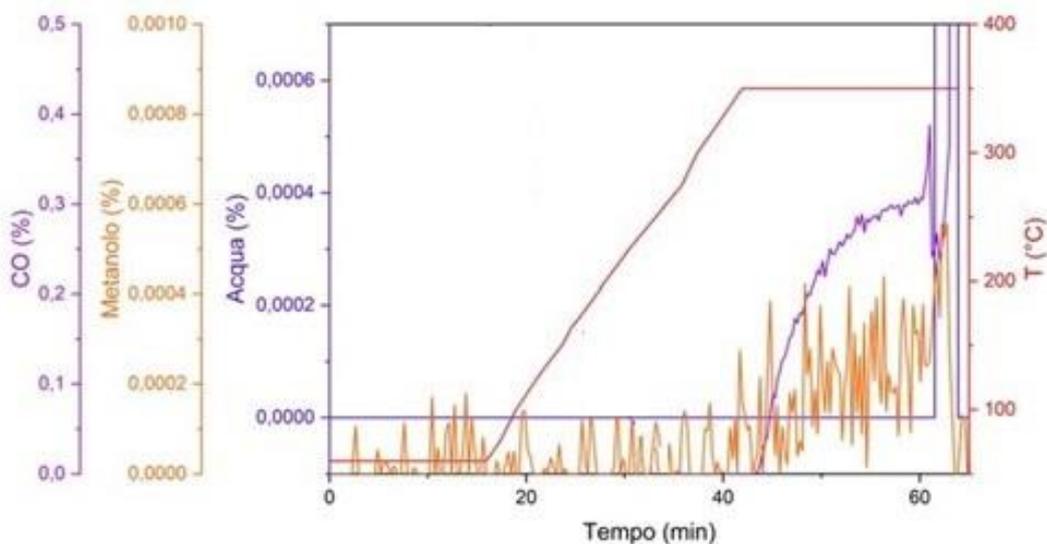


Figura 4.70 Andamento dei gas in uscita dalla cella “*in operando*” durante la fase di attivazione per il campione $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato.

4.2.3.3 Discussione

L’analisi “*in operando*” del campione invecchiato ha portato a risultati non completamente concordanti con quelli ottenuti sull’analisi del campione calcinato.

Il pretrattamento, condotto con le stesse condizioni del catalizzatore calcinato, ha mostrato la minor affinità tra l’acqua e la pastiglia $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato. Si ha infatti il completo

desorbimento, a differenza del campione calcinato in cui rimaneva adsorbita. Sul campione fresco, inoltre, vi è la presenza di meno CO_2 adsorbita: sul catalizzatore invecchiato, avendo già incontrato l'ambiente della reazione presa in esame, sono presenti maggiori residui carboniosi. Si osserva infatti la presenza di un picco a circa 908 cm^{-1} che è dovuto alle specie carboniose, assente nel catalizzatore calcinato.

Fondamentale, anche per questo campione, è la fase di riduzione: la Figura 4.71. mostra la pastiglia di $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato post analisi. Si osserva come il colore sia diventato rossiccio, segno che è avvenuta la riduzione dell'ossido di rame a rame metallico.



Figura 4.71 Pastiglia $\text{Cu}_{80}\text{Ce}_{20}$ invecchiato post analisi.

La produzione di CO , sia nelle fasi di riduzione che attivazione, è avvenuta attraverso il meccanismo della reazione parassita di *reverse water gas shift*. Per questo campione, però, le temperature a partire dalle quali si è intravisto la banda a doppio picco, caratteristico del gas, sono state intorno ai $350\text{ }^\circ\text{C}$. Nel campione calcinato, invece, si intravedeva già con una temperatura di $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Inoltre, per questo campione, non è stata osservata la formazione di metano.

La produzione di metanolo è nuovamente minima, ma progressiva nonostante non sia rilevata dalla spettroscopia IR.

4.2.4 $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato

Il catalizzatore calcinato è stato miscelato con il KBr per ottenere una pastiglia più trasparente all'IR. I rapporti di miscelazione sono stati gli stessi del campione precedente: 80%wt di $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato e 20%wt di KBr. È stata fatta una pastiglia con 13 mm di diametro (Figura 4.72) e posta nella cella.



Figura 4.72 Pastiglia di $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato mi miscelato con KBr.

Un trattamento in temperatura è stato effettuato per indurre il desorbimento delle specie adsorbite. È stato condotto con una rampa di 10 °C/min mantenendo una isoterma per 10 minuti. La Figura 4.73 riporta l'andamento dell'acqua adsorbita sul catalizzatore con il trattamento in temperatura. Si osserva il desorbimento progressivo all'aumentare della temperatura con la completa rimozione delle specie con il gruppo funzionale O-H.

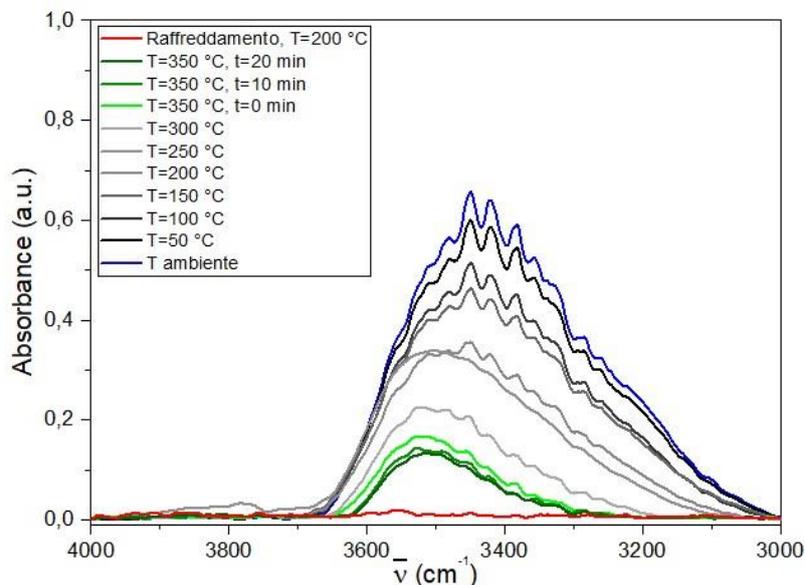


Figura 4.73 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante il pretrattamento.

La presenza della CO_2 è rappresentata attraverso la Figura 4.74. Il gas, adsorbito sul catalizzatore, viene totalmente rimosso grazie al trattamento in temperatura.

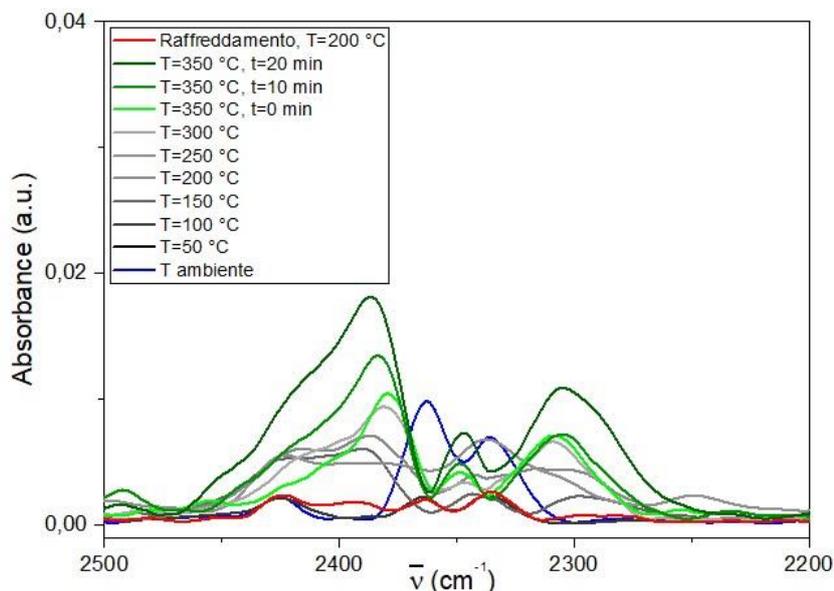


Figura 4.74 Regione tra 2500 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante il pretrattamento.

La Figura 4.75 mostra il comportamento della regione caratteristica delle specie carbonate. La banda subisce un riarrangiamento di intensità e forma a causa dell'aumento della temperatura, con conseguente alzamento dei due picchi principali.

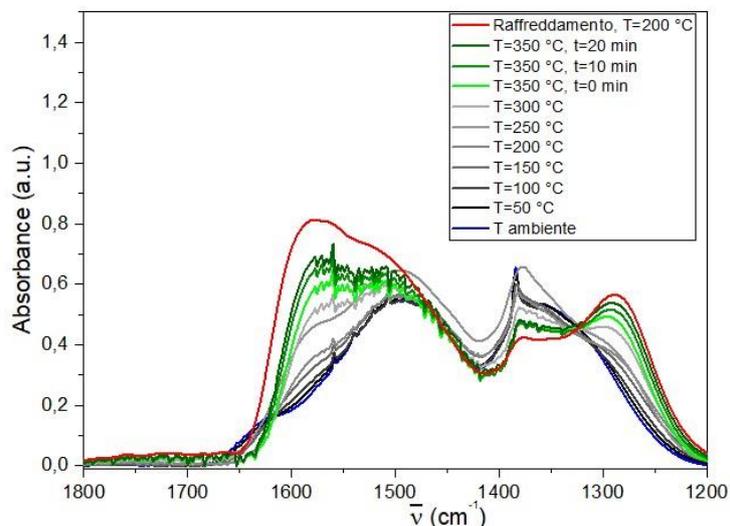


Figura 4.75 Regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante il pretrattamento.

Si osserva, dalla Figura 4.76, la presenza di quattro picchi caratteristici:

- A $\sim 1116 \text{ cm}^{-1}$ il picco indica diverse modalità di vibrazioni flessionali del legame Cu-O [59];
- Invece le bande associate a 1045 e 714 cm^{-1} sono associate alle strutture carbonate, con il picco a $\sim 847 \text{ cm}^{-1}$ che può indicare le vibrazioni di piegamento del legame carbonio-idrogeno [54], [55].

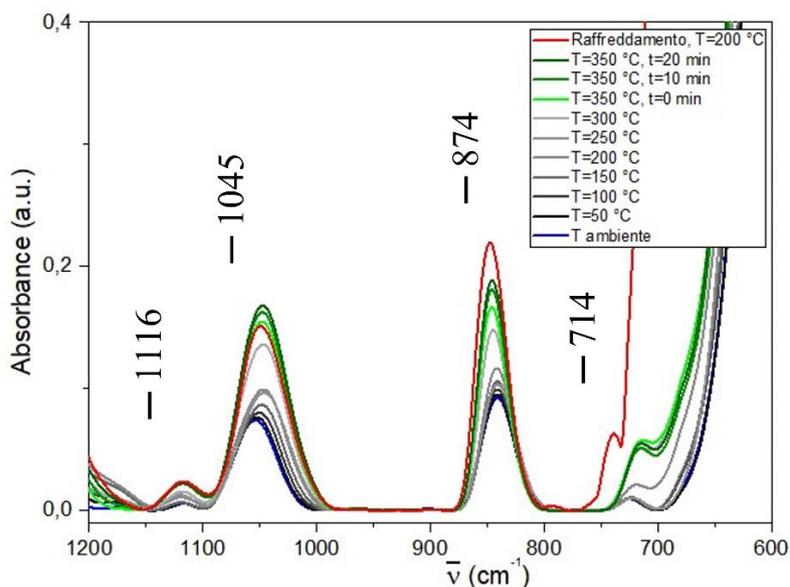


Figura 4.76 Regione dello spettro tra 1200 e 600 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante il pretrattamento.

4.2.4.1 Fase di riduzione

La fase di riduzione ha seguito una rampa di 2 °C/min fino alla temperatura di 350 °C con flusso di idrogeno e CO₂. In seguito ad una isoterma mantenuta per 10 minuti, il campione è stato raffreddato a 200 °C. Le Figura 4.77 e Figura 4.78 mostrano i segnali associati alle vibrazioni di stiramento e di piegamento del legame carbonio-idrogeno. Esse sono quindi correlate con l'ingresso di anidride carbonica nella cella "in operando".

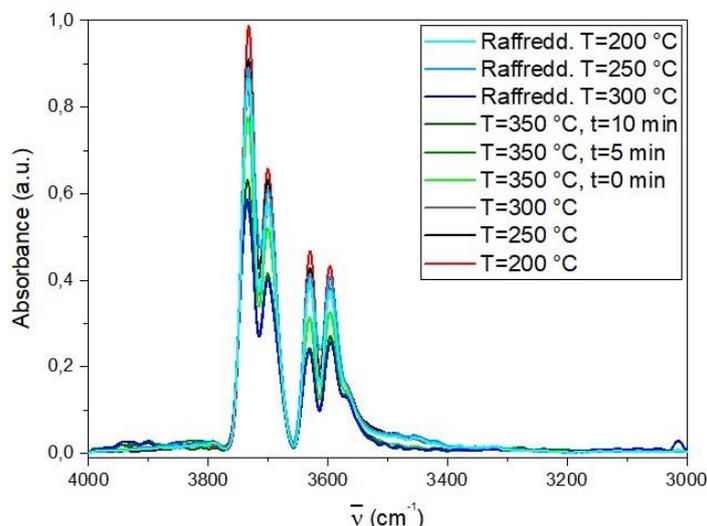


Figura 4.77 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm⁻¹ del Cu₆₀Ce₄₀ calcinato durante riduzione.

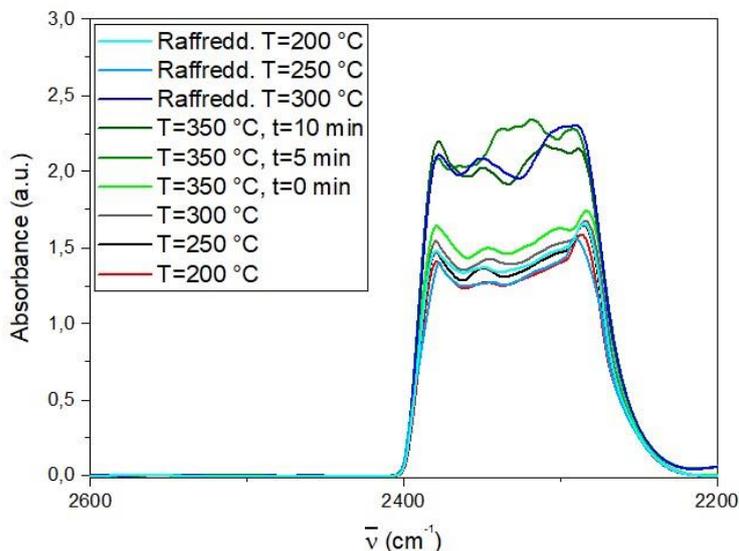


Figura 4.78 Regione dello spettro tra 2600 e 2200 cm⁻¹ del Cu₆₀Ce₄₀ calcinato durante la riduzione.

Rilevanti sono invece i comportamenti delle altre regioni. La Figura 4.79 mostra il comportamento della banda dei carbonati. Nonostante il trattamento riducente sia condotto in temperatura, non si osserva alcuna variazione dell'alone.

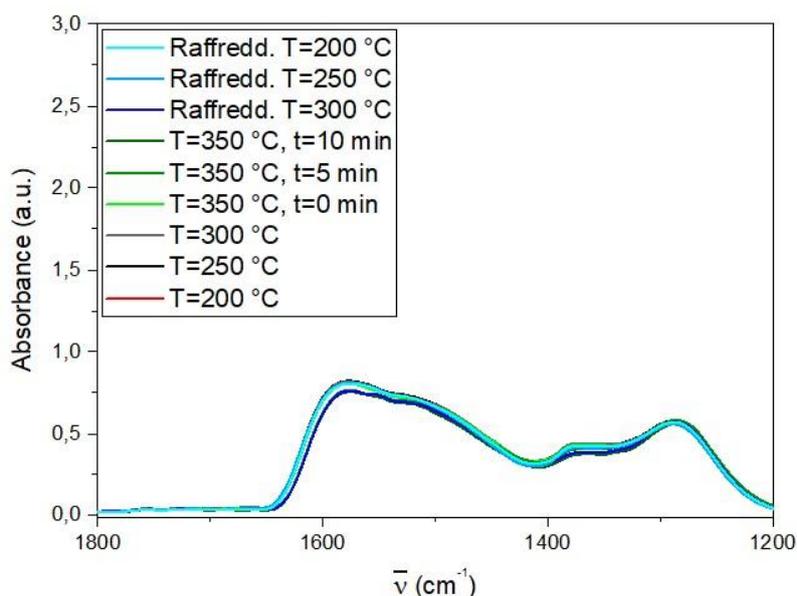


Figura 4.79 Regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante la riduzione.

Anche la banda con lunghezze d'onda inferiori ai 1200 cm^{-1} non mostra alcun cambiamento durante la fase di riduzione (Figura 4.80).

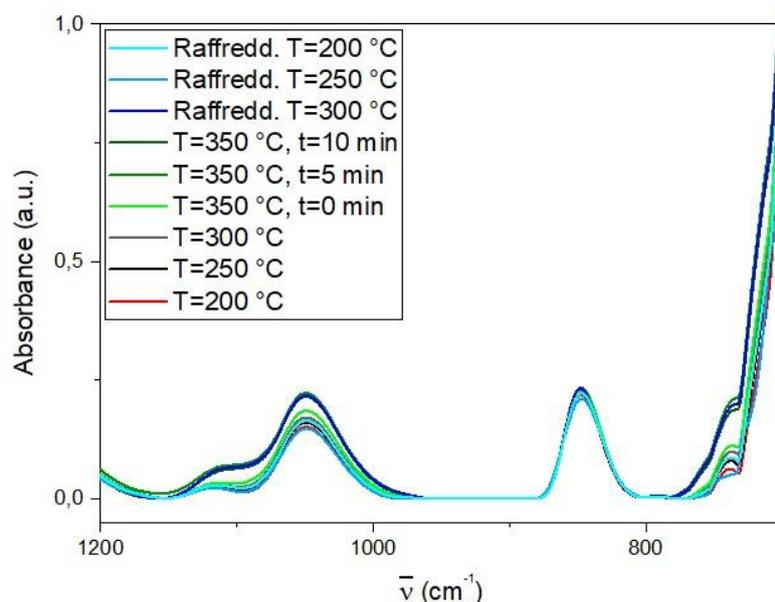


Figura 4.80 Regione dello spettro tra 1200 e 700 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante la riduzione.

A partire dalla temperatura di 300 °C, si verifica la comparsa del doppio picco caratteristico della CO (Figura 4.81). La sua presenza nell'ambiente della cella "in operando" continua ad esserci anche durante il raffreddamento: a 300 °C si osserva ancora il suo segnale. Anche in questo caso, la CO non tende ad adsorbirsi sul catalizzatore, ma fuoriesce dalla cella con il flusso in uscita.

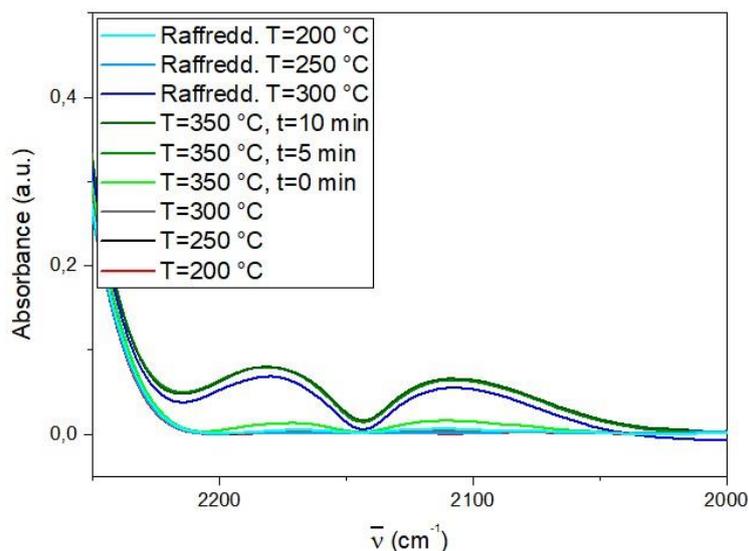


Figura 4.81 Regione dello spettro tra 2300 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante la riduzione.

4.2.4.2 Fase di attivazione

La fase di attivazione ha riportato nuovamente il campione a 350 °C con una rampa di 2 °C/min. L'isoterma è stata mantenuta per 15 minuti valutando il comportamento del catalizzatore attraverso la spettroscopia infrarossa. La Figura 4.82 mostra la regione caratteristica della CO. Mantenuta la temperatura per 5 minuti a 350 °C, si osserva la formazione di CO attraverso la reazione parassita di *reverse water gas shift*. La formazione risulta essere costante, con una quasi sovrapposizione degli spettri.

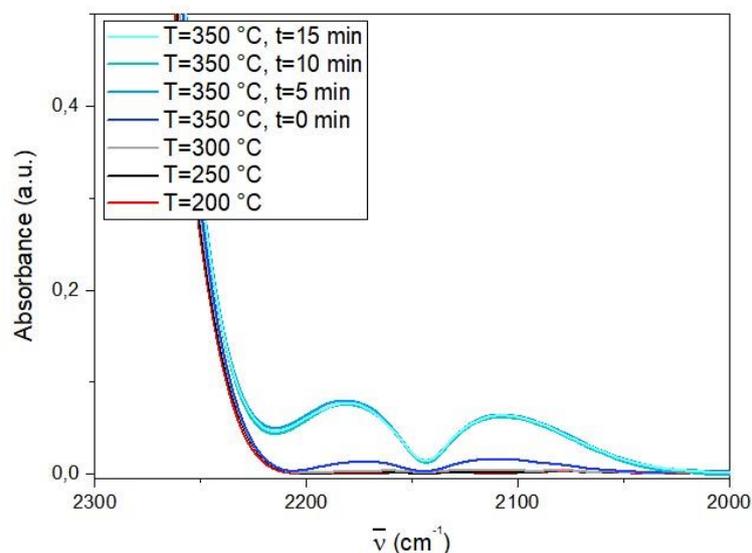


Figura 4.82 Regione dello spettro tra 2300 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante attivazione.

Il campione $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato porta alla produzione di metano (Figura 4.83). Raggiunta la temperatura di 350 °C, si inizia a intravedere l'aumento di intensità di un picco intorno ai 3000 cm^{-1} , picco che poi si alza mantenendo la temperatura costante. Si creano quindi le condizioni termodinamicamente favorevoli per la reazione parassita di produzione di metano.

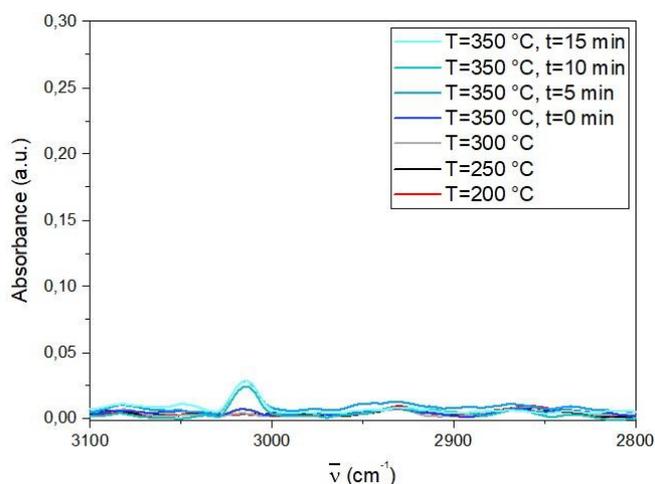


Figura 4.83 Regione dello spettro tra 3100 e 2800 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ calcinato durante attivazione.

Lo spettrometro di massa ha individuato la comparsa di CO e di metanolo alla temperatura di 350 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.84). Si trattano di aumenti molto ridotti con concentrazioni molto basse per entrambe le sostanze.

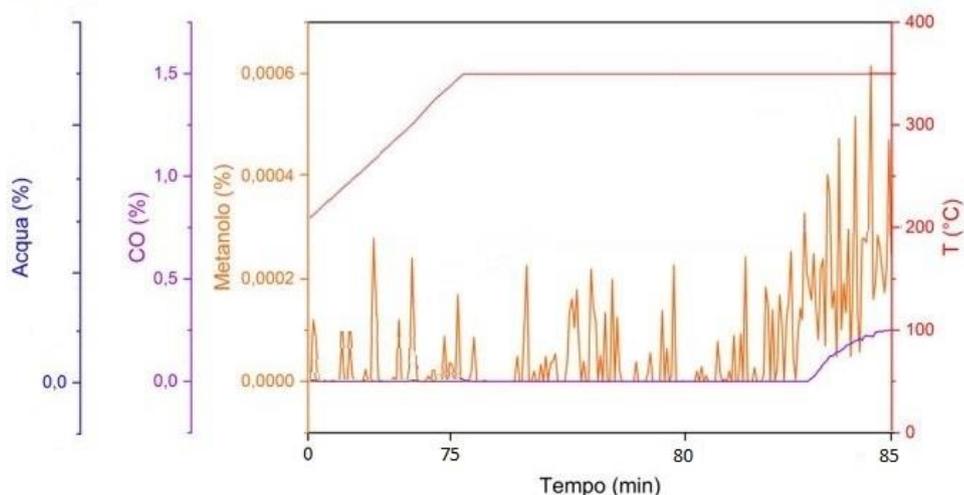


Figura 4.84 Analisi dello spettrometro di massa dei gas in uscita durante l'attivazione.

4.2.4.3 Discussione

L'analisi "in operando" è stata strutturata per garantire la riduzione dell'ossido di rame: il Cu metallico è infatti il sito attivo disponibile per la reazione di idrogenazione dell'anidride carbonica a metanolo. Come si nota dalla Figura 4.85, la pastiglia post analisi mostra un colore rossastro tipico del rame metallico.

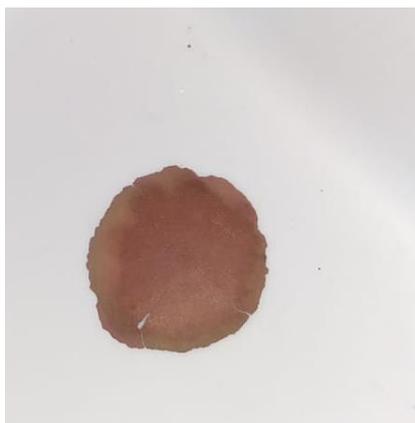


Figura 4.85 Pastiglia $Cu_{60}Ce_{40}$ post analisi "in operando".

Il pretrattamento ha portato alla completa rimozione delle specie contenenti il gruppo funzionale O-H, ma non al completo desorbimento delle specie carbonatate. I picchi caratteristici per lunghezze d'onda inferiori ai 1200 cm^{-1} sono gli stessi individuati per il campione $Cu_{80}Ce_{20}$.

Le fasi di riduzione e attivazione non hanno portato alcuna variazione ai residui carbonati, mostrando quindi la grande affinità con il campione in esame. La CO, invece, si è formata a seguito di una reazione parassita in entrambe le due analisi per temperature superiori ai 350 °C .

Durante la fase di attivazione è stata osservata la formazione del picco caratteristico del metano. La vibrazione di stiramento del legame C-H ha prodotto un picco grazie alla presenza del Cu metallico che agisce da sito attivo per la reazione tra CO_2 e H_2 .

Lo spettrometro di massa rileva, per una temperatura di 350 °C costante e mantenuta per un tempo maggiore di 5 minuti, la formazione di metanolo. Si fa sempre riferimento a concentrazioni molto ridotte, affette dalle imprecisioni dello strumento e non rilevate dalla spettroscopia IR, ma l'aumento è costante.

4.2.5 $Cu_{60}Ce_{40}$ invecchiato

Per il catalizzatore invecchiato sono state mantenute le condizioni di miscelazione del campione calcinato: 80%wt di $Cu_{60}Ce_{40}$ invecchiato e 20%wt di KBr.

Le condizioni di pretrattamento sono state mantenute le stesse dell'analisi con il campione calcinato (350 °C , 10 °C/min). La Figura 4.86 riporta l'andamento dell'acqua adsorbita sui siti attivi durante il pretrattamento. Si nota il desorbimento progressivo delle specie con il gruppo funzionale O-H con l'aumento della temperatura. Il raffreddamento successivo mostra una percentuale irrisoria di specie ancora adsorbite.

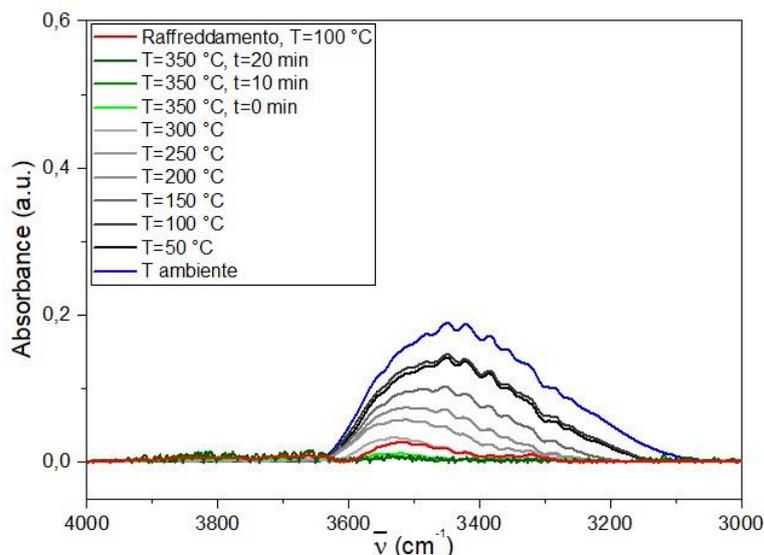


Figura 4.86 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante il pretrattamento.

Il doppio picco associato all'anidride carbonica adsorbita sul catalizzatore subisce una variazione di intensità a seguito della variazione di temperatura (Figura 4.87).

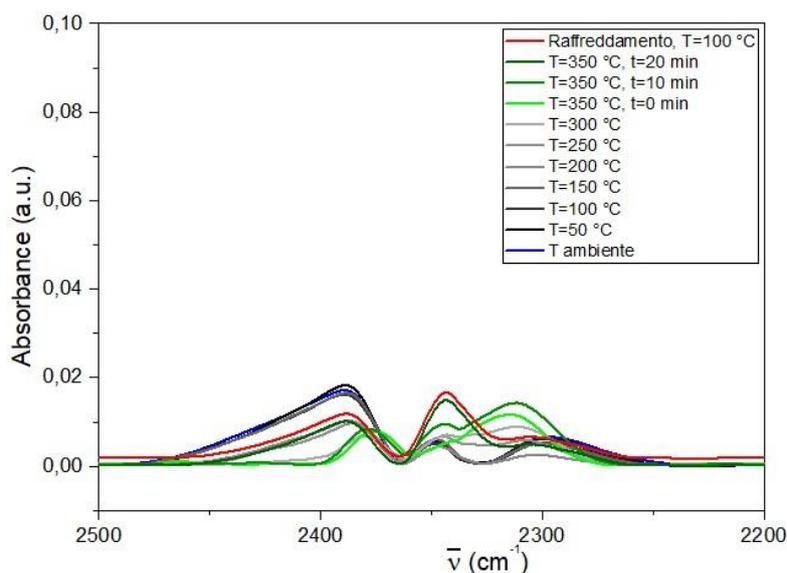


Figura 4.87 Regione tra 2500 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante il pretrattamento.

La Figura 4.88 è relativo al comportamento della banda dei carbonati, la quale subisce un riarrangiamento di intensità e forma a seguito dell'aumento della temperatura. Si ottiene quindi un alzamento dei due picchi principali.

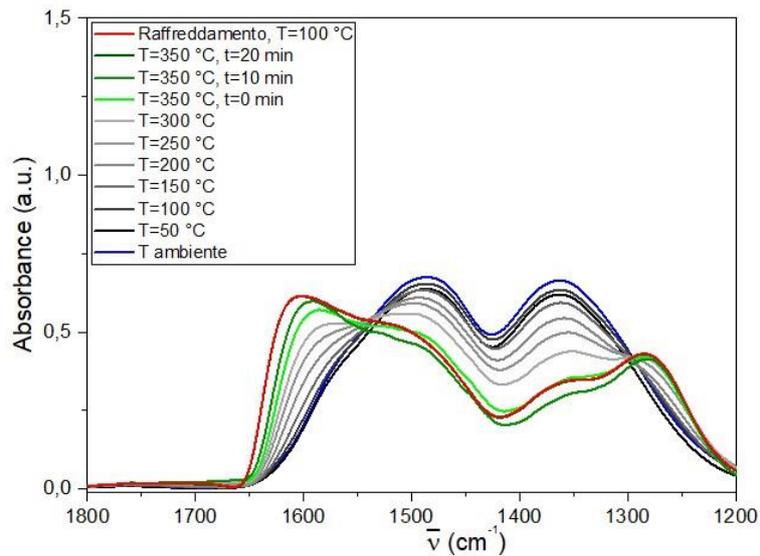


Figura 4.88 Regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante il pretrattamento.

La Figura 4.89 mostra la presenza di quattro picchi caratteristici associati a questa regione:

- Il picco a $\sim 1113 \text{ cm}^{-1}$ è associato alle diverse modalità di vibrazioni flessionali del legame Cu-O [59];
- I picchi a 1053 e 717 cm^{-1} sono nelle regioni associate residui carboniosi, mentre le vibrazioni di piegamento del legame carbonio-idrogeno delle specie carboniose assorbono le radiazioni infrarosse in corrispondenza del picco a $\sim 844 \text{ cm}^{-1}$ [54], [55].

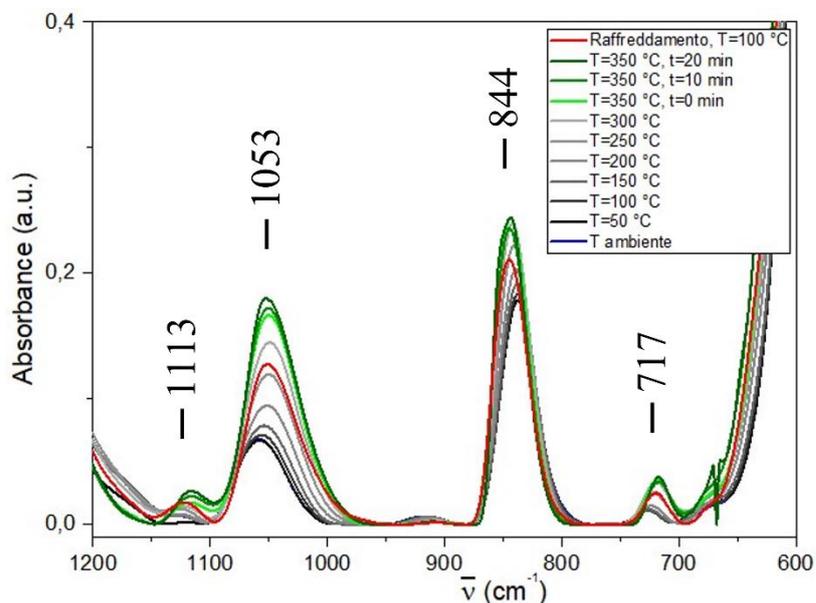


Figura 4.89. Regione dello spettro tra 1200 e 600 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante il pretrattamento.

4.2.5.1 Fase di riduzione

Attraverso una rampa di $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ la fase di riduzione è stata condotta in flusso su una miscela di CO_2 e idrogeno fino alla temperatura di $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Il campione è stato raffreddato a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ dopo esser stato mantenuto in isoterma per 10 minuti.

Le Figura 4.90 e Figura 4.91 fanno riferimento agli spettri associati alla presenza di anidride carbonica nella cella.

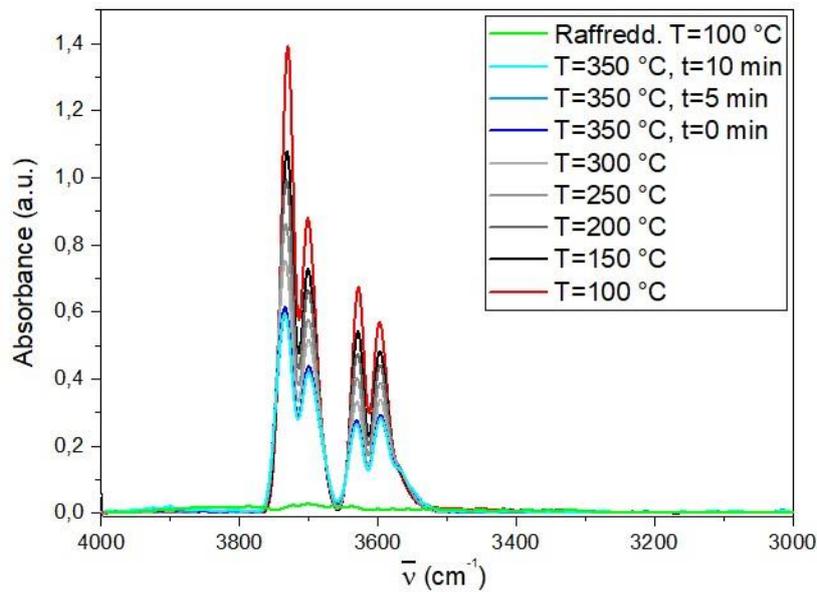


Figura 4.90 Regione dello spettro tra 4000 e 3000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante riduzione.

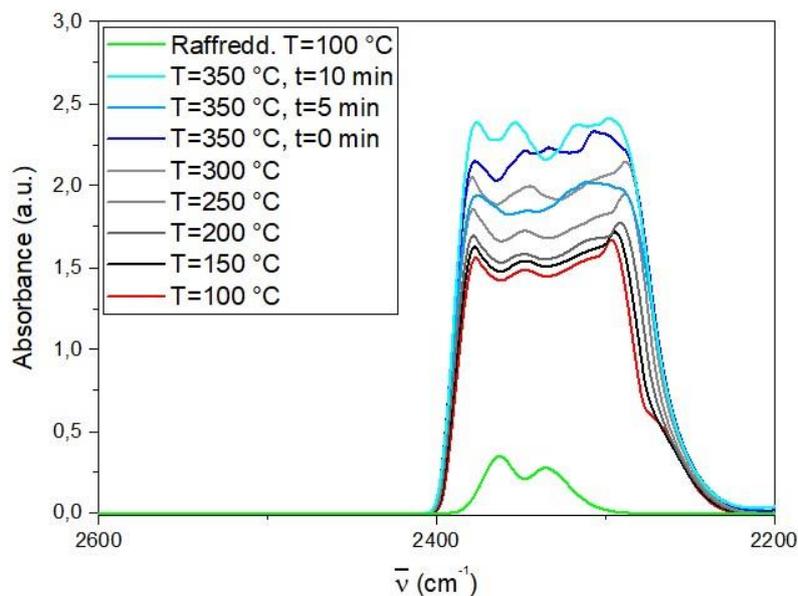


Figura 4.91 Regione dello spettro tra 2600 e 2200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante la riduzione.

Si osserva come, essendo il raffreddamento stato condotto in flusso di azoto, le bande caratteristiche della CO_2 sono molto più basse di intensità. Oltre a questi picchi, però, il trattamento riducente è andato anche ad influenzare le regioni associate alle specie carbonatate (Figura 4.92).

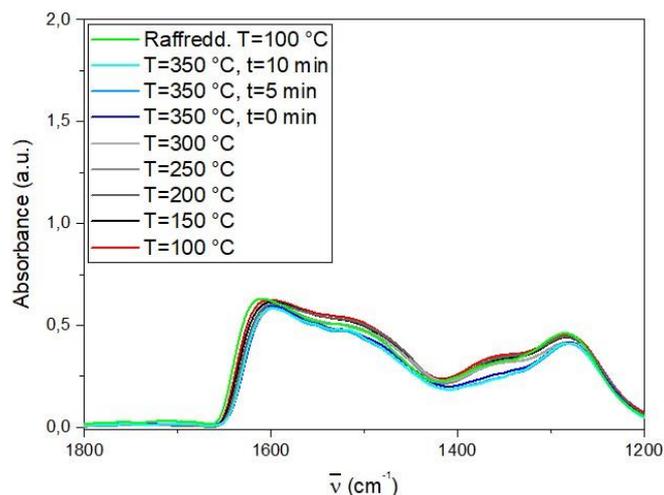


Figura 4.92 Regione dello spettro tra 1800 e 1200 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante la riduzione.

La Figura 4.92 fa riferimento ai gruppi funzionali dei carbonati. Nonostante il trattamento riducente sia condotto in temperatura, non si osservano significativi cambiamenti dell'intensità dei picchi. Si verifica quindi un blando desorbimento dai siti attivi del catalizzatore.

Lo stesso comportamento è imputabile alle lunghezze d'onda più piccole (Figura 4.93) per cui si osservano variazioni minime dell'intensità dei picchi.

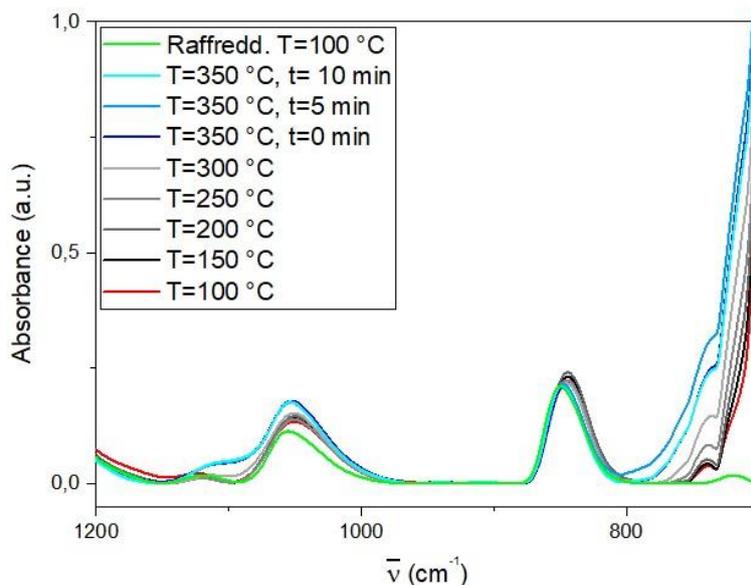


Figura 4.93 Regione dello spettro tra 1200 e 700 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante la riduzione.

Una volta raggiunta l'isoterma di 350 °C, si osserva la formazione di CO attraverso la spettroscopia IR (Figura 4.94). La banda caratteristica a doppio picco aumenta progressivamente mantenendo la temperatura costante, ma non vi è alcuna interazione con i siti attivi del catalizzatore.

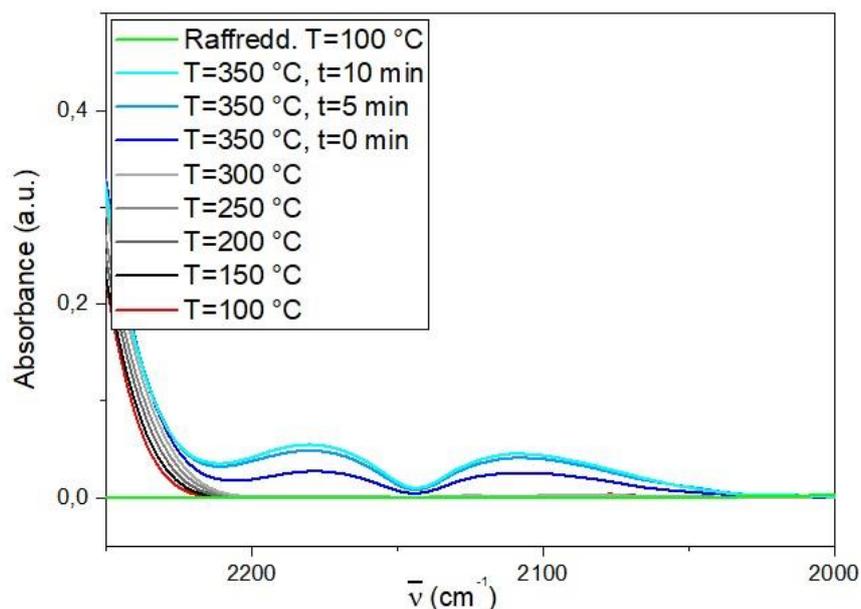


Figura 4.94 Regione dello spettro tra 2300 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante la riduzione.

4.2.5.2 Fase di attivazione

Questa tecnica è stata effettuata mantenendo le stesse condizioni operative della fase precedente e perciò sono state riportate unicamente le regioni degli spettri associate alla formazione di nuove specie visto il precedente trattamento di riduzione (Figura 4.95).

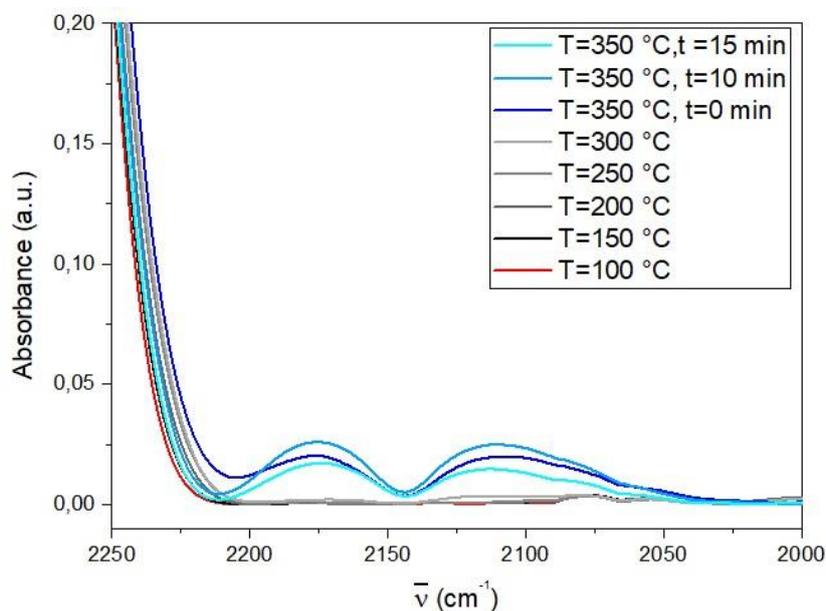


Figura 4.95 Regione dello spettro tra 2300 e 2000 cm^{-1} del $\text{Cu}_{60}\text{Ce}_{40}$ invecchiato durante attivazione.

La Figura 4.95 mostra la regione con il doppio picco caratteristico della CO. Si nota come la sua cui formazione sia dovuta alla reazione parassita di *reverse water gas shift*. L'intensità della banda inizia ad aumentare unicamente quando la temperatura raggiunge i 350 °C.

Lo spettrometro di massa ha permesso di individuare la presenza dei gas presenti nel flusso in uscita dalla cella. Sia le concentrazioni del metanolo che del monossido di carbonio subiscono un leggero incremento al raggiungimento della temperatura di 350 °C (Figura 4.96).

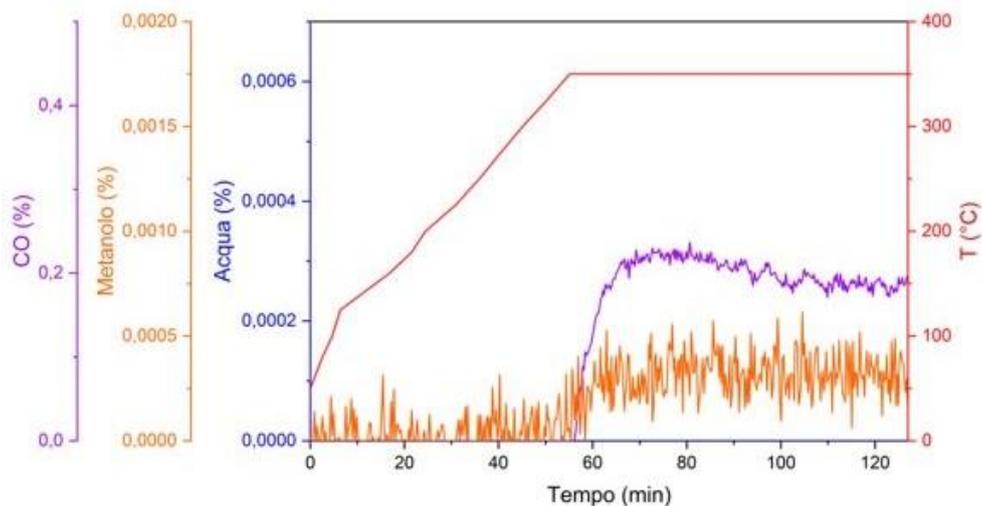


Figura 4.96 Analisi dello spettrometro di massa dei gas in uscita durante l'attivazione del campione $Cu_{60}Ce_{40}$ invecchiato.

4.2.5.3 Discussione

Si è potuto notare come pretrattamento abbia portato al completo desorbimento dell'acqua, ma senza grandi variazioni dello spettro associato al catalizzatore $Cu_{60}Ce_{40}$ invecchiato. Inoltre, come per il campione calcinato, la fase riducente è risultata fondamentale per la riduzione dell'ossido di rame a rame metallico.

Le alte temperature al di sopra dei 350 °C, nelle due fasi TPR hanno portato alla produzione di monossido di carbonio, ma non alla formazione di metanolo.

5 Conclusione

Nel presente lavoro di tesi l'obiettivo principale era lo studio della reazione di idrogenazione della CO₂ a metanolo attraverso un'analisi di spettroscopia ad infrarossi al fine di approfondire i fenomeni che si verificano a livello superficiale dei catalizzatori. Nel dettaglio l'attenzione è stata focalizzata su due classi diverse di catalizzatori: campioni a base indio e campioni a base rame.

I catalizzatori In₂O₃-ZrO₂ e CuO-CeO₂ sono stati sintetizzati attraverso il metodo di co-precipitazione di un gel ossalato e le loro proprietà, in presenza di concentrazioni diverse, sono state confrontate attraverso diverse tecniche di caratterizzazione. Successivamente sono stati impiegati in un reattore a letto fisso per studiarne l'attività per la reazione presa in esame. Il catalizzatore più promettente per la prima classe è risultato essere In₄₀Zr₆₀: questo catalizzatore ha esibito una eccellente selettività e un'ottima conversione dell'anidride carbonica associate alla presenza di vacanze d'ossigeno presenti sulla superficie. Nel secondo gruppo, invece, il campione Cu₈₀Ce₂₀ ha mostrato performance più incoraggianti con una resa del metanolo che si incrementa all'aumentare della temperatura (fino a 300 °C) e una forte sinergia che si instaura tra i due ossidi con conseguente incremento dell'attività catalitica. A partire dalle informazioni precedentemente ricavate, l'analisi di spettroscopia è stata strutturata in due sezioni diverse:

- Analisi “*in statico*”;
- Analisi “*in operando*”.

Il primo passaggio per la creazione delle pastiglie destinate alle analisi ha riguardato la miscelazione delle polveri con il bromuro di potassio: a causa di assorbanze troppo elevate è stata necessaria la miscelazione con questo sale che è trasparente all'infrarosso. Inoltre, entrambe le analisi sono partite da un trattamento in temperatura. Questo pretrattamento è stato finalizzato alla pulizia dei siti attivi inducendo il desorbimento delle specie per aumentare l'attività dei catalizzatori.

L'attività sperimentale “*in statico*”, eseguita in laboratorio, ha mostrato un'ottima affinità tra i catalizzatori sotto studio e l'anidride carbonica: in particolare i catalizzatori a base indio hanno una interazione molto forte con il gas effetto serra tale che solo l'effetto della diminuzione della pressione non porta al completo desorbimento dai siti attivi. Anche l'acqua risulta essere molto affine con entrambe le classi di catalizzatori adsorbendosi facilmente.

Diverso, invece, è stato il comportamento del metanolo e del monossido di carbonio: le due molecole hanno avuto una interazione blanda o assente. La fase di espansione ha mostrato un allontanamento totale e veloce delle due sostanze dalla cella “*in statico*” riportando lo spettro delle pastiglie alla condizione iniziale.

Questo tipo di analisi ha permesso di riconoscere dagli spettri IR i picchi caratteristici dei gruppi funzionali delle molecole inviate. Le diverse modalità di vibrazione del legame carbonio-ossigeno (per il metanolo, la CO₂ e la CO) e del legame O-H (per l'acqua) sono state analizzate in relazione con le lunghezze d'onda assorbite.

L'analisi “*in operando*” è stata condotta attraverso l'invio di una miscela di H₂+CO₂, in rapporto 4:1 e con una pressione di 5 bar. La cella è, inoltre, progettata per lavorare in temperatura consentendo di raggiungere anche temperature di 500 °C. Lo studio è stato strutturato in due fasi distinte: fase di riduzione e fase di attivazione. La prima è stata fondamentale in quanto ha permesso il fenomeno di riduzione dell'ossido di rame a rame metallico con una atmosfera ricca di idrogeno. Il Cu metallico corrisponde al sito attivo del

catalizzatore preso in esame. A valle della cella “*in-operando*” è stato collegato uno spettrometro di massa al fine di andare a rilevare le specie in uscita.

L’analisi “*in operando*” non è stata condotta per i campioni a base indio: assorbanze troppo elevate associate all’ossido di indio hanno reso difficoltosa una analisi di spettroscopia infrarossa in trasmittanza. Per la classe di campioni CuO-CeO₂ è stato riscontrato dallo spettrometro di massa un incremento molto debole associato alla presenza di metanolo nel flusso in uscita. La presenza dell’alcol, però, non è stata rilevata dall’analisi di spettroscopia infrarossa e quindi queste tracce hanno un significato solo qualitativo. Questo aumento quindi, essendo con valori molto piccoli, può anche esser associato ad una imprecisione dello strumento anche se l’incremento è costante e progressivo per una temperatura maggiore di 350 °C.

L’analisi di spettroscopia infrarossa ha però rilevato la formazione di due prodotti parassiti per temperature superiori ai 300 °C. La reazione di *Reverse Water Gas Shift* ha portato alla formazione di monossido di carbonio con la comparsa del doppio picco caratteristico nella regione compresa tra i 2300 e 2000 cm⁻¹ associato alle vibrazioni di stiramento del legame C-O. Inoltre, per i catalizzatori Cu₆₀Ce₄₀ e Cu₈₀Ce₂₀ calcinati è stata riscontrata la formazione di un picco, intorno ai 3000 cm⁻¹ legato alle vibrazioni di stiramento del legame C-H: per temperature superiori di 350 °C, è avvenuta quindi la reazione di metanazione. La comparsa solo accennata del metanolo può essere imputabile alle limitazioni degli strumenti: non è stato possibile inviare la miscela per pressioni superiori ai 5 bar, condizioni operative molto minori rispetto a quelle della reazione di idrogenazione della CO₂ nel reattore a letto fisso.

Purtroppo, attraverso l’analisi sperimentale è stato possibile apprendere sul campo alcuni limiti associati all’analisi di spettroscopia infrarossa. La complessità nella preparazione del campione non ha sempre reso facile il passaggio da polvere a pastiglia e inoltre questo tipo di analisi ha mostrato il suo carattere non sempre riproducibile. Ciò può essere probabilmente dovuto alla manipolazione del campione durante l’analisi che ha portato a spettri finali dopo trattamenti identici a volte notevolmente diversi e anche alla presenza di impurità sul campione e sulla cella.

I principali vantaggi dello FT-IR sono associati alla sua capacità di condurre una analisi qualitativa delle specie adsorbite legate ai siti attivi del catalizzatore lavorando sia in funzione della temperatura che in funzione della pressione. Inoltre, essendo una analisi rapida, questa tecnica permette di seguire durante la reazione i diversi fenomeni che avvengono sulla superficie del catalizzatore.

Possibili sviluppi futuri riguardano principalmente lo studio di spettroscopia “*in operando*” del catalizzatore In₂O₃-ZrO₂. Lo FT-IR si basa sul fenomeno di assorbimento, ossia sulla capacità di un campione di assorbire le diverse lunghezze d’onda delle radiazioni per l’identificazione delle sostanze adsorbite. Un altro tipo di tecnica di spettroscopia, a riflettanza diffusa (DRIFT), può essere una possibile soluzione considerando le assorbanze troppo elevate associate ai campioni a base indio. Essa, infatti, si basa sullo studio della radiazione riflessa e non trasmessa: questo consente a questa tecnica di risentire meno dei fenomeni di assorbimento.

6 Bibliografia:

- [1] T. R. Anderson, E. Hawkins, e P. D. Jones, «CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models», *Endeavour*, vol. 40, fasc. 3, pp. 178–187, set. 2016, doi: 10.1016/j.endeavour.2016.07.002.
- [2] W. L. Ng, P. Sripada, S. Biswas, e S. Bhattacharya, «Experimental work and kinetic modelling of CO₂ hydrogenation to methanol on CeO₂ supported In₂O₃ catalyst», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 646, p. 118885, set. 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2022.118885.
- [3] D. Romano, «L'andamento delle emissioni nazionali di gas serra».
- [4] J. Nieto, Ó. Carpintero, e L. J. Miguel, «Less than 2 °C? An Economic-Environmental Evaluation of the Paris Agreement», *Ecol. Econ.*, vol. 146, pp. 69–84, apr. 2018, doi: 10.1016/j.ecolecon.2017.10.007.
- [5] O. Tucker, *Carbon Capture and Storage*. IOP Publishing, 2018. doi: 10.1088/978-0-7503-1581-4.
- [6] R. Y. Surampalli *et al.*, A c. di, *Carbon Capture and Storage: Physical, Chemical, and Biological Methods*. Reston, VA: American Society of Civil Engineers, 2015. doi: 10.1061/9780784413678.
- [7] W. Y. Cheah, T. C. Ling, J. C. Juan, D.-J. Lee, J.-S. Chang, e P. L. Show, «Biorefineries of carbon dioxide: From carbon capture and storage (CCS) to bioenergies production», *Bioresour. Technol.*, vol. 215, pp. 346–356, set. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.04.019.
- [8] G. Leonzio, «State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation», *J. CO₂ Util.*, vol. 27, pp. 326–354, ott. 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.08.005.
- [9] G. A. Olah, A. Goeppert, e G. K. S. Prakash, «Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons», *J. Org. Chem.*, vol. 74, fasc. 2, pp. 487–498, gen. 2009, doi: 10.1021/jo801260f.
- [10] K. P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, e R. J. Kee, «Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors», *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, fasc. 4, pp. 1161–1170, feb. 2007, doi: 10.1016/j.ces.2006.11.020.
- [11] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile, e A. Basile, «Methanol Production and Applications: An Overview», in *Methanol*, Elsevier, 2018, pp. 3–28. doi: 10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7.
- [12] P. J. A. Tijm, F. J. Waller, e D. M. Brown, «Methanol technology developments for the new millennium», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 221, fasc. 1–2, pp. 275–282, nov. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00805-5.
- [13] «Hydrogen Safety for Energy Applications - 1st Edition».
<https://shop.elsevier.com/books/hydrogen-safety-for-energy-applications/kotchourko/978-0-12-820492-4> (consultato 26 giugno 2023).
- [14] L. Devi e K. J. Ptasiński, «A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes», *Biomass Bioenergy*, 2003.
- [15] P. Trop, B. Anicic, e D. Goricanec, «Production of methanol from a mixture of torrefied biomass and coal», *Energy*, vol. 77, pp. 125–132, dic. 2014, doi: 10.1016/j.energy.2014.05.045.
- [16] R. Raudaskoski, E. Turpeinen, R. Lenkkeri, E. Pongrácz, e R. L. Keiski, «Catalytic activation of CO₂: Use of secondary CO₂ for the production of synthesis gas and for

- methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts», *Catal. Today*, vol. 144, fasc. 3–4, pp. 318–323, giu. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.11.026.
- [17] J. N. Armor, «Catalysis and the hydrogen economy», *Catal. Lett.*, vol. 101, fasc. 3–4, pp. 131–135, giu. 2005, doi: 10.1007/s10562-005-4877-3.
- [18] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, e S. Few, «Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, fasc. 52, pp. 30470–30492, dic. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.045.
- [19] A. Tripodi, F. Conte, e I. Rossetti, «Carbon Dioxide Methanation: Design of a Fully Integrated Plant», *Energy Fuels*, vol. 34, fasc. 6, pp. 7242–7256, giu. 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c00580.
- [20] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, e J. B. Joshi, «Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, fasc. 11, pp. 2557–2567, nov. 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2014.03.005.
- [21] F. Salomone *et al.*, «CO₂ hydrogenation to methanol over Zr- and Ce-doped indium oxide», *Catal. Today*, p. S0920586123000305, feb. 2023, doi: 10.1016/j.cattod.2023.01.030.
- [22] E. L. Fornero, D. L. Chiavassa, A. L. Bonivardi, e M. A. Baltanás, «CO₂ capture via catalytic hydrogenation to methanol: Thermodynamic limit vs. ‘kinetic limit’», *Catal. Today*, vol. 172, fasc. 1, pp. 158–165, ago. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.02.036.
- [23] E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, e D. Milstein, «Efficient hydrogenation of organic carbonates, carbamates and formates indicates alternative routes to methanol based on CO₂ and CO», *Nat. Chem.*, vol. 3, fasc. 8, pp. 609–614, ago. 2011, doi: 10.1038/nchem.1089.
- [24] S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, e W. Leitner, «Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol by Using a Homogeneous Ruthenium-Phosphine Catalyst», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, fasc. 30, pp. 7499–7502, lug. 2012, doi: 10.1002/anie.201202320.
- [25] S. Dang *et al.*, «A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation», *Catal. Today*, vol. 330, pp. 61–75, giu. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.021.
- [26] D. Cai, Y. Cai, K. B. Tan, e G. Zhan, «Recent Advances of Indium Oxide-Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol: Experimental and Theoretical», *Materials*, vol. 16, fasc. 7, p. 2803, mar. 2023, doi: 10.3390/ma16072803.
- [27] U. J. Etim, Y. Song, e Z. Zhong, «Improving the Cu/ZnO-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol, and the Use of Methanol As a Renewable Energy Storage Media», *Front. Energy Res.*, vol. 8, p. 545431, set. 2020, doi: 10.3389/fenrg.2020.545431.
- [28] V. D. B. C. Dasireddy e B. Likozar, «The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity», *Renew. Energy*, vol. 140, pp. 452–460, set. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.03.073.
- [29] N. M. Deraz, «The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. Precipitation and impregnation methods.», vol. 2, fasc. 1, 2018.
- [30] L. Zhang *et al.*, «The Promotional Role of Potassium on InZr/SAPO-34 for Syngas to Light Olefins», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 61, fasc. 45, pp. 16616–16623, nov. 2022, doi: 10.1021/acs.iecr.2c03168.
- [31] J. Zhu, Y. Su, J. Chai, V. Muravev, N. Kosinov, e E. J. M. Hensen, «Mechanism and Nature of Active Sites for Methanol Synthesis from CO/CO₂ on Cu/CeO₂», *ACS Catal.*, vol. 10, fasc. 19, pp. 11532–11544, ott. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02909.

- [32] J. Sloczynski *et al.*, «Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 310, pp. 127–137, ago. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.05.035.
- [33] H. Zhan, X. Shi, B. Tang, G. Wang, B. Ma, e W. Liu, «The performance of Cu/Zn/Zr catalysts of different Zr/(Cu+Zn) ratio for CO₂ hydrogenation to methanol», *Catal. Commun.*, vol. 149, p. 106264, gen. 2021, doi: 10.1016/j.catcom.2020.106264.
- [34] X. Dong, F. Li, N. Zhao, F. Xiao, J. Wang, e Y. Tan, «CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 191, pp. 8–17, ago. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.03.014.
- [35] R. Singh, K. Tripathi, e K. K. Pant, «Investigating the role of oxygen vacancies and basic site density in tuning methanol selectivity over Cu/CeO₂ catalyst during CO₂ hydrogenation», *Fuel*, vol. 303, p. 121289, nov. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121289.
- [36] F. Salomone, «Addressing the challenges of the Power-to-Fuel technologies from a catalyst development and techno-economic point of view».
- [37] N. L. Alpert, W. E. Keiser, e H. A. Szymanski, *IR*. Boston, MA: Springer US, 1970. doi: 10.1007/978-1-4684-8160-0.
- [38] «High-Value Life Science and Material Research and Diagnostics Solutions». <https://www.bruker.com/it.html> (consultato 4 giugno 2023).
- [39] «Generatore di gas di spurgo PG28L», *Peak Scientific*. <https://www.peakscientific.it/prodotti/aria/generatore-di-gas-di-spurgo-pg28l/> (consultato 13 giugno 2023).
- [40] «High Temperature High Pressure IR transmission cell», *Specac Ltd*. <https://specac.com/product/ftir-spectrometer-accessories/high-temperature-high-pressure-hthp-cell/> (consultato 8 giugno 2023).
- [41] P. Worsfold, A. Townshend, e C. Poole, *Encyclopedia of Analytical Science*, Second edition. Amsterdam ; Elsevier, 2005.
- [42] A. Tsoukalou *et al.*, «Hydrogen dissociation sites on indium-based ZrO₂-supported catalysts for hydrogenation of CO₂ to methanol», *Catal. Today*, vol. 387, pp. 38–46, mar. 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.04.010.
- [43] «Gas Correction Factors | Brooks Instrument». <https://www.brooksinstrument.com/en/resources/sizing-tools> (consultato 13 giugno 2023).
- [44] M. A. Majeed Khan, W. Khan, M. Ahamed, M. S. Alsalhi, e T. Ahmed, «Crystallite structural, electrical and luminescent characteristics of thin films of In₂O₃ nanocubes synthesized by spray pyrolysis», *Electron. Mater. Lett.*, vol. 9, fasc. 1, pp. 53–57, gen. 2013, doi: 10.1007/s13391-012-2088-9.
- [45] G. Socrates e G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, 3rd ed. Chichester ; New York: Wiley, 2001.
- [46] M. Jothibas, C. Manoharan, S. Johnson Jeyakumar, e P. Praveen, «Study on structural and optical behaviors of In₂O₃ nanocrystals as potential candidate for optoelectronic devices», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, fasc. 12, pp. 9600–9606, dic. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3623-x.
- [47] X. Wang, H. Zhang, e W. Li, «In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂ over Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst», *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 27, fasc. 4, pp. 1093–1098, lug. 2010, doi: 10.1007/s11814-010-0176-9.
- [48] Y. Wang *et al.*, «Exploring the ternary interactions in Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol», *Nat. Commun.*, vol. 10, fasc. 1, p. 1166, mar. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09072-6.
- [49] N. O. of D. and Informatics, «NIST Chemistry WebBook». <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (consultato 26 giugno 2023).
- [50] «11_appendice_Bande-assorbimento-IR (1).pdf».

- [51] «CH₃OH infrared spectrum of methanol prominent wavenumbers cm⁻¹ detecting hydroxyl functional groups present finger print for identification of methanol methyl alcohol image diagram doc brown's advanced organic chemistry revision notes». <https://docbrown.info/page06/spectra/methanol-ir.htm> (consultato 21 giugno 2023).
- [52] Y. Ding, C. L. Strand, e R. K. Hanson, «High-temperature mid-infrared absorption spectra of methanol (CH₃OH) and ethanol (C₂H₅OH) between 930 and 1170 cm⁻¹», *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 224, pp. 396–402, feb. 2019, doi: 10.1016/j.jqsrt.2018.11.034.
- [53] K. Isokoski, C. A. Poteet, e H. Linnartz, «Highly resolved infrared spectra of pure CO₂ ice (15–75 K)», *Astron. Astrophys.*, vol. 555, p. A85, lug. 2013, doi: 10.1051/0004-6361/201321517.
- [54] S. M. Pourmortazavi, M. Rahimi-Nasrabadi, F. Ahmadi, e M. R. Ganjali, «CuCO₃ and CuO nanoparticles; facile preparation and evaluation as photocatalysts», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, fasc. 11, pp. 9442–9451, giu. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8977-4.
- [55] Y. A. Amelkovich, O. B. Nazarenko, A. I. Sechin, e P. M. Visakh, «Characterization of copper nanopowders after natural aging», *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 81, p. 012072, apr. 2015, doi: 10.1088/1757-899X/81/1/012072.
- [56] Z. Gholami, G. Luo, e F. Gholami, «The influence of support composition on the activity of Cu:Ce catalysts for selective catalytic reduction of NO by CO in the presence of excess oxygen», *New J. Chem.*, vol. 44, fasc. 3, pp. 709–718, 2020, doi: 10.1039/C9NJ04335G.
- [57] K. Jefimovs *et al.*, «Inductive grid filters for rejection of infrared radiation», *J. Mod. Opt.*, vol. 51, fasc. 11, pp. 1651–1661, lug. 2004, doi: 10.1080/09500340408232479.
- [58] A. Kitla, O. V. Safonova, e K. Föttinger, «Infrared Studies on Bimetallic Copper/Nickel Catalysts Supported on Zirconia and Ceria/Zirconia», *Catal. Lett.*, vol. 143, fasc. 6, pp. 517–530, giu. 2013, doi: 10.1007/s10562-013-1001-y.
- [59] G. F. Aaga e S. T. Anshebo, «Green synthesis of highly efficient and stable copper oxide nanoparticles using an aqueous seed extract of *Moringa stenopetala* for sunlight-assisted catalytic degradation of Congo red and alizarin red s», *Heliyon*, vol. 9, fasc. 5, p. e16067, mag. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e16067.

7 Ringraziamenti

Con queste ultime poche righe, vorrei ringraziare il prof. Samir Bensaid per avermi dato l'opportunità di svolgere ed approfondire un lavoro di tesi sperimentale in un campo molto interessante e stimolante. Inoltre, un sentito grazie va ai ricercatori Enrico Sartoretti, Fabio Salomone e a tutte le altre persone del gruppo che mi hanno seguito ed aiutata nel mio lavoro con la massima disponibilità.

Un sentito ringraziamento va a tutta la mia famiglia, al mio ragazzo e ai miei amici che mi hanno supportata (e soprattutto sopportata) sostenendomi in tutto il mio percorso.

Grazie a me stessa, finalmente ce l'abbiamo fatta.