

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

Catalytic vs Electrocatalytic reduction of CO₂ to valuable products



Relatore

prof. Simelys Hernandez

Candidato

Fabrizio Mannara

Settembre 2018

CONTENTS	
RIASSUNTO	1
1. INTRODUCTION	1
1.1 CO₂: “From dangerous Greenhouse gas to valuable products”	1
1.2 General view of methanol synthesis from CO₂	3
1.3 Catalytic CO₂ hydrogenation	3
1.4 Electrocatalytic reduction of CO₂	5
1.4.1 Thermodynamic aspects and challenges of CO ₂ electroreduction to methanol	5
1.4.2 Scientific background of Cu-based catalysts	6
1.4.3 Gas-phase electroreduction of CO ₂ to methanol	8
1.5 Contrast and synergy between electrocatalysis and heterogeneous catalysis	10
1.6 Purpose of work	11
2. MODEL DESCRIPTION AND EXPERIMENTAL PROCEDURE	12
2.1 Catalyst synthesis	12
2.2 Aspen model	13
2.3 Characterization techniques	14
2.3.1 XRD	14
2.3.2 TPR	15
2.3.3 BET	16
2.3.4 FESEM	17
2.3.5 EDX	18
2.4 Catalytic activity tests	18
2.4.1 Electrocatalytic activity	18
2.4.2 Thermocatalytic activity	22
3. RESULTS AND DISCUSSION	26
3.1 Characterization results	26
3.1.1 XRD	26
3.1.2 TPR	28
3.1.3 BET	29
3.1.4 FESEM and EDX	29
3.2 Catalytic activity results	31
3.2.1 Electrocatalytic activity	31
3.2.2 Thermocatalytic and modelling catalytic activity	36
CONCLUSION	47
LIST OF SYMBOLS	48
FIGURES	50
TABLES	52
REFERENCES	53

Riassunto

Introduzione

Lo sviluppo demografico mondiale, l'avanzamento tecnologico e la tendenza, soprattutto nei paesi emergenti, di raggiungere standard qualitativi di vita sempre più elevati sono i principali fattori che hanno causato un notevole incremento della domanda di energia.

La produzione di quest'ultima è particolarmente correlata alla produzione di materiali di scarto, in particolare di gas inquinanti come NOx ed alcuni gas serra, quali metano e, soprattutto, il biossido di carbonio (CO₂). Questo è un aspetto molto importante per la sopravvivenza della Terra perché i gas serra consentono al pianeta di raggiungere il livello ottimale di calore. Tuttavia, un'eccessiva concentrazione di questi gas causa un riscaldamento globale del clima che supera il valore di temperatura ottimale. Infatti, come mostrato nelle figure 1.2 e 1.3, la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera è aumentata drasticamente negli ultimi due decenni raggiungendo valori superiore ai 400 ppm. Le principali conseguenze del riscaldamento globale sono l'aumento dei livelli del mare, la frequenza e l'intensità di eventi meteorologici estremi e l'aumento dell'acidificazione degli oceani, che porta alla morte di diverse specie acquatiche. [3]

Per i motivi appena citati molti ricercatori stanno studiando vari approcci per la riduzione del biossido di carbonio. Attualmente, uno dei metodi più fattibili che possono rendere possibile la riduzione delle emissioni dei gas serra è la cosiddetta "cattura e stoccaggio" della CO₂ (CCS).

Altra tecnologia esistente è la "cattura ed utilizzo" di CO₂ (CCU) che prevede l'utilizzo del gas come materia prima. Questo metodo è stato sviluppato di recente, quindi, necessita tempo affinchè sia efficiente ed applicabile su larga scala [4]. Sono disponibili diversi modi per convertire la CO₂ catturata in prodotti di valore come mostrato nella Figura 1.4. Una delle applicazioni più importanti per la CO₂ è la produzione di gas di sintesi. Un altro prodotto interessante è il metanolo, la cui domanda ha raggiunto 70 milioni di tonnellate nel 2015 secondo il Methanol Institute e che è solitamente sintetizzato da CO e H₂ [5]. Il metanolo rappresenta una materia prima di molti processi industriali per la produzione di sostanze chimiche, come formaldeide e acido acetico, ed è anche utilizzato nella produzione di metilterziario-butil etere (MTBE), metilmacrilato (MMA) e come solvente. Inoltre, si tratta di un combustibile "verde" con una densità di energia paragonabile ai combustibili più usati, come la benzina (metanolo: 15.6 MJ L⁻¹, benzina: 34.2 MJ L⁻¹). Infine, può essere impiegato direttamente nelle celle a combustibile.

Per le ragioni sopra citate, questo lavoro si concentra sulla produzione di CH₃OH dalla CO₂ per via catalitica, mediante processi termici ed elettrochimici, allo scopo di analizzare sinergie e contrasti tra elettrocatalisi e catalisi eterogenea [6].

Attualmente il metanolo viene prodotto su scala industriale usando syngas (CO+H₂), contenente piccole quantità di CO₂, su catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃ che operano a 220-300°C e 5-10 MPa. Tuttavia, negli ultimi anni, la conversione del biossido di carbonio in CH₃OH ha suscitato grande interesse, sia per la possibilità di ridurre le emissioni di gas serra sia per i motivi di seguito elencati:

- Elevata densità di energia, 15,6 MJ L⁻¹ (quasi la metà della densità di energia del combustibile utilizzato principalmente come benzina, 34,2 MJ L⁻¹);
- Possibilità di essere immagazzinato come liquido a pressione atmosferica e di essere utilizzato direttamente in sistemi di conversione dell'energia come i motori a combustione interna;
- Il suo utilizzo come comburente può essere effettuato nei motori dei veicoli attualmente in produzione.

Tuttavia, nonostante tutti questi vantaggi la conversione del biossido di carbonio in metanolo è molto complessa. La CO₂ è, infatti, una molecola lineare con due doppi legami tra gli atomi di carbonio e ossigeno e quindi molto stabile. Infatti, la sua energia libera di Gibbs è molto alta ($\Delta G_0 = -400 \text{ kJ/mol}$) e, pertanto, sono richiesti un notevole apporto di energia, condizioni di reazione ottimizzate e catalizzatori con elevata stabilità e attività [7].

Sono disponibili diversi processi per produrre metanolo dal biossido di carbonio: termocatalitico, eletrocatalitico, photocatalitico ed elettrofotocatalitico. Le prime due strade sono state selezionate per essere studiate in questo lavoro a causa del loro potenziale e per la valutazione di possibili sinergie tra i due campi. In effetti, negli ultimi cinquant'anni sono stati condotti molti studi alla ricerca di un legame tra catalisi eterogenea ed eletrocatalisi. Quindi, nei prossimi paragrafi, questi due percorsi principali saranno analizzati in dettaglio.

Idrogenazione catalitica CO₂

La conversione diretta di CO₂ e idrogeno in CH₃OH può essere ottenuta con una maggiore selettività e ad una temperatura di reazione inferiore rispetto all'idrogenazione di CO. Tuttavia, ci sono ancora molte sfide da superare per rendere questa reazione fattibile da un punto di vista pratico. In primo luogo, la fonte di idrogeno è una questione fondamentale perché quando si considerano le emissioni nette di CO₂, è fondamentale che il processo di produzione produca meno CO₂ di quanta consumata per la sintesi del metanolo. Inoltre, al fine di ottenere la sintesi di metanolo economicamente accessibile ed ecologicamente ragionevole, le materie prime, H₂ e CO₂, dovrebbero essere prodotte o utilizzate in modo sostenibile ed economico. In secondo luogo, la reazione di idrogenazione di CO₂ dipende dallo sviluppo di un catalizzatore efficace, poiché gli stessi catalizzatori utilizzati nei processi commerciali per l'idrogenazione di CO (Cu/ZnO/Al₂O₃) non sono altrettanto efficaci nell'idrogenazione di CO₂ a metanolo in condizioni operative simili. Per questo motivo, la conversione diretta di CO₂ e idrogeno in CH₃OH è stata ampiamente analizzata, cercando diverse composizioni di catalizzatori e metodi di preparazione. Negli ultimi decenni sono state condotte ampie ricerche sperimentali e teoriche sull'idrogenazione di CO₂. Sebbene siano stati esaminati molti tipi di catalizzatori a base di metalli per la sintesi del metanolo, i catalizzatori di metanolo a base di rame rimangono il principale sistema catalitico [8]. Per questo motivo, diversi autori come Mignard e Pritchard (1998) hanno studiato il catalizzatore commerciale e, dopo di essi, altri autori hanno proposto catalizzatori a base di Cu/Zn contenente altri additivi come ZrO₂, GaO₃ e SiO₂ su allumina. La ragione principale dell'uso di ZnO è che può migliorare la dispersione e la stabilizzazione del rame. Successivamente, Zhang et al. (2006) hanno studiato l'effetto dell'aggiunta di zirconi sul supporto di Al₂O₃ di un catalizzatore a base di rame.

La produzione di metanolo attraverso l'idrogenazione catalitica del biossido di carbonio è una reazione esotermica (equazione 1.1). Inoltre, altre reazioni sono coinvolte nel processo come la reverse water gas shift, l'RWGS (equazione 1.2) e l'idrogenazione del CO (equazione 1.3) (Tabella 1.2) [10].

Gli aspetti termodinamici della sintesi di metanolo suggeriscono di operare con alta pressione e bassa temperatura. Secondo la letteratura, le condizioni di lavoro ottimali sono state osservate nei seguenti intervalli: [11]

- Temperatura: 220-270 °C
- Pressione: 5-8 MPa
- Rapporto molare H₂/CO₂: 3

Riduzione eletrocatalitica CO₂

La riduzione eletrochimica della CO₂ in sostanze a valore aggiunto sembra essere migliore di quella dei processi termochimici classici, poiché possono essere impiegate condizioni di

reazione più blande. Infatti, la riduzione elettrochimica della CO₂ a metanolo può essere eseguita in condizioni ambientali.

La reazione globale di formazione di metanolo (equazione 1.6) è una combinazione della reazione di riduzione al catodo (equazione 1.4) e della reazione di ossidazione all'anodo (equazione 1.5).

Termodinamicamente, è possibile ridurre elettrochimicamente la CO₂ a CH₃OH, ma ci alcune difficoltà. Ad esempio, la molecola è molto stabile e le reazioni richiedono una quantità di energia elevata. È stato ampiamente proposto che l'attivazione di CO₂ procede attraverso la riduzione di un singolo elettrone di CO₂ verso l'anione radicale intermedio di •CO₂⁻ da cui ha luogo la successiva riduzione [13]. Il potenziale standard per la formazione di questo anione radicale è molto negativo, cioè -1,9 V vs SHE (pH= 7 e T= 25 C P= 1 bar). Inoltre, nelle stesse condizioni di reazione, risulta favorita la produzione di idrogeno (H₂) a partire dalla riduzione dei protoni H⁺. Inoltre la reazione necessita il trasferimento di 6 elettroni e questo influenza altamente la resa in quanto i vari step generano sovratensioni.

La riduzione elettrochimica di CO₂ può essere catalizzata sia in modo omogeneo che eterogeneo, ma i due approcci hanno diversi meccanismi di reazione e differenti modelli di celle elettrochimiche. Per quanto riguarda la catalisi omogenea, le molecole di catalizzatore sono disperse nella soluzione elettrolitica contenente il substrato e diffuse verso o dalla superficie dell'elettrodo. Dall'altro lato, nella catalisi eterogenea, il materiale elettrodico stesso può agire come elettrocatalizzatore, o un altro materiale catalitico può essere disperso o immobilizzato sulla superficie dell'elettrodo poroso. I catalizzatori omogenei hanno una minore possibilità di disattivazione perché l'elettrolita in massa fornisce una fonte costante di molecole catalitiche che sostituiscono quelle che sono state disattivate durante ciascun ciclo catalitico. Sistemi eterogeni con il catalizzatore depositato o immobilizzato all'interno della superficie dell'elettrodo altamente poroso non mostrano questa caratteristica, ma presentano il vantaggio di essere molto compatti [14].

Questo lavoro è focalizzato sulla catalisi eterogenea. È noto che l'utilizzo dei metalli di transizione è una strada promettente a causa del fatto che questi metalli hanno orbitali vacanti ed elettroni d attivi. Questa caratteristica può facilitare energicamente il legame tra il metallo e l'anidride carbonica per la formazione di addotti e promuovere il desorbimento dei prodotti di riduzione.

Tra i metalli di transizione disponibili, gli elettrodi a base di Cu ossidato sono probabilmente i materiali più promettenti per la selettività ad idrocarburi e alcoli e per l'efficienza dell'intensità di corrente. In effetti, i catalizzatori industriali utilizzati per la produzione di metanolo sono composti da ossidi misti Cu-Zn-Al. Per questa ragione, i metalli di Cu e Zn furono inizialmente impiegati, nel 1904, come catodi per la riduzione elettrochimica di CO₂ [15]. In primo luogo, Cu, Zn e gli elettrodi basati su Zn e Cu amalgamati sono stati utilizzati in soluzioni acquose di NaHCO₃ e K₂SO₄. I risultati hanno mostrato un'alta efficienza per ridurre la CO₂ pressurizzata, anche se il prodotto principale ottenuto era HCOOH (acido formico).

Successivamente, nel 1985 e nel 1986, Hori et al. [16] sono stati in grado di ottenere idrocarburi dalla riduzione di CO₂. In particolare, CH₄ e C₂H₄ sono stati prodotti con alte velocità ed efficienze usando elettrodi di rame in soluzione acquosa di carbonato di idrogeno. Più tardi, nel 1991, Frese et al. [17] riportarono l'elettroriduzione di CO₂ a CH₃OH a temperatura ambiente su vari elettrodi: lamina di rame ossidata, lamina di rame ossidata termicamente all'aria ed infine rame ossidata all'aria ed elettrodepositato su una lamina di Ti ossidata anodizzata. Le prestazioni migliori furono ottenute per il rame ossidata.

Nel 2009, Le et al. [18] hanno sviluppato elettrodi film sottili di rame elettrodepositati. L'analisi GC/FID del processo ha evidenziato la formazione di CH₃OH come prodotto

predominante. I tassi di produzione del metanolo e le efficienze faradaiche erano superiori a quelli ottenuti dall'elettroriduzione della CO₂ sia agli elettrodi in Cu ossidati ad aria che anodizzati, suggerendo che le specie Cu (I) svolgono un ruolo importante nell'attività dell'elettrodo e nella selettività al CH₃OH. Inoltre, la formazione di CH₃OH era stabile su ossidi di Cu e Cu supportati su ZnO per tempi di reazione più lunghi. Hanno ipotizzato che la stabilità di questa specie potrebbe essere un fattore chiave per mantenere costante l'attività catalitica. I loro studi hanno, quindi, dimostrato che il sito di Cu-Zn è il sito attivo per catalizzare la reazione a metanolo.

Singerie e contrasti tra catalisi eterogenea ed elettrocatalisi

Nei paragrafi precedenti i due principali processi catalitici di conversione di CO₂ in metanolo sono stati introdotti e analizzati nel dettaglio allo scopo di ricercare sinergie e contrasti tra elettrocatalisi e catalisi eterogenea . In questa sezione, verrà evidenziato questo ultimo aspetto discutendo dei confronti generali tra i due campi con l'obiettivo di analizzare come diverse caratteristiche della catalisi eterogenea possano essere inserite nel mondo dell'elettrocatalisi.

Ci sono molte somiglianze tra elettrocatalisi e catalisi eterogenea. In primo luogo, la maggior parte dei materiali catalitici attivi utilizzati in entrambe le aree sono gli stessi. Inoltre, è stato riportato come i concetti tradizionali della catalisi eterogenea possano essere applicati direttamente all'elettrocatalisi. In particolare, la delucidazione della natura del sito attivo, i fenomeni di adsorbimento competitivo, l'influenza delle leghe, i promotori e i veleni, lo stato di ossidazione superficiale, gli effetti delle dimensioni delle particelle e le interazioni tra metallo e supporto sono molto simili.

Esistono anche differenze molto significative tra la catalisi eterogenea in fase gassosa tradizionale e l'elettrocatalisi, ma le più grandi sono legate agli ambienti di reazione in cui vengono effettuate. Il sistema elettrocatalitico è molto più complesso di quello catalitico in fase gassosa. Infatti, ammette la presenza di soluzioni, ioni, interfacce caricate, potenziali di superficie complessi e campi elettrici che possono modificare la chimica e la catalisi delle reazioni. La presenza di queste interfacce tende a promuovere, infatti, reazioni polari e passaggi di attivazione del legame eterolitico. Quindi, questo ambiente è molto critico per la stabilità del catalizzatore, che rischia di essere avvelenato e disintegrato. Inoltre, la presenza dell' elettrolita è un altro importante fattore che differenzia l' elettrocatalisi rispetto alla catalisi eterogenea, poiché può rallentare la cinetica catalitica e all'interno di certe regioni potenziali può avvelenare la superficie [29].

Obiettivi del lavoro

Come descritto nei paragrafi precedenti, il biossido di carbonio è considerato uno dei principali responsabili del riscaldamento globale. Per questo motivo, negli ultimi anni la comunità scientifica ha condotto numerose ricerche al fine di convertirlo in prodotti ad alto valore aggiunto. Tra questi, il metanolo è uno dei prodotti più promettenti ed oggi è prodotto industrialmente dal monossido di carbonio utilizzando un catalizzatore commerciale a base di ossidi di rame, zinco e alluminio. Il metanolo può essere ottenuto da CO₂ attraverso numerose vie ma le principali sono due: termocatalitica ed elettrocatalitica.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato, quindi, la preparazione di catalizzatori per l'idrogenazione catalitica ed elettrocatalitica della CO₂ verso prodotti ad alto valore aggiunto, in particolare il metanolo. In questo modo si è valutata l'efficienza di catalizzatori, utilizzati nel mondo della termocatalisi, all'interno di un processo elettrocatalitico, ai fini di individuare sinergie tra i due campi.

Materiali e metodi

Sintesi dei catalizzatori

In questo lavoro sono stati preparati due diversi catalizzatori mediante il metodo di coprecipitazione ed utilizzando una procedura analoga a quella descritta da Kiener et. al. [30]. Il primo è costituito da tre ossidi: ossido di rame (CuO), ossido di zinco (ZnO) e ossido di alluminio (Al_2O_3), mentre il secondo catalizzatore solo da CuO e ZnO .

Il processo di sintesi è il seguente: una soluzione di nitrati metallici [$(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,6 mol/L), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,3 mol/L), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,1 mol/L)] e un soluzione di carbonato di sodio [(Na_2CO_3) (1 mol/L)] utilizzata come precipitante sono state pompatte in un becker riscaldato e agitato con un volume iniziale di 200 ml di acqua distillata. Durante il processo di precipitazione, pH, temperatura e tempo di agitazione sono mantenuti sotto controllo. Secondo C. Baltes et al. [31] si osserva la migliore prestazione catalitica per i catalizzatori ottenuti da precursori precipitati nell'intervallo di pH di 6-8 a 70 °C e per un tempo di agitazione di un'ora. Per tale motivo, tali condizioni sono state utilizzate in entrambi i catalizzatori di sintesi. La coprecipitazione è stata interrotta quando sono stati aggiunti 40 mL di soluzione dei nitrato metallici. Successivamente, il precipitato è stato filtrato e lavato con 150 ml di acqua distillata, e quindi essiccato per una notte a 80°C. Infine, il campione essiccato è stato calcinato a 350°C in una muffola per 3 ore con una rampa di riscaldamento di 2°C/min, ottenendo il catalizzatori finali:

1. $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CZA) (rapporto molare 60:30:10)
2. CuO/ZnO (CZ) (rapporto molare 65:35)

Un aspetto importante del metodo di coprecipitazione è la difficoltà di avere una sintesi standard a causa di variazioni instabili di pH e temperatura. Per questo motivo, sono state testate varie soluzioni di sistema e sono stati preparati e caratterizzati diversi catalizzatori. Le caratterizzazioni hanno mostrato molte differenze, come colore, morfologia, densità, superficie e così via. Solo dopo vari tentativi siamo stati in grado di ottenere una sintesi standard, utilizzando il sistema mostrato nella Figura 2.1. In questo sistema il pH era controllato usando due pompe per la portata delle soluzioni mentre la temperatura era controllata usando un bagno di olio siliconato caldo.

Modello Aspen

Il punto di partenza del lavoro di tesi è stato quello di simulare un reattore isotermico per la riduzione di CO_2 verso il metanolo utilizzando il software di simulazione "Aspen V8.8". La simulazione è stata condotta in due fasi:

Durante la prima fase è stato valutato l'equilibrio termodinamico utilizzando un reattore chiamato RGIBBS. Nella seconda fase, è stato utilizzato un reattore RPLUG (che simula un reattore a flusso a pistone) ed è stata inserita una cinetica di reazione del catalizzatore $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Per questo catalizzatore, il modello proposto da Vanden Bussche e Froment con i parametri riadattati di Mignard e Pritchard [32] è in grado di descrivere con buona precisione le reazioni della produzione di metanolo (equazione 2.1) e la reazione RWGS (equazione 2.2). Il modello presume che la CO_2 sia la principale fonte di carbonio per la sintesi di metanolo e considera l'effetto inibitorio dell'acqua formata dalla reazione RWGS

Tecniche di caratterizzazione

I catalizzatori testati in questo lavoro sperimentale sono stati caratterizzati attraverso le seguenti tecniche: XRD, TPR, BET, FESEM ed EDX.

XRD

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche di lunghezza d'onda tra 10 e 0,01 nm ed energia tra 0,1 e 100 KeV. Dal profilo di diffrazione, ottenuto dall'interazione tra raggi X ed i cristalli, è possibile stabilire la forma e le dimensioni della cellula elementare del cristallo e definire

come gli atomi sono disposti nel cristallo. Questo è possibile in quanto la lunghezza d'onda della radiazione ha lo stesso ordine di grandezza delle dimensioni atomiche.

Per eseguire le misurazioni di diffrazione dei raggi X, è stato utilizzato un diffrattometro PANalytical X'Pert Xray (Figura 2.2). La sorgente di raggi X utilizzata è una radiazione monocromatica CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e i pattern XRD sono stati registrati nell'intervallo 10-80° (2 θ).

Il risultato finale di un'analisi XRD è il diffrattogramma (Figura 2.3) dove sull'ascissa c'è l'angolo di incidenza della radiazione e nell'ordinata l'intensità del segnale. Conoscendo la lunghezza d'onda λ della radiazione utilizzata e il valore angolare 2 θ dei raggi emessi, è possibile tracciare le distanze dei piani reticolari che hanno dato luogo al fenomeno di diffrazione e quindi conoscere la natura delle sostanze presenti sul campione analizzato.

Inoltre, l'analisi dello spettro XRD può fornire informazioni molto importanti per la catalisi: la dimensione media dei cristalliti presenti sul campione, calcolabile dall'equazione di Sherer (Equazione 2.8): $L = (\lambda K)/(\beta \cos\theta)$.

TPR

La tecnica di riduzione analitica in temperatura programmata (TPR) è ampiamente utilizzata per la caratterizzazione di ossidi metallici dispersi su un supporto, per la scelta delle condizioni di riduzione più efficienti per un dato catalizzatore. Durante una TPR, il campione da analizzare viene introdotto in un reattore, posto in un forno, dove, attraverso un controllore programmabile, è possibile rispettare una programmata di temperatura. Inviando sul campione una miscela riducente di gas (tipicamente composta da H₂ diluito in N₂, He o Ar) e monitorando la variazione della concentrazione di questa miscela con la temperatura, è possibile indagare le proprietà di riduzione del materiale.

Il risultato grafico di un TPR fornisce le seguenti informazioni:

- informazioni qualitative: a seconda del numero di picchi ottenuti, è possibile determinare non solo il numero di specie riducibili presenti ma anche il loro stato di ossidazione e la loro temperatura di riduzione;
- Informazioni quantitative: integrando l'area del picco relativa al consumo di H₂ per ciascuna specie, è possibile calcolare la quantità effettiva di campione ridotto.

In questo lavoro, la TPR è stato eseguita utilizzando una miscela di gas al 5% in volume di H₂ in azoto con un flusso di 30 ml min⁻¹. Il reattore è stato riscaldato fino a 450°C ad una velocità di rampa di 6°C/min. Tipicamente, 50 mg di polvere di catalizzatore sono stati usati come campione. Prima della misurazione, il campione è stato sottoposto ad un pretrattamento e riscaldato in atmosfera di azoto a 120°C (10°C/min).. Per la determinazione del contenuto di è stata ipotizzata la riduzione da CuO a Cu.

BET

La superficie specifica è la superficie totale delle particelle di materiale contenute nell'unità di massa o volume, generalmente espressa in m² g⁻¹ o m² mL⁻¹. Il metodo più comune per eseguire questa misurazione è quello di assorbire le molecole di un gas a diverse pressioni sulla superficie delle particelle attraverso il metodo BET.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro per determinare l'area superficiale dei campioni è il *TriStar II Series of Micromeritics* Il processo utilizzato in questa analisi è diviso in due fasi:

- Fase di pretrattamento a 200°C per 2 ore (Figura 2.5): questa fase viene condotta in un forno e utilizzata per rimuovere i complessi eventualmente adsorbiti dall'atmosfera come l'acqua e il biossido di carbonio.
- Fase di misurazione (Figura 2.4): il metodo di analisi utilizzato è il multipoint, ovvero vengono utilizzati almeno tre spunti determinati sperimentalmente a tre differenti pressioni relative.

FESEM

Le informazioni topografiche, morfologiche ed elementari sono fornite dalla microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM), con una profondità di campo virtualmente illimitata. Una sorgente di emissione di campo libera gli elettroni primari e bombardia l'oggetto, producendo elettroni secondari, che vengono catturati da un rilevatore e producono un segnale elettronico. Questo segnale viene amplificato e convertito in un'immagine che può essere vista su un monitor o salvata.

In questo lavoro, un ZEISS Auriga FESEM (Figura 2.6) è stato utilizzato per caratterizzare i catalizzatori ottenendo ingrandimenti da 50.000x a 250.000x.

EDX

La tecnica di caratterizzazione EDX sfrutta lo spettro dei raggi X emesso da un campione solido bombardato da un fascio di elettroni focalizzato per ottenere un'analisi chimica localizzata. Lo strumento è lo stesso della caratterizzazione FESEM ed è possibile fornire le seguenti informazioni:

- L'analisi qualitativa comporta l'identificazione delle linee nello spettro ed è abbastanza semplice a causa della semplicità degli spettri a raggi X.
- L'analisi semi-quantitativa (determinazione delle concentrazioni degli elementi presenti) comporta intensità di linea di misura per ciascun elemento nel campione e per gli stessi elementi negli standard di calibrazione di composizione nota.

Attività elettrocatalitica

Le tecniche elettrochimiche sono utilizzate per verificare l'attività catalitica di un catalizzatore. In questo studio sono stati utilizzati tre metodi elettrochimici: voltammetria ciclica (CV), voltammetria a scansione lineare (LSV) e cronoamperometria (CA).

La voltammetria ciclica (CV) è uno dei principali metodi elettroanalitici utilizzati per caratterizzare un elettro-catalizzatore. Può essere utilizzata per studiare il comportamento redox in assenza del substrato. In particolare, la CV determina se un catalizzatore può essere ridotto entro il regime potenziale appropriato e a quale potenziale può procedere la reazione elettrocatalitica di interesse. Confrontando il picco di corrente con il potenziale del catalizzatore, in presenza e in assenza di substrato, è possibile valutare l'efficienza di un processo catalitico [33]. La CV consiste nel modificare linearmente il potenziale dell'elettrodo di lavoro da un valore iniziale a un valore finale con una velocità di scansione costante (vedere la Figura 2.8). Fisicamente, reazioni di ossido-riduzione si verificano sulla superficie dell'elettrodo e secondo la convenzione IUPAC, i processi di riduzione corrispondono a potenziali negativi, al contrario per le reazioni di ossidazione. Il trasferimento della carica potrebbe avvenire attraverso due diversi processi. Il primo è un processo faradaico secondo la legge di Faraday. In questo caso, la carica passa attraverso l'interfaccia elettrodo/elettrolita, a seguito di una reazione elettrochimica. Il secondo è un processo non-faradico, che consiste in un adsorbimento/desorbimento sulla superficie dell'elettrodo/elettrolita per trasferire la carica. La voltammetria a scansione lineare (LSV) è un metodo voltammetrico in cui la corrente di un elettrodo di lavoro, immerso in una soluzione, viene misurata durante una variazione del potenziale applicato alla soluzione in analisi (Figura 2.10). Il potenziale applicato è calcolato dalla differenza tra il potenziale dell'elettrodo di lavoro e quello di un elettrodo di riferimento. Se una specie elettroattiva in soluzione è in grado di ridursi o ossidarsi nell'intervallo di potenziale utilizzato, scambierà elettroni con l'elettrodo di lavoro che genera una corrente elettrica, che è il segnale di interesse. L'ossidazione e/o la riduzione di specie chimiche sono registrate come un picco nel grafico dell'intensità di corrente rispetto al potenziale applicato

(vedi Figura 2.11). Questo picco indica a quale potenziale inizia il trasferimento di elettroni e quando questo processo cessa a causa dell'esaurimento della sostanza coinvolta.

La cronoamperometria (CA) è una tecnica elettrochimica in cui viene applicato un potenziale a gradino all'elettrodo di lavoro e la corrente risultante dai processi faradici viene monitorata come funzione del tempo. È usato per esaminare i processi di diffusione, l'adsorbimento e la cinetica delle reazioni chimiche [36]

Prima di eseguire qualsiasi attività elettrochimica, gli elettrodi di lavoro sono stati prodotti aerografando un inchiostro catalitico su un “carbon paper” di tipo poroso TP-060T (Toray Inc.) con un'area attiva di 3 cm^2 . Questo inchiostro catalitico è formato da una miscela di particelle dei catalizzatori sintetizzati (CZA, CZ, CC), da Nafion® 5wt.% (Alfa Aesar) usato come legante e isopropanolo (IPA) (Sigma Aldrich) usato come veicolo, rapporto di massa catalizzatore/Nafion con 70/30 e percentuale del 3% di solidi (catalizzatore + Nafion). Questa miscela è poisonata per 15 minuti e dispersa sulla carta carbone. Alla fine del processo sono stati depositati 4 mg di catalizzatore.

Il primo esperimento elettrochimico è stato la CV. È stata effettuata in una classica cella a compartimento singolo a tre elettrodi a temperatura ambiente (vedere la Figura 2.12) e alla pressione atmosferica, utilizzando l'elettrodo di lavoro (WE) preparato in precedenza, un elettrodo contatore di filo di platino (CE) e un elettrodo di riferimento (RE) Ag/AgCl. Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione di carbonato di potassio [0,1 M] (Sigma-Aldrich, purezza superiore al 99,95%). Il compartimento presenta: a) un'entrata del gas per il gorgogliamento di CO_2 ; b) un'uscita di gas; c) un agitatore magnetico; d) una connessione sigillata per i contatti elettrici.

L'anidride carbonica viene fatta gorgogliare direttamente nella soluzione e il compartimento viene magneticamente agitato. Un potenziostato (Biologic, VSP-300) applica il potenziale desiderato tra l'elettrodo di lavoro (catalizzatore) e l'elettrodo di riferimento (Ag/AgCl). I campioni sono stati ciclati cinque volte da 0 V a -2 V rispetto a Ag/AgCl a 100 mV / s.

Gli altri esperimenti elettrochimici, LSV e CA, sono stati condotti in un reattore elettrochimico diverso, mostrato nella figura 2.14. Questo reattore si chiama GDE (Gas Diffusion Electrode)-Half Cell ed è composto da: a) camera a gas (costituita da una piastra in PMMA) con due connessioni, ingresso e uscita gas; b) camera tubolare elettrolitica con gli elettrodi attaccati alle estremità; c) controelettrodo (elettrodo a spirale di platino-iridio); d) Elettrodo di lavoro (preparato come descritto in precedenza) e) Elettrodo di riferimento (Ag/AgCl).

Le due camere sono divise in una catolita (10 ml di soluzione di KHCO_3 [0,1M]) e una anolita (30 ml di soluzione di KHCO_3 [0,1M]) compartmentate da una membrana di scambio cationico Nafion 117. La membrana consente il trasporto selettivo degli ioni H^+ dall'anodo alla camera del catodo. Per l'analisi LSV il potenziale applicato è stato controllato utilizzando un voltalab galvanostatico Potentiostat, mentre il potenziale è stato scansionato da 0 a -2V vs Ag/AgCl e la portata di CO_2 è stata di 40 ml/min (alimentazione continua).

Per la cronoamperometria (CA) la corrente sviluppata è registrata a un potenziale fisso di -2V vs Ag/AgCl e i flussi di gas, che lasciano il reattore, vanno a un gascromatografo (Inficon, Micro GC Fusion Gas Analyzer) che misura le concentrazioni dei gas in uscita, mentre la soluzione elettrolitica va a un cromatografo liquido (HPLC Shimadzu, modello di Prominence con rivelatore RID-10A, SPD-M20A, ELSD-LT II e RF-20A) per verificare la presenza di prodotti liquidi.

Attività termocatalitica

L'impianto di produzione del metanolo assemblato in laboratorio si compone di quattro sezioni principali:

1. un sistema per alimentare e regolare il flusso di gas reagenti;
2. un reattore tubolare coibentato e riscaldato;

3. un sistema di condensazione e separazione dell'acqua prodotta dall'idrogenazione del biossido di carbonio;
4. un sistema per analizzare il gas in uscita dal reattore.

Lo schema del sistema è mostrato nella Figura 2.15

I gas forniti all'impianto sono anidride carbonica (CO_2), idrogeno (H_2) e azoto (N_2). Le linee sono intercettate dalle valvole di regolazione della pressione, seguite dai controllori di flusso per regolare la potenza in ingresso al sistema. I gas sono miscelati in un unico condotto, diviso in due linee: linea di by-pass in cui il gas viene inviato direttamente al sistema di analisi e linea operativa in cui il gas viene inviato al reattore. Quest'ultimo è tubolare, isolato e riscaldato con resistenze elettriche. Il raffreddamento del sistema di reazione avviene attraverso dissipazione termica verso l'ambiente e per convezione naturale.

Manometri di pressione e temperatura sono installati sia all'ingresso che all'uscita del reattore. Inoltre, all'interno del reattore sono montate due termocoppe: una all'interno del letto catalitico per misurare la temperatura di reazione e la seconda appoggiata sulla parete del reattore esterno per misurare la temperatura del mantello.

Il condotto di uscita del reattore è collegato a un condensatore coassiale, progettato per raffreddare i gas con acqua di processo. A valle del condensatore c'è un serbatoio cilindrico di 0,5 dm³ necessario per contenere l'acqua condensata. I gas escono dalla testa del serbatoio e vengono inviati alla sezione analisi.

Sulla linea che conduce all'analizzatore è il regolatore di pressione di processo (BCP), che mantiene costante la pressione all'interno delle linee a monte (negli esperimenti eseguiti la pressione del sistema è stata mantenuta a 25 bar).

L'impianto sperimentale di produzione di metanolo è posto sotto una cappa aspirante che ha il compito di rimuovere eventuali perdite accidentali di gas.

L'analizzatore di gas è un sistema GC (7890B di tecnologie Agilent); la misurazione della composizione di anidride carbonica, metano e metanolo avviene mediante rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID); mentre quella di idrogeno e azoto viene effettuata con un'analisi di un rilevatore di conducibilità termica (TCD).

In questo lavoro, come menzionato nei paragrafi precedenti, sono stati testati tre diversi catalizzatori:

1. CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA)

2. CuO/ZnO (CZ)

3. Catalizzatore commerciale per la sintesi del metanolo a base di rame (CC) acquistato da "Alfa Aesar".

Prima di iniziare i test di attività catalitica, sono stati effettuati test di durata per valutare la disattivazione nel tempo. La procedura sperimentale prevede le seguenti operazioni ed è la stessa per ogni catalizzatore:

- Pulizia del reattore e caricamento della massa di catalizzatore necessaria per la prova di durata eseguire (i parametri principali del test sono riportati nella tabella 2.3);
- Test di tenuta a 25 bar delle guarnizioni del reattore.
- Attivazione del catalizzatore mediante riduzione con una corrente del 10% di H_2 in azoto (i parametri principali del processo di attivazione sono riportati nella tabella 2.4).
- Invio della miscela di reagenti, prima al bypass di sistema per l'analisi della composizione, successivamente al reattore, e definizione della temperatura di reazione.
- Fine del test di durata del catalizzatore, inertizzazione e raffreddamento del reattore.

Successivamente, sono stati effettuati i test di attività catalitica. In queste prove la pressione è stata assunta costante al valore di 25 bar mentre la temperatura varia da 200 a 300°C con un passo di 25°C ottenendo 5 punti per ogni prova. Inoltre, per osservare una possibile disattivazione del catalizzatore, sono stati utilizzati tre diversi WHSV (Weight hourly space

velocity): 20, 40 e 60 Nl g_{cat}⁻¹ hr⁻¹. Un riassunto delle condizioni operative può essere visto nella Tabella 2.6.

I tre diversi catalizzatori sono stati confrontati in termini di conversione di anidride carbonica, selettività e resa di metanolo.

Risultati e discussione

Caratterizzazioni

L'analisi degli spettri XRD è stata condotta con l'aiuto del software "Panalytical x'pert highscore".

La Figura 3.1 mostra un confronto tra gli spettri XRD dei catalizzatori testati.

I campioni di catalizzatore CZA, CZ e CC hanno mostrato i riflessi caratteristici del CuO nei profili XRD. Le riflessioni erano molto ampie, indicando una fase cristallina mal definita, probabilmente sovrapposta a ampie riflessioni di ZnO. In effetti CuO e ZnO hanno i picchi principali molto vicini. Per verificare ciò il catalizzatore CZA è stato calcinato e caratterizzato anche a 850 °C perché a temperature elevate le fasi cristalline sono meglio definite. La figura 3.2 mostra un confronto tra gli spettri XRD del CZA a 350 °C e 850°C. Nel campione calcinato a 850°C è possibile vedere con precisione le distinte fasi cristalline dell'ossido di zinco e dell'ossido di rame confermando l'idea precedente.

Ritornando ai catalizzatori testati di Figura 3.1 è anche chiaro che l'ossido di alluminio non è visto come una fase separata e può essere presente come materiale amorfo, infatti, nessun picco è visibile negli spettri.

Un altro aspetto importante riguarda il catalizzatore commerciale (linea nera). Questo campione possiede anche le fasi cristalline della malachite. Queste fasi di idrossicarbonato sono probabilmente residui provenienti dal materiale precursore precipitato, che non è stato completamente decomposto durante la calcinazione.

Il comportamento di riduzione dei catalizzatori è stato studiato attraverso l' H₂-TPR. Per effettuare un'analisi approfondita, le curve di consumo di H₂ sono state suddivise in diversi picchi. Come mostrato nella figura 3.3, in effetti, ci sono tre picchi di riduzione nei profili H₂-TPR dei campioni analizzati. Poiché ZnO e Al₂O₃ non sono ridotti nelle condizioni sperimentalì qui descritte, questi picchi si riferiscono solo al CuO.

In accordo con la letteratura [37] la deconvoluzione dei profili TPR in tre picchi distinti ha mostrato che le specie di ossido di rame potevano essere suddivise in tre categorie in termini di facilità di accesso a e di riduzione. Il primo picco (α) situato ad una temperatura inferiore può essere riferito alla riduzione di cristalliti CuO altamente dispersi e più piccoli a contatto con ZnO, mentre il secondo picco (β) ad una temperatura più elevata indica cristalliti di CuO più grandi a contatto con ZnO. L'ultimo picco (γ) è attribuibile a particelle grandi non a contatto con l'ossido di zinco.

Inoltre, nei catalizzatori CZA e CC, questi picchi cadono a temperature più elevate del CZ, spostate di quasi 80 °C.

Ciò dipende dalla forte interazione tra CuO e Al₂O₃ che intrappa il Cu²⁺ nella porosità e sono necessarie temperature più elevate per ridurre il catalizzatore.

Inoltre, calcolando la quantità di idrogeno consumato (vedi tabella 3.2) nel processo di riduzione si è riscontrato che tutti i catalizzatori sono quasi totalmente ridotti nelle condizioni di analisi effettuate.

Le misurazioni dell'area superficiale (SSA) sono state eseguite utilizzando la tecnica BET e risultati sono mostrati nella tabella 3.3.

Si può immediatamente osservare che il catalizzatore commerciale ed il CZA hanno una superficie elevata di quasi 100 m² g⁻¹. Diversamente, il CZ ha una superficie di quasi la metà

degli altri due. Ciò è dovuto alla presenza dell'ossido di alluminio che ha la funzione di supporto catalitico garantendo sia la stabilità meccanica che, soprattutto, una superficie specifica maggiore.

Le informazioni topografiche, morfologiche ed elementali sono fornite dalle analisi FESEM e EDX. La Figura 3.4 mostra le immagini FESEM dei tre campioni in esame a 250000X.

Morfologicamente, i catalizzatori hanno strutture molto diverse. Il catalizzatore commerciale (a) mostra una superficie molto ovattata, forse prodotta dalla presenza di ossido di magnesio, che essendo più leggero si deposita sulla superficie. Il CZ (b) ha una struttura morfologica chiamata a fiocchi mentre l'immagine del CZA (c) mostra piccoli cristalliti simili a dei "roots" ma con una struttura geometrica indefinita.

Nella figura 3.5 sono mostrati gli spettri EDX dei catalizzatori mentre i risultati dell'analisi sono rappresentati nella tabella 3.4. La percentuale atomica degli elementi conferma il successo della sintesi di catalizzatori CZ e CZA con piccoli errori percentuali dovuti a misurazioni di analisi non perfette. Infatti, la composizione molare dei nitrati di partenza è rispettata.

Attività elettrocatalitica

Il comportamento elettrochimico dei catalizzatori è stato studiato in primo luogo con la voltammetria ciclica in azoto prima e CO₂ poi. Le Figure 3.6, 3.7 e 3.8 mostrano i voltammogrammi di CZA, CZ e CC rispettivamente dopo 5 cicli.

Le curve blu rappresentano il segnale in ambiente inerte mentre quelle rosse mostrano il segnale quando viene inviata la CO₂. Si può osservare che in presenza di CO₂ le due curve presentano un distacco al valore potenziale di -2 V con la curva rossa che raggiunge i valori di corrente più negativi. Questa corrente è dovuta alla presenza di CO₂ che viene assorbita sul catalizzatore e viene ridotta. Queste considerazioni sono meno valide per il catalizzatore commerciale (CC) in cui la differenza tra la curva blu e quella rossa è minore.

Inoltre, concentrandosi solo sui catalizzatori sintetizzati CZA e CZ, possono essere osservati picchi rispettivamente a circa -0,6 V e -0,7 V. Questi picchi possono essere dovuti alla riduzione e all'ossidazione delle specie presenti sul catalizzatore o alla formazione di sottoprodotto della CO₂. Per verificare ciò in accordo con la letteratura, è stata ripetuta la CV sul CZA a differenti velocità di scansione (vedi figura 3.9). Si può osservare che le curve vengono appiattite aumentando la velocità di scansione. Ciò significa che i picchi sono dovuti alla formazione di prodotti secondari e non alle transizioni di specie. Infatti, secondo Elgrishi et al [38], la risposta di corrente per una specie adsorbita dovrebbe variare in modo lineare con la velocità di scansione. Nel caso in esame, infatti, il coefficiente di determinazione R² è 0.9943, molto vicino a 1. Ciò significa che la corrente varia linearmente con la velocità di scansione.

Il secondo test elettrochimico eseguito sui catalizzatori è la scansione del potenziale lineare (LSV). La Figura 3.10 mostra i risultati della LSV per i tre catalizzatori.

L'attività elettrocatalitica dei materiali sintetizzati (curve blu e rosse) sembra essere migliore perché la corrente raggiunge valori più negativi. Inoltre, è possibile notare che la reazione nei catalizzatori CZA e CZ inizia ad un valore potenziale di circa -0,6 V, mentre in CC raggiunge valori più elevati, attorno a -1,4 V. Inoltre, la curva rossa ha una pendenza maggiore, indicando una cinetica di reazione più veloce per il catalizzatore CZ.

L'ultimo esperimento elettrochimico condotto sui tre catalizzatori è stato la cronoamperometria (CA), eseguita nella stessa cella della LSV. La CA è stata eseguita al valore potenziale di -2V per tutti i catalizzatori per un confronto equo. La CA consente la valutazione quantitativa e qualitativa dei prodotti ottenuti dalla reazione di elettroriduzione della CO₂. La Tabella 3.5 mostra i risultati della CA per i catalizzatori. Dai valori in tabella è

possibile vedere chiaramente che le densità di corrente dei catalizzatori CZA e CZ sono inferiori rispetto ai valori raggiunti nelle altre analisi mentre per il CC i valori sono in linea con quelli precedenti. In particolare nel CZA la densità di corrente diminuisce di circa il 90% mentre nel CZ la differenza è inferiore. Ci sono due principali ipotesi che spiegano questo fenomeno. La prima è che durante le analisi CV e LSV viene prodotta un'enorme quantità di corrente capacitiva a causa dei fenomeni di diffusione. La seconda ipotesi sostiene che i catalizzatori CZ e CZA subiscono fenomeni di disattivazione causati dal distacco dell'inchiostro depositato sulla carta carbone. Studi successivi condotti con analisi specifiche confermeranno quale delle due ipotesi è più corretta. In ogni caso, la densità di corrente più alta è registrata con il CZ, poi c'è il CC e infine il CZA.

I prodotti presi in considerazione nella tabella sono solo quelli gassosi, analizzati nel GC, ovvero CO e H₂. Si può vedere l'efficienza faradica dei due prodotti gassosi è molto simile nei catalizzatori sintetizzati, con un'alta quantità di idrogeno formata dall'elettrolisi dell'acqua. Quindi tali catalizzatori producono molto syngas che è tuttavia considerato un prodotto ad alto valore aggiunto. Il catalizzatore commerciale mostra invece, valori relativamente bassi di efficienza faradica per CO e H₂ e questo potrebbe probabilmente significare una maggiore selettività verso i prodotti liquidi.

Per questi ultimi, purtroppo, è stata potuta condurre solo un'analisi semi-qualitativa per problemi dovuti alle misurazioni analitiche. A titolo di esempio il chromatogramma del CZA è stato riportato in figura 3.11 perché gli altri hanno gli stessi picchi. Probabilmente i picchi evidenziati con una freccia appartengono rispettivamente all'acido formico, al metanolo e al propanolo. La futura ottimizzazione delle misure di analisi confermerà queste ipotesi per una valutazione più precisa ed efficiente.

Attività termocatalitica e di modellazione catalitica

Le prestazioni dei catalizzatori CZA, CZ e CC sono state valutate in un reattore PFR all'interno di un impianto precedentemente descritto. I test sono stati condotti a 25 bar e in un intervallo di temperatura compreso tra 200 e 300°C con uno step di 25°C. Per ciascuna temperatura vengono effettuate 5 iniezioni al GC ottenendo 5 diversi valori che vengono poi mediati. La quantità di catalizzatore utilizzata è la stessa per i tre catalizzatori e pari a 1,5 g. I test sono stati eseguiti con tre diversi WHSV: 20, 30 e 40 Nl g_{cat}⁻¹ hr⁻¹. In questo modo è stato possibile osservare il comportamento dei catalizzatori vicino e lontano dall'equilibrio termodinamico.

Sono stati eseguiti test di durata prima di condurre test di attività catalitica. Questi sono anche chiamati test di degrening e valutano la stabilità del catalizzatore. In effetti, il catalizzatore potrebbe disattivarsi leggermente nelle prime ore di test. In questo modo è possibile effettuare i test di attività catalitica in condizioni omogenee. I test sono stati eseguiti a 275°C, 25 bar e con un WHSV di 20 Nl g_{cat}⁻¹ hr⁻¹ per 20 ore.

La Figura 3.12 mostra i risultati relativi alla conversione di CO₂ dei test di durata dei tre catalizzatori.

È possibile vedere che i catalizzatori possono essere definiti stabili nelle prime 20 ore di test. Solo il catalizzatore CZ ha oscillazioni superiori all'1% e subisce una leggera disattivazione durante le prime 8 ore di test.

È già possibile vedere come il catalizzatore CZA garantisce una migliore conversione della CO₂, vicino all'equilibrio termodinamico nelle condizioni di analisi. Anche per la resa in metanolo (vedi figura 3.13) il CZA mostra valori più alti rispetto agli altri due catalizzatori. In questo caso, infatti, supera l'equilibrio termodinamico ma ciò è dovuto a errori sperimentali che verranno descritti in seguito. In generale, tutti e tre i catalizzatori hanno una resa a metanolo piuttosto stabile durante le 20 ore di test.

Inoltre, il valore medio della resa e della conversione ottenuti in tali prove è in accordo con i test di attività catalitica condotti nelle stesse condizioni operative.

Durante il test di durata è stato valutato anche il profilo di temperatura all'interno del reattore. Quest' analisi serve a confermare la posizione e le dimensioni del letto catalitico e a posizionare la termocoppia che misura la temperatura di reazione.

Come esempio in figura 3.14 viene mostrato il profilo termico del catalizzatore CZ poiché è stato l'ultimo catalizzatore testato e pertanto la procedura sperimentale era stata ottimizzata.

È possibile vedere una prima sezione in cui la temperatura del gas aumenta fino a raggiungere la temperatura del mantello. Quindi inizia la reazione e la temperatura supera quella del mantello, raggiungendo un valore costante. Infine vi è l'ultimo tratto in cui i gas escono dal letto catalitico e la temperatura scende nuovamente. La parte in cui la temperatura è costante rappresenta l'altezza del letto catalitico che per il catalizzatore CZ è 40 mm Gli altri catalizzatori hanno un letto catalitico di diversa altezza a causa della diversa densità come mostrato nella Tabella 3.6.

I test di attività catalitica sono stati valutati in termini di conversione di CO₂, selettività a metanolo e CO e resa di metanolo. Nella Figura 3.15 vengono confrontati i risultati della conversione dei catalizzatori alle diverse velocità spaziali. È possibile notare che a basse temperature (200°C) la conversione per tutti i catalizzatori è solo di alcuni punti percentuali per WHSV= 20 Nl g_{cat}⁻¹hr⁻¹ e quasi zero nel caso di velocità spaziali maggiori (a meno di errori sperimentali). All'aumentare della temperatura (250°C) la conversione aumenta considerevolmente, specialmente per il CZA che raggiunge valori del 12, 8 e 6% all'aumentare della WHSV. A temperature molto elevate, nell'intervallo 275-300°C, il CZA (linea rossa) raggiunge valori di conversione prossimi all'equilibrio termodinamico (linea nera) a basse velocità spaziali (WHSV= 20 Nl g_{cat}⁻¹hr⁻¹). Nel caso di maggiori velocità spaziali, la conversione diminuisce di 3-4 punti percentuali, raggiungendo comunque valori accettabili. Questo vale anche per i catalizzatori CZ e CC che seguono la stessa tendenza. Ciò può essere spiegato perché a basse temperature la cinetica è svantaggiata, la temperatura non è abbastanza elevata da provocare la reazione e il catalizzatore non è abbastanza attivo. Il discorso opposto si verifica aumentando la temperatura nell'intervallo di maggiore interesse, ad esempio 250-275 ° C. In generale si può dire che il catalizzatore CZA ha una maggiore attività catalitica rispetto agli altri due. La differenza di conversione tra CZ e CZA dipende dalla presenza dell'ossido di alluminio che garantisce una maggiore area superficiale al CZA, parametro importante nella catalisi eterogenea.

In ogni caso, l'errore sperimentale (linee verticali) è stato incluso nei grafici. Questo errore include la propagazione degli errori commessi sulle singole variabili, causati dalle fluttuazioni di pressione, flusso e temperatura.

Le Figure 3.16 e 3.17 mostrano i risultati della selettività a metanolo e CO rispettivamente a diverse WHSV. Per quanto riguarda la selettività al metanolo con WHSV = 20 Nl g_{cat}⁻¹ hr⁻¹, si osserva che il catalizzatore commerciale CC mostra valori più alti degli altri due. Inoltre, i valori di selettività del metanolo del CC (linea verde) e CZA (linea rossa) superano l'equilibrio termodinamico (linea nera). Questa incoerenza è spiegata perché la cinetica di reazione è diversa e la selettività dipende dalla cinetica. Studi approfonditi sulla cinetica delle tre reazioni sui catalizzatori CZA e CC saranno sicuramente più utili a spiegare questi risultati. Le tendenze opposte si verificano invece per la selettività di CO. In questo caso, infatti, il catalizzatore CC ha i valori più bassi. Inoltre, addizionando i valori di selettività notiamo che non raggiungono l'unità. Questo perché durante il processo viene prodotta anche una quantità minima di metano come sottoprodotto che può essere valutato al massimo allo

0,2% e quindi irrilevante sui calcoli e non preso in considerazione nei grafici. Inoltre, la quantità di metano prodotta diminuisce diventando praticamente zero in condizioni di velocità spaziali maggiori.

La selettività del catalizzatore CZ (linea blu) nelle stesse condizioni, tuttavia, presenta una tendenza simile a quella teorica secondo Bahmani et al. [39]. In effetti, la selettività del metanolo è inferiore all'equilibrio termodinamico, ma quella di CO è leggermente più alta. Ciò implica che la formazione di CO è più veloce all'inizio e quindi ho valori maggiori all'equilibrio termodinamico.

In generale, aumentando la WHSV, ci allontaniamo dalle condizioni di equilibrio termodinamico e le incoerenze sopra menzionate diventano leggermente più importanti.

La resa in metanolo (vedi figura 3.18) è stata valutata per i catalizzatori testati alle tre velocità spaziali. Il catalizzatore con il massimo rendimento è il CZA, mentre il CZ è quello con le prestazioni peggiori. La situazione è simile a quella affrontata per la conversione di CO₂. A basse temperature i valori di resa sono molto bassi e lontani dall'equilibrio termodinamico per tutti i catalizzatori, specialmente a WHSV più elevate. Quando la temperatura raggiunge circa 250°C viene raggiunto il massimo valore di resa perché il catalizzatore è molto attivo. Per il catalizzatore CZA (linea rossa) il valore massimo è intorno al 5% a WHSV= 20 Nl g_{cat}⁻¹ hr⁻¹ e diminuisce al 3,5% a WHSV= 40 Nl g_{cat}⁻¹ hr⁻¹. Dopo aver raggiunto il massimo, la resa diminuisce seguendo l'andamento dell'equilibrio termodinamico (linea nera). Anche per i calcoli della resa sono stati presi in considerazione gli errori sperimentali (linee verticali) precedentemente descritti. Per la resa, i valori oscillano dell'1,5%.

Come anticipato nei paragrafi precedenti, le simulazioni della reazione di idrogenazione della CO₂ sono state eseguite utilizzando il software Aspen V8.8. Queste simulazioni sono state condotte nelle stesse condizioni operative utilizzate nei test catalitici. Nelle figure 3.19 e 3.20 è possibile vedere i risultati relativi alla conversione di CO₂ e alla resa a metanolo (con WHSV= 20 Nl g_{cat}⁻¹ hr⁻¹) della simulazione (linea blu) e del catalizzatore CZA (linea rossa), che si è rivelato essere il più attivo.

Per entrambi i parametri, è possibile vedere come la simulazione segue la stessa tendenza del catalizzatore CZA. Un aspetto fondamentale è che i grafici relativi alla simulazione hanno valori di conversione e selettività più elevati che superano di gran lunga l'equilibrio termodinamico (linea nera). Ciò dipende dal fatto che l'equilibrio termodinamico inserito nella cinetica di reazione e descritto nelle equazioni 2.4 e 2.5 è molto approssimativo. In futuro, si potrebbe pensare di implementare equazioni di equilibrio più complesse nel programma di simulazione in modo da non sopravvalutare conversione e resa.

Conclusioni

Il surriscaldamento globale causato dall'effetto serra sta stravolgendo le condizioni ambientali del pianeta Terra. Uno dei gas serra maggiormente responsabili di tale problema è il diossido di carbonio. La comunità scientifica sta studiando diverse vie per risolvere il problema. Una delle ipotesi più accreditate è l'utilizzazione della CO₂ (CCU).

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato la preparazione di catalizzatori per l'idrogenazione catalitica ed elettrocatalitica della CO₂ verso prodotti ad alto valore aggiunto, in particolare il metanolo. In questo modo si è valutata l'efficienza di catalizzatori, utilizzati nel mondo della termocatalisi, all'interno di un processo elettrocatalitico, ai fini di individuare sinergie tra i due campi.

Nella prima parte del lavoro sono stati sintetizzati due diversi catalizzatori: Il CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) con percentuali molari 60:30:10 ed il CuO/ZnO (CZ) con percentuali molari 65:35. La modalità di sintesi utilizzata è la coprecipitazione con stretto controllo di pH (6-8),

temperatura (70°C) e tempo di agitazione (1 hr). Tali catalizzatori sono stati caratterizzati attraverso le tecniche BET, H₂-TPR, XRD, FESEM e EDX.

Nella seconda parte i catalizzatori sintetizzati sono stati testati sia termochimicamente, con prove di durata e di attività catalitica, che elettrochimicamente attraverso CV, LSV e CA. Inoltre in questa fase è stato testato anche un catalizzatore commerciale utilizzato nell'idrogenazione della CO a metanolo ed acquistato dalla “Alfa-Aeser”. Tale catalizzatore con composizione molare CuO 63.5%, ZnO 25%, Al₂O₃ 10%, MgO 1.5% è stato anch'esso caratterizzato con le tecniche prima citate.

I risultati delle tecniche di caratterizzazione evidenziano la buona procedura di sintesi dei catalizzatori. In particolare:

- Gli XRD mostrano i picchi caratteristici dell'ossido di rame e dell'ossido di zinco;
- La BET conferma che l'aggiunta Allumina aumenta sensibilmente l'area superficiale del catalizzatore favorendo la dispersione della specie attiva;
- Le analisi FESEM mettono in mostra una diversa morfologia dei tre campioni, mentre gli EDX evidenziano che le composizioni molari dei reagenti di partenza sono confermate nel catalizzatore finale;
- L'H₂-TPR rivela il comportamento riduttivo dei catalizzatori, evidenziando che le interazioni del CuO con gli altri ossidi presenti diminuiscono le capacità riduttive dei campioni. In particolare i catalizzatori CZA e CC hanno dei picchi di riduzione a Temperature più elevate, shiftate di circa 80°C rispetto al CZ;

Le prove di durata confermano la maggiore stabilità dei catalizzatori contenuti l'ossido di alluminio con valori di conversione e resa costanti nel CZA e nel CC. Il CZ invece ha una leggera disattivazione nelle prime 8 ore di test per poi attestarsi ad un valore costante. I test di attività catalitica mostrano che il catalizzatore migliore è il CZA con valori di conversione di CO₂ e resa di metanolo prossimi all'equilibrio termodinamico. Il catalizzatore CZ invece ha la più scarsa attività catalitica dovuta probabilmente alla minore area superficiale causata dall'assenza di ossido di alluminio.

I risultati delle prove elettrochimiche evidenziano che i campioni testati mostrano una buon attività catalitica. In particolare il catalizzatore CZ ha registrato la maggiore densità di corrente. I prodotti ottenuti e quantificabili sono stati solo quelli gassosi, ovvero H₂ e CO mentre non è stato possibile quantificare i prodotti liquidi a causa di incertezze e problemi sulle misure analitiche. Infatti, i cromatogrammi dell'HPLC presentano alcuni picchi che potrebbero appartenere ad acido formico, metanolo e propanolo. Quindi, solo lo sviluppo futuro di un miglior sistema di analisi permetterà di fare considerazioni più approfondite.

In conclusione si può affermare che le sinergie tra i campi elettrocatalitico e termocatalitico sono confermate in questo lavoro di tesi, in quanto i catalizzatori sono attivi per entrambi i processi e portano alla formazione di prodotti ad alto valore aggiunto.

1. Introduction

1.1 CO₂: “From dangerous Greenhouse gas to valuable products”

In the history of civilizations, there have been some crucial points that have led us to our modern and developed society. It is well known that the demographic growth of worldwide population has induced a higher consumption of energy: this is due also to the development of new technologies concomitantly with the increasing production of manmade materials. Thus, technology progress and the usage of hydrocarbon fuels to produce energy led to several environmental problems. In fact, the production of energy is closely related to the production of waste materials, especially pollutant gases such as NO_x and some greenhouse gases like methane and, in particular, carbon dioxide (CO₂). This latter aspect is very important for the Earth survival because greenhouse gases allow the planet to reach the optimal level of heat. In fact, some longwave radiations, which the Earth emits when it is heated by the Sun, can go back to the atmosphere and other ones can be trapped by greenhouse gases heating the planet (Figure 1.1), which allow the life on it.

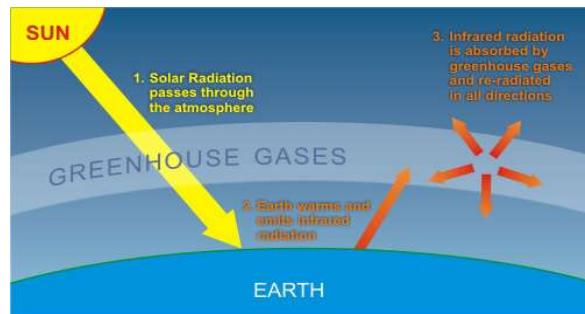


Figure 1-1: Greenhouse effect

However, an excessive concentration of these gases produces global climate warming overpassing the optimal temperature value and nowadays it is happening. Indeed, as shown in the figure 1.2 and figure 1.3, CO₂ concentration in the atmosphere arose dramatically in the last two decades with respect to thousands of years before today, currently reaching more than 400 ppm. The major consequences are the rise of sea levels, the frequency and intensity of extreme weather events and the increase of oceans acidification, leading to the decease of different aquatic species and natural habitat. [3]

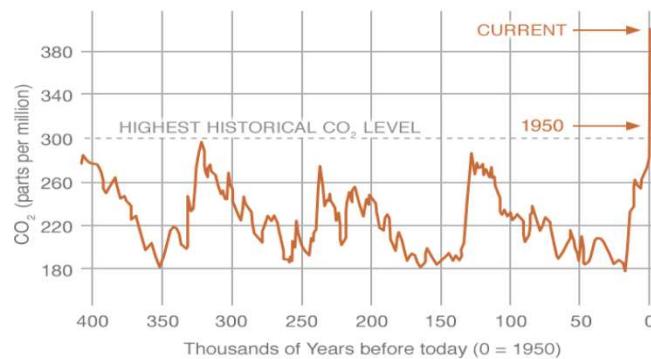


Figure 1-2: CO₂ concentration in last 400 years

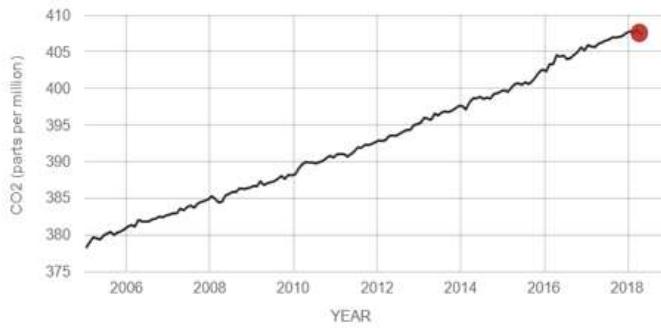


Figure 1-3: Evolution of CO₂ concentration in last years

Due to this problem, many researchers are investigating various approaches for carbon dioxide reduction. Currently, one of the most feasible methods that can render possible the reduction of greenhouse gas emissions from the large-scale fossil fuel usage is the so-called Carbon (or CO₂) capture and storage (CCS). Furthermore, there are other technologies for the reduction of CO₂, such as Carbon dioxide utilization (CCU), which allow the gas to be recycled and then used as a feedstock. This method was set up recently so it takes some time to be extremely efficient and useful for the purpose of being applied in large scale. Besides, it represents an interesting challenge in exploring new concepts and new opportunities for catalysis and industrial chemistry [4]. Different ways are available to convert captured CO₂ to valuable products or to use it directly as it is, as shown in the Figure 1.4. One of the most important applications for CO₂ is the production of synthesis gas. Another interesting product is methanol, which demand reached 70 million metric tons in 2015 according to the Methanol Institute and that is usually synthesized from CO and H₂ [5]. Methanol represents a feedstock of many chemicals processes for the production of chemicals, such as formaldehyde and acetic acid, and it is also used in the manufacture of methyl tertiary-butyl ether (MTBE), methyl methacrylate (MMA) and as a solvent. Furthermore, it is a green fuel with an energy density comparable to the mostly used fuel, such as gasoline (methanol: 15.6MJ/L; gasoline: 34.2MJ/L) and can be also employed directly in the fuel cells. Due to the aforementioned reasons, this work is focused on the catalytic production of CH₃OH from CO₂ via catalytic ways, in particular by thermal and electrochemical processes, with the purpose to analyse synergies and contrast between Electrocatalysis and Heterogeneous Catalysis [6].

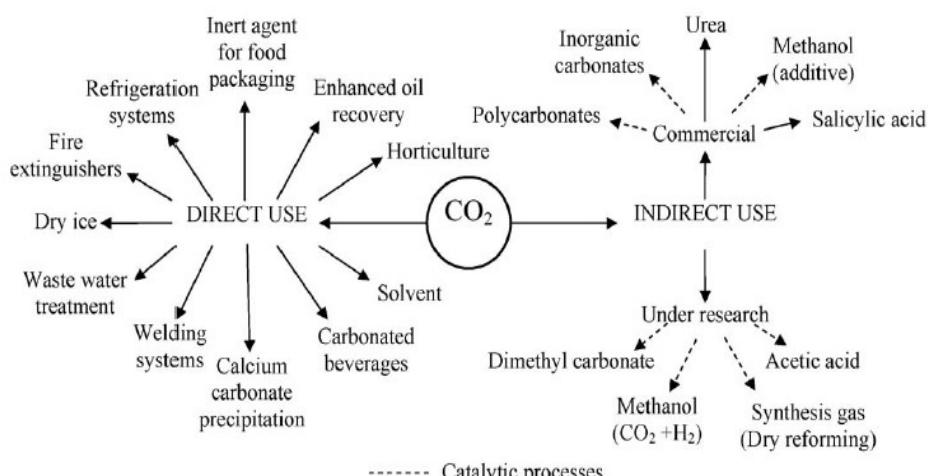


Figure 1-4: Use of secondary CO₂ for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts. Reproduced with permission from Ref 6

1.2 General view of methanol synthesis from CO_2

Commercially, methanol is produced at industrial scale by using syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$), containing a little amount of CO_2 , on $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts operating at 220–300 °C and 5–10 MPa. However, during the last years, carbon dioxide conversion to CH_3OH has gained great interest to contribute to the reduction of CO_2 emissions. Moreover, additional advantages in producing methanol from CO_2 are:

- Its high energy density, 15.6 MJ L-1 (almost half of the energy density of the mostly used fuel such as gasoline, 34.2 MJ L-1);
- It can be stored as liquid at atmospheric pressure, and it can be utilized directly in energy converting systems like internal combustion engines;
- It is easier to handle than H_2 (that has to be stored under pressure);
- Modification of vehicles engines is not necessary to use methanol as fuel;
- Its production from CO_2 and use have a low impact on the environment;
- It can be used as a raw material for several organic compounds and is a necessary intermediate for bulk products (e.g. silicone, paints and plastics)

Nevertheless, the conversion of CO_2 towards methanol has many challenges because CO_2 is a linear molecule with two double bonds between the carbon and oxygen atoms and is a very stable molecule. Indeed, its free Gibbs energy is very high ($\Delta G^0 = -400 \text{ kJ/mol}$) and, therefore, a substantial energy input, optimized reaction conditions and catalysts with high stability and activity are required [7].

Several processes are available to produce methanol from CO_2 such as thermal catalytic, electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrocatalytic ones. The first two routes were selected to be investigated in this work due to their prospective sustainable development and the possible synergism in the fundamental of catalysis. In fact, a lot of studies searching a link between heterogeneous catalysis and electrocatalysis have been done in the last fifty years. Thus, in the next paragraphs, these two main routes will be analysed in detail.

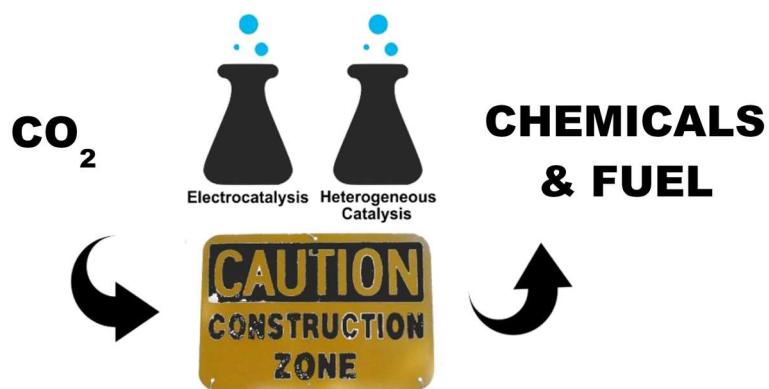


Figure 1-5: Heterogeneous catalysis and electrocatalysis

1.3 Catalytic CO_2 hydrogenation

Direct conversion of CO_2 and hydrogen to CH_3OH can be achieved with higher selectivity and with a lower temperature of reaction than by CO hydrogenation. Nevertheless, there are still a lot of challenges to overcome to render this reaction feasible from a practical point of view. Firstly, the source of hydrogen is a fundamental question because when considering net CO_2 emissions, it is crucial that the manufacturing process produces less CO_2 than such consumed for the methanol synthesis. A solution could be dry reforming for H_2 production because this reaction consumes CO_2 but, unfortunately, synthesis gas obtained from the dry reforming contains a considerable amount of CO and thereby it is not exploitable in the CO_2 -based methanol synthesis. Moreover, for the purpose of getting the CO_2 -based methanol

synthesis economically accessible and environmentally reasonable both raw materials, H₂ and CO₂, should be produced or utilized in a sustainable and cost-effective way. For example, utilization of CO₂ neutral biomass as a carbon source, and the electrolysis of water by using renewable electrical energy as the source of hydrogen could be a great opportunity for producing methanol in an environmentally benign way, but mainly the cost-effective electrolysis is still far from commercial utilization.

Secondly, the CO₂ hydrogenation reaction depends on the development of an effective catalyst, because the same catalysts utilized in commercial processes for CO hydrogenation (Cu/ZnO/Al₂O₃) are not as effective in CO₂ hydrogenation to methanol under similar operation conditions. For that reason, the direct conversion of CO₂ and hydrogen to CH₃OH has been analyzed widely, searching for different catalyst compositions and preparation methods. In the past few decades, extensive experimental and theoretical investigations of CO₂ hydrogenation have been carried out. Although many kinds of metal-based catalysts have been examined for the synthesis of methanol, modified copper-based methanol catalysts remain the main catalytic system [8]. Because of that, several authors such as Mignard and Pritchard (1998) has studied the commercial catalyst and, after them, other authors proposed Cu/Zn based catalyst containing other additives such as ZrO₂, GaO₃ and SiO₂ over alumina. The main reason for using ZnO is that it can improve the dispersion and stabilization of copper, indeed it contains the lattice oxygen vacancies and an electron pair that are active for methanol synthesis. Subsequently, Zhang et al. (2006) studied the effect of zirconia addition on Al₂O₃ support of a Cu based catalyst. Raudaskoski et al. (2009) reviewed papers about copper-based zirconia-containing catalysts. Chiavassa et al. (2009) studied the synthesis from Ga₂O₃-Pd/silica catalyst. Among various catalyst systems studied so far, the copper-zinc oxides doped with ZrO₂, Ga₂O₃, and SiO₂ have been found to be best for this reaction [9].

A review of their results it is shown in the Table 1.1:

Table 1-1: Cu-based catalysts with different support for hydrogenation of CO₂ to CH₃OH

Catalyst	T (°C)	P (MPa)	H ₂ :CO ₂ molar ratio	WHSV (mL g ⁻¹ h ⁻¹)	CO ₂ conversion (%)	CH ₃ OH selectivity (%)
Cu/ZnO	250	3	3:1	18000	11	-
Cu/ZrO₂	260	8	3:1	3600	15	86
CuO/ZnO	250	2	3:1	3750	8.6	45
Cu/ZnO/Al₂O₃	270	5	3:1	4000	23.7	43.7
Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂	190	5	3:1	4000	10.7	81.8
Cu/ZnO/Al₂O₃/Y₂O₃	230	9	3:1	10000	29.9	89.7
Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂	250	5	2.8:1	10000	-	99.72
Cu/ZnO/Ga₂O₃	240	4.5	2.8:1	18000	27	50
Cu/TiO₂	260	3	3:1	3600	-	64.7

Methanol production via catalytic hydrogenation of carbon dioxide is an exothermic reaction (Equation 1.1). Moreover, other reactions are involved in the process such as reverse water gas shift, RWGS (Equation 1.2) and the hydrogenation of CO (Equation 1.3) (Table 1.2) [10].

Table 1-2: Involved reactions in CO₂ hydrogenation

Reactions	ΔH ₂₉₈ (kJ/mol)	ΔG ₂₉₈ (kJ/mol)
$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$	(1.1)	49.5
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	(1.2)	41.2
$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$	(1.3)	-91
		-25.34

Water formation from the RWGS is a critical issue, in fact it was found to inhibit the reaction rate. It has been suggested that if water formed during reaction is continuously removed by catalytic distillation or by the use of inorganic H₂O permselective membranes, the yield is expected to increase. Thus, catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol should be able to overcome water intolerance, as well as improve activity, selectivity, and stability. Methanol synthesis thermodynamic aspects suggest operating with high pressure and low temperature. According to literature, the optimal working conditions have been observed in the following ranges: [11]

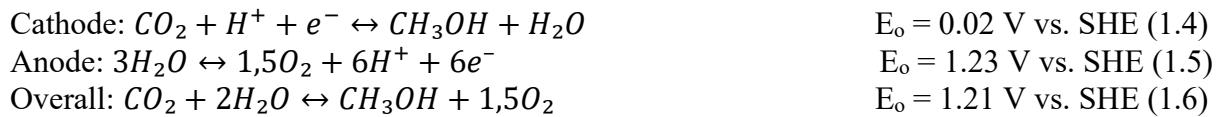
- Temperature: 220-270 °C
- Pressure: 5-8 MPa
- H₂/CO₂ Molar ratio: 3

1.4 Electrocatalytic reduction of CO₂

1.4.1 Thermodynamic aspects and challenges of CO₂ electroreduction to methanol

The electrochemical reduction of CO₂ into value added chemicals appears to be better than those of classical thermochemical processes because mild reaction conditions can be employed. In contrast to methanol formation from syngas and CO₂ feed, which require extreme reaction conditions, the aqueous electrochemical CO₂ reduction into methanol can be performed under ambient conditions.

The overall reaction of methanol formation (Equation 1.6) is a combination of the reduction reaction at the cathode (Equation 1.4) and the oxidation reaction at the anode (Equation 1.5) (the potential values are calculated at pH=0 T=25 ° C and P=1 bar) [12].



Thermodynamically, it is possible to reduce electrochemically CO₂ to CH₃OH but there are many issues that have to be resolved. For example, the minimum energy requirement to produce methanol from carbon dioxide is not very different to that for water electrolysis and so for hydrogen generation. Besides, as said before, the molecule is very stable and the reactions need a high energy quantity to occur. It has been widely proposed that the activation of CO₂ proceeds through the single electron reduction of CO₂ to the CO₂^{•-} radical anion intermediate from which subsequent reduction takes place [13]. The standard potential for the formation of this radical anion is very negative, i.e. -1.9 V vs SHE (pH=7 and T=25°C P=1 bar). In addition to the CO₂ activation, the need for multiple concerted proton-electron transfer steps, which would have their own respective associated activation energies, will also introduce further overpotentials, especially for the production of more complex products beyond CO (see Table 1.3) [12].

Table 1-3: Products of CO₂ electrocatalytic reduction (pH=0 T=25°C P= 1 bar)

Cathodic Reactions	E _o (V) vs SHE	
2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂	0.0	(1.7)
CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ HCOOH + H ₂ O	-0.169	(1.8)
CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ CO + H ₂ O	-0.105	(1.9)
CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ↔ CH ₂ O + H ₂ O	-0.141	(1.10)
CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ ↔ CH ₃ OH + H ₂ O	0.016	(1.11)
CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ ↔ CH ₄ + 2H ₂ O	0.169	(1.12)
CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ ↔ C ₂ H ₄ + 4H ₂ O	0.079	(1.13)
CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ ↔ C ₂ H ₅ OH + 3H ₂ O	0.084	(1.14)

Overall, recent studies have suggested that in the reaction mechanism (Figure 1.6) the key enabling step in the formation of hydrocarbons from CO₂ is the protonation of adsorbed CO to form adsorbed CHO. Hence, an optimal CO binding energy (-0.67 eV) is desired in order to decrease the limiting potential for CO₂ electroreduction. Moreover, weak H binding energy is needed to increase the limiting potential for undesirable HER. Lastly, a weak OH binding is necessary to will preferentially produce methanol rather than methane [12].

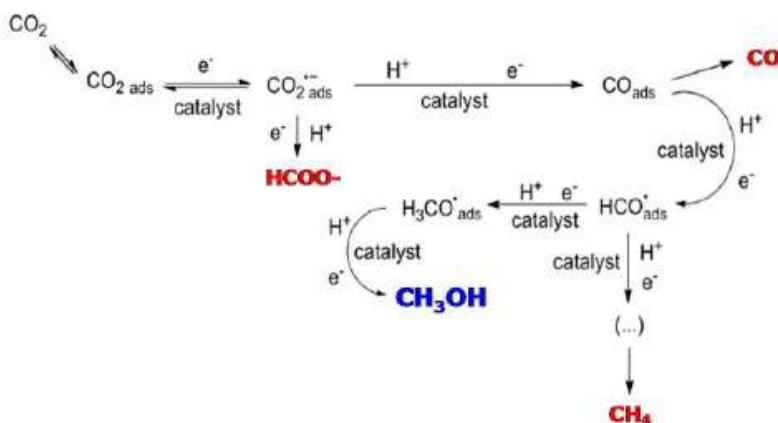


Figure 1-6: Suggested reaction mechanism of CO₂ electroreduction

For all these outlined reasons and with the purpose of make practical applications for the electrochemical reduction of CO₂ to liquid fuels and chemicals, highly efficient electrocatalysts have to be developed.

The electrochemical CO₂ reduction can be catalyzed either homogeneously or heterogeneously, but the two approaches have different reaction mechanisms and different electrochemical cell designs. Regarding the homogeneous catalysis, the catalyst molecules are dispersed in the electrolyte solution containing the substrate and diffuse to or from the electrode surface. On the other side, in heterogeneous catalysis, the electrode material itself can act as electrocatalyst, or another catalytic material can be dispersed or immobilized on the porous electrode surface. Homogeneous catalysts have a minor possibility to deactivation because the bulk electrolyte provides a constant source of catalytic molecules replacing those that have been deactivated during each catalytic cycle. Heterogeneous systems with the catalyst deposited or immobilized within the highly porous electrode surface do not show this characteristic but the main advantage is the compactness [14].

This work is focused on heterogeneous catalysis. It is well known that transition metals are a promising avenue due to the fact that these metals have vacant orbitals and active d electrons. This feature can energetically facilitate the bonding between the metal and the carbon dioxide for adduct formation and promote the desorption of the reduction products. In addition, the electronic and geometric properties of the metallic catalysis surface, in relation to the size of the active centres and the elements forming them, is a crucial trait to block HER and decrease the overpotential.

1.4.2 Scientific background of Cu-based catalysts

Among the available transitional metals, oxidized Cu-based electrodes are probably the most promising materials about product selectivity and current efficiency for obtaining hydrocarbons and alcohols. In fact, industrial catalysts used for the production of methanol are composed of Cu-Zn-Al mixed oxides. For this reason, Cu and Zn metals were employed initially, in 1904, as cathodes for the electrochemical reduction of CO₂ [15]. Firstly, Cu, Zn, and amalgamated Zn and Cu based electrodes were utilized in aqueous NaHCO₃ and K₂SO₄

solutions. The results have showed a high efficiency for reducing pressurized CO₂, even if the main product obtained was HCOOH (formic acid).

Successively, in 1985 and 1986 Hori et al. [16] were able to obtain hydrocarbons from CO₂ electro-reduction. In particular, CH₄ and C₂H₄ were produced with high rates and efficiencies using Cu electrodes in aqueous hydrogen carbonate solution.

Later, in 1991, Frese et al. [17] reported the CO₂ electroreduction to CH₃OH at ambient temperature due to the use of various oxidized copper electrodes such as Cu foil, Cu foil thermally oxidized in air, and air-oxidized Cu electrodeposited on anodized or air-oxidized Ti foil. They obtained the highest reaction rate for anodized Cu.

In 2009, Le et al. [18] developed electrodeposited cuprous thin films electrodes. The GC/FID analysis of the electroreduction process has highlighted the formation of CH₃OH as predominant product. Methanol production rates and faradaic efficiencies were higher than those obtained from the electroreduction of CO₂ either at air-oxidized or anodized Cu electrodes, suggesting that Cu(I) species play an important role in electrode activity and selectivity to CH₃OH. Furthermore, the formation of CH₃OH was stable over Cu and Cu oxides supported on ZnO for longer reaction times. They hypothesized that the stability of this species could be a key factor for maintaining catalytic activity for methanol production from CO₂ electroreduction, since ZnO stabilize oxidized Cu in the hydrogenation reaction. Their studies have showed that the Cu-Zn site is the active site to catalyse CH₃OH.

Successively, Lan et al. [19] have investigated the electrochemical behavior of different loadings of a Cu(core)/CuO(shell) catalyst in a standard three-electrode cell. They have focused on the modelling of the electroreduction process of CO₂ to CO and formic acid by using an in-series first-order reaction. Their model include the formation of the two products and could be used to further understanding the formation of methanol at Cu materials. The same group studied in 2014 [20] the performance for CO₂ electroreduction at Cu(core)/CuO(shell) catalyst in a flow reactor and the results showed a larger amount of methanol than the obtained at a Cu foil. In addition, they have highlighted benefits for the production of CO, HCOOH and methanol because of the interplay between the Cu core and CuO shell [21]. It is possible to see a summary of the best results obtained in these and other works in the Table 1.4:

Table 1-4: Conditions and results achieved with Cu-based catalysts for the CO₂ reduction to methanol

Electrode	Electrolyte/Cell configuration	E vs Ag/AgCl(V)	Current density (mA cm ⁻²)	Rate reaction (10 ⁻⁵ mol m ⁻² s ⁻¹)	FE (%)
Pre-oxidized Cu foil (1h,130°C)		-0.01	0.069	0.28	240
Pre-oxidized Cu foil (17h,130°C)		-1.5	7.1	2.36	-
Anodized Cu foil	0,5M KHCO ₃ /Undivided	-1.2	1.4	2.78	120
Pre-oxidized Cu-TiOx (50min,300°C)		-1	0.74	2.25	180
Pre-oxidized Cu-TiOx (45min,500°C)		-0.4	0.3	3.33	30
Electroplating of Cu on carbon paper	SPE(Nafion) Two compartments	-	11.1	-	0.54
	SPE(SPEEK)/Two compartments	-	8.9	-	0.44
Cu ₂ O electrodeposited on carbon paper	SPE (CMI-7000)/Two compartments MEA		3.7	-	5
	SPE (AMI-7001)/Two compartments MEA	-2	2.4	-	20
Cu ₂ O-carbon paper	0.5 M KHCO ₃ / Two compart. (Nafion)	-1.3	6.93	6.08	45.7
Cu ₂ O/ZnO (1:1)-carbon paper	0.5 M KHCO ₃ / Two compart. (Nafion)	-1.3	10.64	3.17	17.7
Cu(core)/CuO(shell)	1 M KHCO ₃	-1.77	-	-	42.7

Other works concerning the use of Cu-based electrodes are based on utilization of Cu-alloys, Cu nanostructures and metal organic frameworks (MOF) [21]. For convenience, we have organized the results in the following Table 1.5:

Table 1-5: Conditions and results achieved with Cu-alloys, Cu nanostructures and metal organic frameworks catalysts for the CO₂ reduction to methanol

Electrode	Electrolyte/Cell configuration	E vs Ag/AgCl(V)	Current density (mA cm ⁻²)	reaction rate (10 ⁻⁵ mol m ⁻² s ⁻¹)	FE (%)
Cu88Sn6Pb6 alloy foil	2M HCl/Two compartments (Nafion 117)	-0.65	0.24	10.6	34.3
	1.5M HCl-0.5M NaCl/Two compartments (Nafion 117)	-0.7	0.36	13.5	28.2
	1.5M HCl-0.17M MgCl ₂ /Two compartments (Nafion 117)	-0.7	0.38	14.4	34.1
	1.5M HCl-0.17M CaCl ₂ /Two compartments (Nafion 117)	-0.7	0.39	15.4	29.6
	1.5M HCl-0.17M BaCl ₂ /Two compartments (Nafion 117)	-0.7	0.41	17.6	36.3
	1.5M HCl-0.08M AlCl ₃ /Two compartments (Nafion 117)	-0.7	0.43	17.9	17.8
	1.5M HCl-0.08M NdCl ₃ /Two compartments (Nafion 117)	-0.7	0.61	27.1	34.6
	1.5M HCl-0.08M LaCl ₃ /Two compartments (Nafion 117)	-0.7	0.68	28.8	35.7
	1.5M HCl-0.08M ZrCl ₄ /Two compartments (Nafion 117)	-0.7	0.45	21.2	23.7
	0.01M CH ₃ COOH-0.01M CH ₃ COONa/Two compartments (Nafion 117)	-0.8	0.29	9.06	10.2
	0.01M CH ₃ COOH-0.003M BaCl ₂ /Two compartments (Nafion 117)	-0.8	0.39	11.7	7.9
	0.01M CH ₃ COOH-0.0016M LaCl ₃ /Two compartments (Nafion 117)	-0.8	0.96	26.1	7.1
	0.01M CH ₃ COOH-0.05M LaCl ₃ /Two compartments (Nafion 117)	-0.8	0.98	27.7	6.7
	0.01M CH ₃ COOH-0.01M CH ₃ COONa/Two compartments (Nafion 117)	-1.75	5.96	33.7	0.5
	0.01M CH ₃ COOH-0.0016M LaCl ₃ /Two compartments (Nafion 117)	-1.75	6.26	37.1	0.8
Cu63.9Au36.1 on nanoporous Cu films Perovskite (La_{1.8}Sr_{0.2}CuO₄) based carbon GDE	0.5 M KHCO ₃ / Two compartments H-type	-1	0.85	-	15.9
	0.5M KOH/ Two compartments (Nafion 117)	-2.30 to -2.60	180	-	2
	0.1M KHCO ₃ / Two compartments (Nafion)	-1.45	12	4.25	2.8
Cu nanocluster thermally deposited-ZnO (1010)	0.1M KHCO ₃ / Two compartments (Nafion)	-1.45	12	0.17	0.1
Cu nanocluster (111)	1M KHCO ₃ / Two compartments (Nafion 117)	-1.4	17.3	-	2.5
Cu/CuO nanopowder painted carbon GDE					

1.4.3 Gas-phase electroreduction of CO₂ to methanol

In addition to the use of catalysts, other different factors influence widely the current density, product selectivity, and energetic efficiency in CO₂ electroreduction. For example, electrolytes play a critical role because they can minimize or suppress the formation of hydrogen.

The reported works generally conducted the electroreduction of CO₂ molecule in aqueous solution, but the application of aqueous media brings many disadvantages [21,22], such as:

- low selectivity for CO₂ reduction;
- slow reaction kinetics;
- formation of different by-products that remain in the reaction medium;

- low solubility of CO₂ in water and surface contamination due to impurities in the electrolyte.

The worst consequences of this concern an arise of overpotential and cost, expensive separation and recovery of products and low productivity.

In order to prevent these problems, the use of Solid Polymer Electrolytes (SPEs) has been proposed. In these systems, carbon dioxide is directly supplied as gas in the catholyte compartment and the SPE is responsible for the conduction of protons, separation of products gases and the electrical insulation of the electrodes. The utilization of these kind of electrolytes is accompanied by different designs of electrolysis cells and electrode structures [21,25].

In this way a great opportunity can be the application of a membrane electrode assemblies (MEA), where the working and counter electrodes are separated by an ion exchange membrane (see Figure 1.7). The so-called Gas Diffusion Electrodes (GDE) is a porous electrode usually composed of polymer-bonded catalyst particles and a carbon support. [21,23]

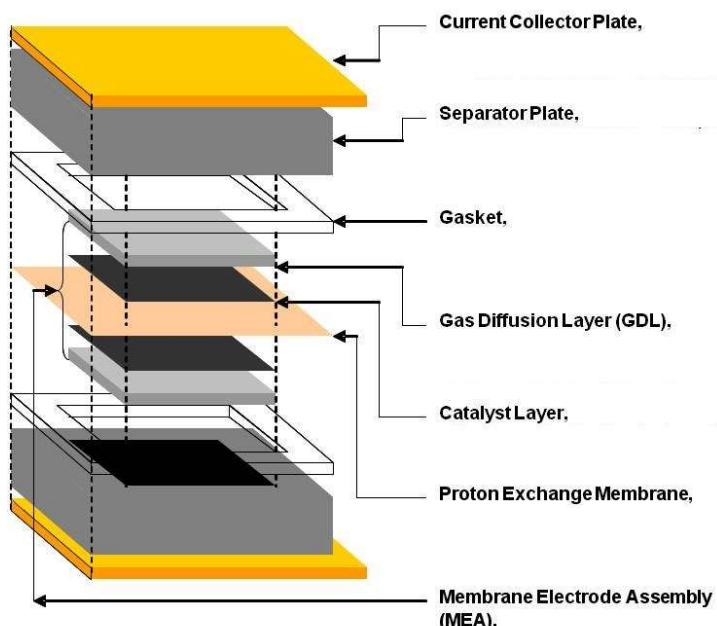


Figure 1-7: Structure of a MEA

In literature, there are few studies related to Gas-phase electroreduction of CO₂ to methanol. In 2013 Chiara Genovese et al.[24] studied the behaviour of Fe, Cu and Fe/Cu on carbon nanotube (CNT) electrocatalysts in the solventless conversion of CO₂ to C1–C3 hydrocarbons/organics using a GDM (gas diffusion membrane). This latter was prepared depositing an ethanol suspension of CNT (after functionalization and deposition of metal nanoparticles) on a commercial gas diffusion layer. After drying, the working electrode was assembled by hot-pressing joining the GDL on a selective proton membrane electrode. In this way, the active electrocatalyst is located between the GDL at direct contact with CO₂ in the gas phase and the Nafion membrane layer. The results demonstrate that Fe, which is inactive during the electroreduction of CO₂ at atmospheric pressure in a liquid aqueous electrolyte, is instead active and superior to copper under solventless conditions. Besides the utilization of Cu/Fe bimetallic electrocatalysts allow to obtain double the productivity to C1-C3 alcohols with respect to iron monometallic electrocatalysts [18].

Moreover, in 2016 Gutiérrez-Guerra et al. [25] tested three different Membrane Electrode Assemblies based on three different Cu based cathodic-catalysts: 1) Cu-G(graphite)/Sterion/IrO₂, 2) Cu-AC(activated carbon)/Sterion/IrO₂ and 3) Cu-CNF(carbon nanofibers)/Sterion/IrO₂. Among them, the Cu-AC-based cathodic-catalyst showed the highest CO₂ electrocatalytic activity with the utilised reaction conditions. This fact can be attributed to the highest surface area of the AC support and the larger metal dispersion of the Cu particles. Anyway, methanol was the main reaction product for the case of the Cu-G cathodic-catalyst, while acetaldehyde was the main one for the case of Cu-AC and Cu-CNF due to the higher size of Cu particle sizes in these two latter cases.

Moreover, the same group [26] very recently prepared two different Cu-based cathode catalysts (Cu and Cu-C) via sputtering, applied onto the carbon cloth gas diffusion layer (GDL). They studied the influence of the applied current and temperature on the electrocatalytic activity and selectivity of these materials. Between the two investigated electrodes, the pure Cu catalyst film had a higher reduction rate and higher selectivity towards methanol formation than a Cu-C electrode, due to its higher particles size and lower CuO/Cu ratio.

1.5 Contrast and synergy between electrocatalysis and heterogeneous catalysis

In the previous paragraphs the two main catalytic processes of CO₂ conversion to methanol have been introduced and analyzed in detail for the purpose of searching synergies and contrasts between electrocatalysis and heterogeneous catalysis. In this section, it will be pointed out this latter aspect discussing about general comparisons between the two fields with the aim of analysing how several characteristics of gas-phase heterogeneous catalysis can be inserted in the world of electrocatalysis.

There are many similarities between electrocatalysis and heterogeneous catalysis. Firstly, most of the active catalytic materials that are used in both areas are the same. For example, Pt and other group VIII metals are well-known to be very active in the electrocatalytic oxidation of alcohols and the reduction of oxygen in fuel cells, in automotive exhaust catalysis and in hydrogenation catalysis for the conversion of petroleum. This fact is governed by Sabatier's Principle which suggests that the metals in middle of the periodic table have an optimal metal-adsorbate bond strengths that are crucial to balance surface reaction steps and product desorption steps [27]

In addition, it has been reported how traditional concepts from heterogeneous catalysis can be applied directly to electrocatalysis. In particular, the elucidation of nature of the active site, competitive adsorption phenomena, the influence of alloys, promoters and poisons, surface oxidation state, particle size effects, and metal support interactions are very similar. Jarvi and Stuve, for example, showed as the kinetics for catalysis and electrocatalysis were mainly the same and shared a common framework [28].

There are also very significant differences between traditional gas phase heterogeneous catalysis and electrocatalysis, but the greatest ones are related to the reaction environments in which they are carried out. The electrocatalytic system is widely more complex than that of the gas phase catalytic one. In fact, the it admits the presence of solution, ions, charged interfaces, complex surface potentials, and electric fields that can change the surface chemistry and catalysis that occurs in these environments. The presence of these interfaces tend to promote polar reactions and direct heterolytic bond activation steps that do not occur in gas phase catalytic systems. Hence, this environment is much critical for the stability of the catalyst, which risks of being both poisoned and disintegrated. In addition, the presence of electrolyte is another important factor of electrocatalysis with respect to heterogeneous

catalysis, because it can impede catalytic kinetics and within certain potential regions can poison the surface [29].

1.6 Purpose of work

As described in the previous paragraphs carbon dioxide is considered one of the main responsible for global warming. For this reason, in recent years the scientific community has been conducting many researches in order to convert carbon dioxide into products with a high added-value. Among them, methanol is one of the most promising products and today it is produced industrially by carbon monoxide using a commercial catalyst based on copper, zinc and aluminum oxides. Methanol from CO₂ can be obtained through numerous pathways such as the electrochemical and thermochemical ones.

This thesis work takes place in this exposed context and consists in the synthesis of the same catalyst used in the hydrogenation of CO, that is CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA). This catalyst was tested both electrochemically and thermochemically with the main goal of producing methanol. Besides, for the thermochemical route, a process simulation was conducted by using the software “Aspen V8.8” to verify a reaction kinetics found in the literature. Furthermore, in this work, another synthesis was conducted without the use of aluminum oxide obtaining CuO/ZnO (CZ) and the new catalyst was tested in the same way as the previous one.

Then, both synthesized catalysts were compared with a commercial copper-based methanol synthesis catalyst purchased from the “Alfa Aesar” and with the following composition: CuO 63,5%, ZnO 25%, Al₂O₃ 10%, MgO 1,5%.

In conclusion, this thesis work has laid the foundations for developing catalysts to be used in the electrocatalytic world using the knowledge of the thermocatalysis confirming the synergies between the two catalytic fields

In conclusion, this thesis work has laid the foundations for developing catalysts to be used in the electrocatalytic world using the knowledge of the thermocatalysis confirming the synergies between the two catalytic fields.

The details regarding the catalysts, their synthesis and their characterization will be explored throughout this thesis report, together with other aspects such as the reaction conditions and the experimental procedures.

2. Model description and experimental procedure

2.1 Catalyst synthesis

In this work two different catalysts were prepared by coprecipitation method by using an analogous procedure to that described by Kiener et. al. [30]. The first one was constituted by three oxides: copper oxide (CuO), zinc oxide (ZnO) and aluminum oxide (Al_2O_3), while the second catalyst was made of CuO and ZnO without Al_2O_3 , with the ideal molar ratio of 60:30:10 and 65:35 respectively.

In a typical synthesis, a solution of metal nitrates [$(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.6 mol/L), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.3 mol/L), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0.1 mol/L)] and a solution of sodium carbonate [(Na_2CO_3) (1 mol/L)] used as a precipitant were pumped into a stirred and heated glass beaker with a starting volume of 200 ml of distilled water. During the precipitation process, pH, temperature and aging time were controlled. While the metal nitrate solution was being pumped continuously, the sodium carbonate solution was added to maintain a constant pH. According with C. Baltes et. al. [31] the best catalytic performance was observed for catalysts obtained from precursors precipitated in the pH range of 6–8 at 70 °C and for an aging time of one hour. For that reason, these conditions have been used in both the catalysts synthesis.

The coprecipitation was stopped when 40 mL of metal nitrate solution has been added. After aging, the precipitates were filtered and washed with 150 mL of distilled water, and then dried overnight at 80 °C. Subsequently, the dried hydroxy carbonate precursor was calcined at 350 °C in a mitten for 3 h with an heating ramp of 2 °C/min, resulting in the following oxide precursor: $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CZA) and CuO/ZnO (CZ).

An important aspect of the coprecipitation method is the difficulty in having a standard synthesis because of instable variations of pH and temperature. For this reason, various system solutions have been tested and so different catalysts have been prepared and characterized. Characterizations shown many differences, such as color, morphology, density, surface area and so on. Only after vary attempts we were able to obtain a standard synthesis, using the system shown in Figure 2.1. In this final and optimal system. the pH was controlled by using two pumps for the flow rate of the solutions while the temperature was controlled by using a bath of hot silicone oil.

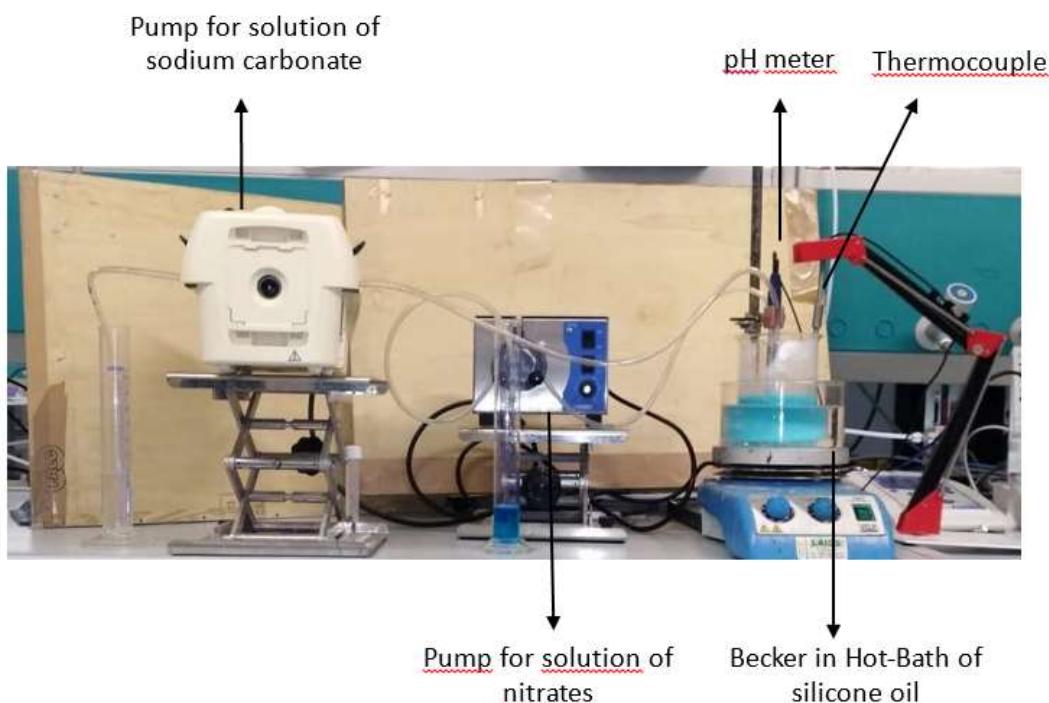


Figure 2-1: System used for the synthesis

2.2 Aspen model

The starting point of the thesis work was to simulate an isothermal reactor for the CO₂ reduction towards methanol using the simulation software “Aspen V8.8”. The simulation was conducted in two phases:

During the first phase the thermodynamic equilibrium was evaluated by using a reactor called RGIBBS. In the second phase, a RPLUG reactor (which simulates a Plug flow reactor) was used and a reaction kinetics of the catalyst CuO/ZnO/Al₂O₃ was inserted. For this catalyst, the model proposed by Vanden Bussche and Froment with readjusted parameters of Mignard and Pritchard [32] is able to describe with good precision the reactions of methanol production (Equation 2.1) and the RWGS reaction (Equation 2.2). The model assumes that the CO₂ is the main source of carbon for the synthesis of methanol and it considers the inhibitory effect of water formed by the RWGS reaction. The pressure is expressed in bar and the temperature in Kelvin. The kinetic constants follow the Arrhenius law (Equation 2.3) and its parameters are shown in Table 2.1. The thermodynamic equilibrium constants are given by Graaf et al. (1986) [32] (Equations 2.4 and 2.5).

$$r_{CH_3OH} = \frac{K_1 PCO_2 PH_2 \left(1 - \frac{1}{K_{eq1}} \frac{PH_2O PCO_2}{P^3 H_2 PCO_2}\right)}{\left(1 + K_2 \frac{PH_2O}{PH_2} + K_3 P^{0.5} H_2 + K_4 PH_2O\right)^3} \quad \left[\frac{mol}{kg_{cat} s} \right] \quad (2.1)$$

$$r_{RWGS} = \frac{K_5 PCO_2 \left(1 - K_{eq2} \frac{PH_2O PCO_2}{PH_2 PCO_2}\right)}{\left(1 + K_2 \frac{PH_2O}{PH_2} + K_3 P^{0.5} H_2 + K_4 PH_2O\right)} \quad \left[\frac{mol}{kg_{cat} s} \right] \quad (2.2)$$

$$K_i = A_i \exp\left(\frac{B_i}{RT}\right) \quad (2.3)$$

$$\log_{10} K_{eq1} = \frac{3066}{T} - 10,592 \quad (2.4)$$

$$\log_{10} \frac{1}{K_{eq2}} = \frac{2073}{T} + 2,029 \quad (2.5)$$

Table 2-1: Parameters values for the kinetic model [B given in J/mol]

kinetic constants	Parameters	Values
k₁	A ₁	1.07
	B ₁	40000
k₂	A ₂	3453.38
	B ₂	-
k₃	A ₃	0.499
	B ₃	17197
k₄	A ₄	6.62E-11
	B ₄	124119
k₅	A ₅	1.22E+10
	B ₅	-98.084

However, the model as shown by Equations 2.1 to 2.5 could not be directly implemented in Aspen Plus because the software only accepts certain types of kinetic equations. It was therefore necessary rearrange the kinetic model to allow the simulation of the reactor in Aspen Plus as shown in the equations 2.6 and 2.7 and in table 2.2:

$$r_{CH_3OH} = \frac{K_1 PCO_2 PH_2 - K_6 \frac{PH_2O PCH_3OH}{P^{-2}H_2}}{\left(1 + K_2 \frac{PH_2O}{PH_2} + K_3 P^{0.5} H_2 + K_4 PH_2O\right)^3} \quad \left[\frac{mol}{kg_{cat} s} \right] \quad (2.6)$$

$$r_{RWGS} = \frac{K_5 PCO_2 - K_7 \frac{PH_2O PCO}{P^{-1}H_2}}{\left(1 + K_2 \frac{PH_2O}{PH_2} + K_3 P^{0.5} H_2 + K_4 PH_2O\right)} \quad \left[\frac{mol}{kg_{cat} s} \right] \quad (2.7)$$

Table 2-2: Parameters of the rearranged kinetic model

Constants	Parameters	Values
k₁	A ₁	-29.87
	B ₁	4811.2
k₂	A ₂	8.147
	B ₂	0
k₃	A ₃	-6.452
	B ₃	2068.4
k₄	A ₄	-34.95
	B ₄	14928.9
k₅	A ₅	4.804
	B ₅	-11797.5
k₆	A ₆	17.55
	B ₆	-2249.8
k₇	A ₇	0.1310
	B ₇	-7023.5

2.3 Characterization techniques

2.3.1 XRD

X-rays are electromagnetic radiation of wavelength between 10 and 0,01 nm and energy between 0.1 and 100 KeV, they were discovered by Roentgen in 1895, but it was Laue who in 1912 observed the phenomenon of X-ray diffraction from a crystal. The interaction of X-rays with matter can give rise to anelastic scattering associated with absorption or emission phenomena, or to elastic scattering associated with diffraction phenomena. In this section we will deal with diffraction, applied to the study of the crystalline structure of substances. From the diffraction profile, obtained by interaction between X-rays and crystals, it is possible to establish the shape and the dimensions of the elementary cell of the crystal and define how the atoms are arranged in the crystal. This is possible thanks to the fact that the wavelength of the radiation has the same order of magnitude as the atomic dimensions.

To perform X-ray diffraction measurements, a PANalytical X'Pert Xray diffractometer (Figure 2.2) has been used. The X-ray source used is a CuK α monochromatic radiation ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) and XRD patterns were recorded in the range of 10–80° (2θ).



Figure 2-2: PANalytical X'Pert Xray diffractometer

The instrument is designed according to the geometry of Bragg and consists of an X-ray generator opposite to a detector that measures the position and intensity of the spokes. The diffractometer works in reflection allowing a high intensity of the diffracted beam. The final result of an XRD analysis is the diffractogram (Figure 2.3) where on the abscissa there is the angle of incidence of the radiation and in the ordinate the intensity of the signal. Knowing the wavelength λ of the radiation used and the angular value 2θ of the emitted rays, it is possible to trace the distances of the lattice planes that gave rise to the phenomenon of diffraction and therefore to the nature of the substances present on the analyzed sample.

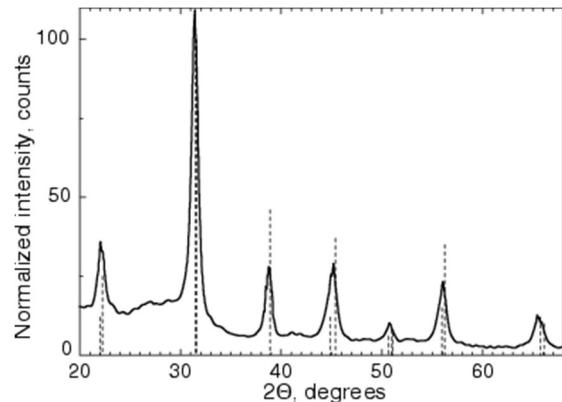


Figure 2-3: Example of diffractogram

Besides, XRD spectrum analysis can give a very important information for catalysis: the average size of crystallites present on the sample. It is possible to measure it from the Sherrer's equation (Equation 2.8):

$$L = (\lambda K) / (\beta \cos \theta) \quad (2.8)$$

where

L: average size of crystallites

λ : wavelength of the radiation

K: constant that varies between 0.9-1

β : height of the peak at half height expressed as radians of 2θ

2.3.2 TPR

The analytical reduction technique in programmed temperature (TPR) is widely used for the characterization of metal oxides dispersed on a support and for the choice of the most efficient

reduction conditions for a given catalyst. During a TPR, the sample to be analyzed is introduced into a reactor, placed in an oven, where, through a programmable controller, it is possible to respect a settled temperature program. By sending on the sample a reducing mixture of gas (typically composed of H₂ diluted in N₂, He or Ar), and monitoring the variation of the concentration of this mixture with the temperature, it is possible to investigate the reducibility properties of the material.

The graphic result of a TPR provides the following sample information:

- qualitative information: depending on the number of peaks obtained, it is possible to determine not only the number of reducible species present but also their oxidation state and their reduction temperature;
- Quantitative information: by integrating the area of the peak relative to the consumption of H₂ by each species, it is possible to calculate the actual quantity of reduced sample.

In this work, TPR was performed in a special flow reactor, using a gas mixture of 5 vol% H₂ in nitrogen at a flow of 30 ml/min. The reactor was heated up to 450 °C at a ramp rate of 6 °C/min. Typically, 50 mg of catalyst powder was used as a sample. Before measurement, the sample was heated in nitrogen atmosphere to 120 °C (10° C/min). To study the Cu amount of the catalysts, the time-resolved H₂ consumption peak was integrated. For determination of copper content via this method, reduction from CuO to Cu was assumed.

2.3.3 BET

The specific surface area is the total surface area of the material particles contained in the mass or volume unit, generally expressed in m²/g or m²/mL. The most common method for carrying out this measurement is to adsorb the molecules of a gas at different pressures on the surface of the particles. Varying the pressure varies the number of molecules of gas adsorbed on the surface of the solid particle, until reaching a complete overcoat with a molecular monolayer (that is a theoretical assumption because there is in any case an overlap of gas molecules).

In these conditions we have:

$$S_t = N_m A_{cs} = W_m N A_{cs} / M \quad (\text{Equation 2.9})$$

where:

S_t: total surface

A_{cs}: area covered by a molecule of gas adsorbed on the solid particle

W_m: mass of a monolayer of adsorbed gas

N: Avogadro number (6.023 x 10²³ molecules/mol)

The theory BET is used to determine W_m. Brunauer, Emmett and Teller in 1938 proposed the BET as an extension of Langmuir's theory. It allows to determine experimentally the number of N_m molecules necessary to form a monolayer. The determination is made by using the following Equation 2.10:

$$1/W[(P_0/P)-1] = (1/W_m C) + [(C-1)/W_m C](P/P_0) \quad (2.10)$$

where:

W: mass of gas adsorbed at the relative pressure P/P₀

C: constant

P₀: saturation pressure of the gas and

W_m: mass of a monolayer of adsorbed gas.

Plotting the term 1/W [(P₀/P)-1] vs P/P₀ for at least 4 points (multipoint method) included in the P/P₀ range included in 0.05-0.035, a straight line is obtained for which, note the intercept and slope of the line:

$$S = (C-1)/W_m C \quad (\text{Equation 2.11})$$

where:

$$i=1/W_m C \text{ (Equation 2.12)}$$

It is possible calculate W_m :

$$W_m=1/(S+1) \text{ (Equation 2.13)}$$

The instrument used in this work to determine the surface area of the samples is the *TriStar II Series of Micromeritics*.

The process used in this analysis is divided into two phases:

- Pretreatment phase (Figure 2.5): this phase is conducted in a furnace and used to remove complexes possibly adsorbed from the atmosphere such as water and carbon dioxide without affecting the chemical nature of the catalyst. This process runs at 200 °C for 2 hours
- Measurement phase (Figure 2.4): the method of analysis used is the multipoint.



Figure 2-4: Furnace for the pretreatment



Figure 2-5: Instrument for analysis

2.3.4 FESEM

Topographical, morphological and elemental information are provided by Field emission scanning electron microscopy (FESEM), with virtually unlimited depth of field. FESEM is able to produce clearer, less electrostatically distorted images and with a better resolution than the conventional scanning electron microscopy SEM.

A field emission source frees the electrons and they are accelerated in a high electrical field gradient. A high vacuum column focus the primary electrons and electronic lenses produce a narrow scan beam that bombards the object. Later, there is the emissions of secondary electrons from each spot on the object and their angle and velocity are related to the surface structure of the object. Finally, the secondary electrons are caught by a detector and an electronic signal is produced. This signal is amplified and converted into an image that can be seen on a monitor or saved.

In this work, a ZEISS Auriga FESEM (Figure 2.6) has been used to characterize the catalysts obtaining magnifications of 50,000x to 250,000x.



Figure 2-6: ZEISS Auriga FESEM

2.3.5 EDX

EDX makes use of the X-ray spectrum emitted by a solid sample bombarded with a focused beam of electrons to obtain a localized chemical analysis. The instrument is the same of FESEM characterization and it is possible provides the following sample information:

- Qualitative analysis involves the identification of the lines in the spectrum and is fairly straightforward owing to the simplicity of X-ray spectra.
- Semiquantitative analysis (determination of the concentrations of the elements present) entails measuring line intensities for each element in the sample and for the same elements in calibration standards of known composition.

2.4 Catalytic activity tests

2.4.1 Electrocatalytic activity

Electrochemical techniques are used to test and verify the catalytic activity of a catalyst. Three electrochemical methods have been used in this study: cyclic voltammetry (CV), linear scanning voltammetry (LSV) and chronoamperometry (CA).

Cyclic voltammetry (CV) is one of the main electro-analytical method used to characterize an electro-catalyst. It can be utilized to study the redox behavior in the absence of the substrate. In particular, CV determines if a catalyst can be reduced within the appropriate potential regime and at which potential the electro-catalytic reaction of interest can proceed. Comparing the current peak at the potential of the catalyst, in the presence and absence of substrate, the efficiency of a catalytic process can be evaluated [33]. CV consists of linearly changing the working electrode potential from an initial value to a final value with a constant scan rate (see Figure 2.8). Physically, redox reactions occur on the electrode surface and according to IUPAC convention, reduction processes correspond to negative potentials, conversely for oxidation reactions. Charge's transfer could happen through two different processes. The first one is a Faradaic process following the Faraday's law. In this case, the charge passes through electrode/electrolyte interface, as a result of an electrochemical reaction. The second one is a non-Faradaic process, which consists of an adsorption/desorption at the electrode/electrolyte surface to transfer the charge. The graph obtained from CV analysis is called cyclic voltammogram and allow to identify oxidation reaction, (positive potentials), and reduction reaction (negative potentials). Several quantitative parameters are showed on a voltammogram in Figure 2.7 such as: cathodic (E_{pc}), and anodic potential peaks (E_{pa}) cathodic (i_{pc}) and anodic current peaks (i_{pa}); cathodic half-peak potential ($E_{p/2}$) and half-wave potential ($E_{1/2}$) values [34].

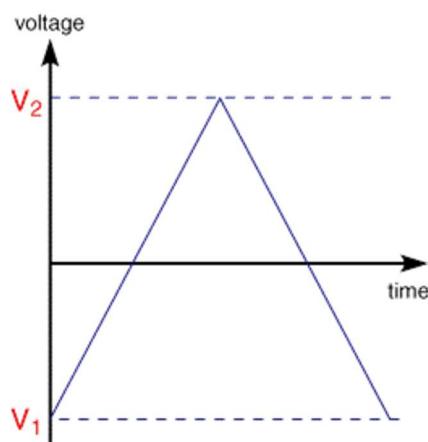


Figure 2-8: time vs voltage

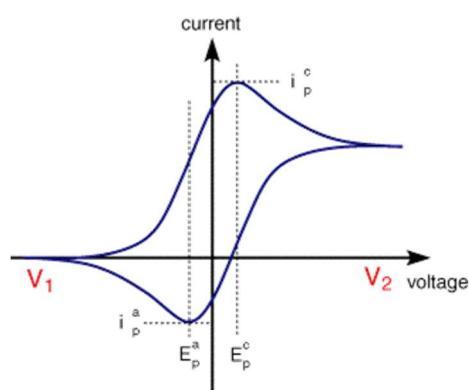


Figure 2-7: Cyclic voltammogram

Remaining in the context of CO₂ electro-reduction, a typical voltammograms is reported in Figure 2.9, where the curve 1 represents the catalyst voltammetry under argon (Ar) atmosphere and the curve 2 under CO₂ atmosphere [33].

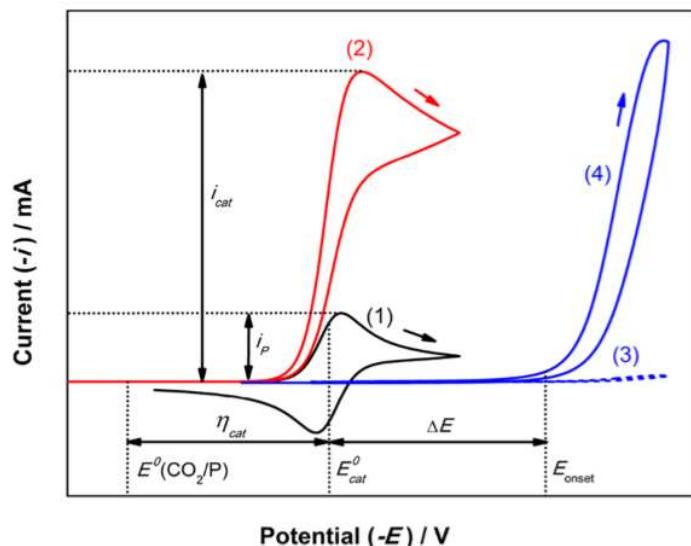


Figure 2-9: Schematic illustration of the voltammetric analysis of the electro-catalytic CO₂ reduction. (1)CV of the catalyst under Ar (2) CV of the catalyst under CO₂ (3) Blank electrolyte under Ar (4) Blank electrolyte under CO₂ [27]

Firstly, voltammetry experiments should be performed under inert, such as nitrogen or argon, in order to know the reduction potential of the catalyst (E_{cat}^0) and its cathodic current peak. Observing the curve 1 of Figure 2.9, the feature is reversible, because the catalyst is quickly and rapidly reduced. An electrochemical process is reversible when:

$$\Delta E_P = E_{PA} - E_{PC} = \frac{59}{n} mV \quad (\text{Equation 2.13})$$

(for a n electron transfer reaction) and the diffusion coefficients for the oxidized and reduced forms are the same [35], obtained from Nernst equation. When the catalyst potential has been evaluated by CV analysis under inert, the solution can be saturated with CO₂ to repeat the experiment. As shown in curve 2 of the Figure 2.9, a catalytic current (i_{cat}) is observed under carbon dioxide atmosphere and the reversible shape of CV changes to irreversible form ($\Delta E_P > \frac{59}{n} mV$) [35]. The peaked shape depends on competition between CO₂ consumption by the rate-determining catalytic step and diffusion of fresh substrate to the electrode.

Linear scanning voltammetry (LSV) is a voltammetric method where the current of a working electrode, immersed in a solution, is measured during a variation of the potential applied to the solution under analysis (see Figure 2.10). The applied potential is calculated from the difference between the potential of the working electrode and that of a reference electrode. If an electroactive species that is in solution is able to shrink or oxidize in the potential range used, it will exchange electrons with the working electrode generating an electric current, which is the signal of interest. Oxidation and/or reduction of chemical species is recorded as a peak in the graph of current intensity versus applied potential (see Figure 2.11). This peak indicates to which potential the electron transfer begins and when this process ceases due to depletion of the substance involved.

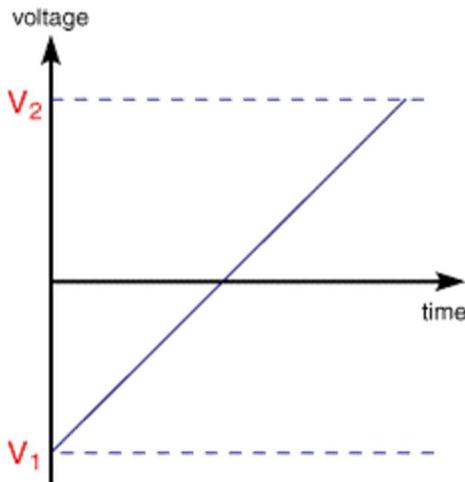


Figure 2-10: time vs voltage

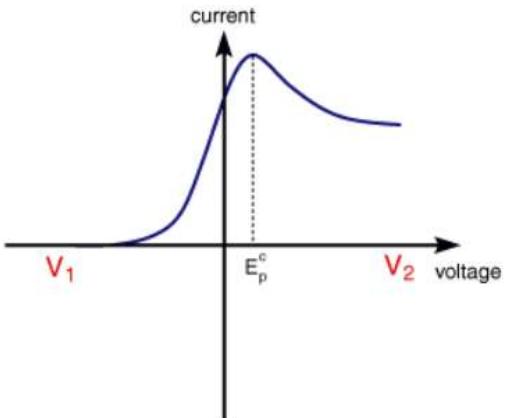


Figure 2-11: Linear voltammogram

Chronoamperometry (CA) is an electrochemical pulsed technique in which a potential step is applied to the working electrode and the resulting current from faradaic processes is monitored as function of the time. It is used to examine diffusion processes, adsorption and the kinetics of chemical reactions [36]. The CA produces high charging currents, which decay exponentially with the time. Before starting the experiment, the electrode potential is maintained at a value at which faradaic process does not occur; then, it is stepped to the required value for the start of redox reactions. The Faradaic current obeys the Cottrell equation (Equation 2.14):

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.14)$$

where n is the number of electrons in the redox process, F the Faraday constant, A the electrode area, D the diffusion coefficient of the redox species, C_0 is the bulk concentration of the redox species, and t is time.

Before carrying out any electrochemical activity, the working electrodes were manufactured by airbrushing a catalytic ink onto a porous carbon paper type TP-060T (Toray Inc.) with an active area of 3 cm^2 . This catalytic ink was formed by a mixture of particles of the synthesised catalysts (CZA,CZ,CC), Nafion® dispersion 5wt.% (Alfa Aesar) used as binder and isopropanol (IPA) (Sigma Aldrich) used as vehicle, with 70/30 catalyst/Nafion mass ratio and a 3% solids (catalyst + Nafion) percentage. This mixture was sonicated for 15 min and dispersed on the carbon paper. At the end of the process about 4 mg of catalyst were deposited.

The first electrochemical experiment was the CV. It was carried out in a classical three electrodes single compartment cell at room temperature (see Figure 2.12) and atmospheric pressure, by using the working electrode (WE) prepared previously, a platinum wire counter electrode (CE) and a reference electrode (RE) Ag/AgCl. A solution of potassium carbonate [0,1M] (Sigma-Aldrich, purity above 99,95 %) was used as electrolyte. The compartment presents: a) a gas inlet for CO_2 bubbling; b) a gas outlet; c) a magnetic stirrer; d) a sealed connection for the electric contacts.

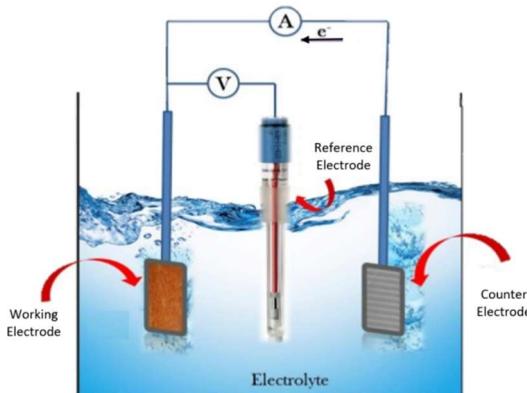


Figure 2-12: Classical three electrodes single compartment cell

The setup is as follows (see Figure 2.13): CO₂ cylinder is connected to the mass flow controllers (Bronkhorst EL-FLOW model F-201CV), which regulate the flow rate of CO₂ fed to the two reactor compartments. The carbon dioxide is bubbled directly into the solution and the compartment is magnetically stirred. A potentiostat (*Biologic, VSP-300*) applies the desired potential between the working electrode (catalyst) and the reference electrode (Ag/AgCl). The samples were cycled five times from 0 V to -2 V versus Ag/AgCl at 100 mV/s. The table 2.3 summarizes the operating conditions used in the CV.

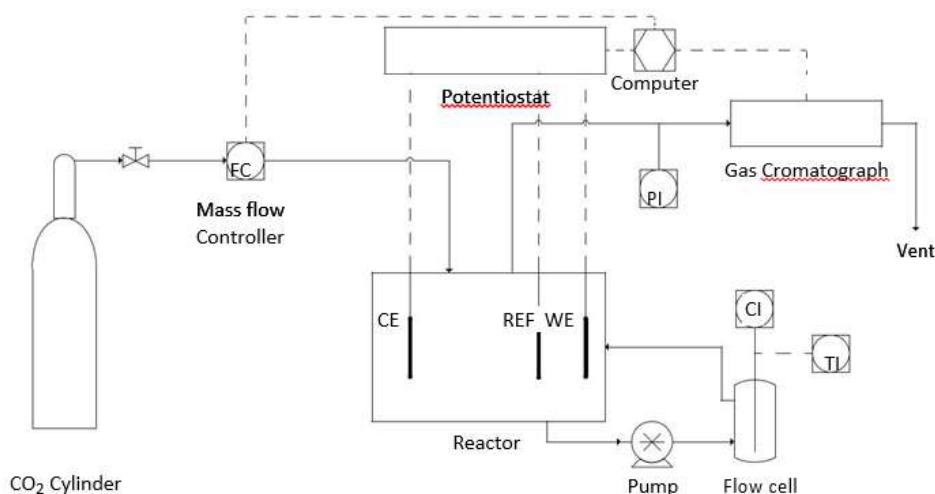


Figure 2-13: Simplified conceptual scheme of the CO₂ electrocatalytic reduction setup

Parameters	Value	Parameters	Value
Temperature (°C)	25	Electrode geometric area (cm ²)	3
Pressure (atm)	1	Potentials (V)	20
CO ₂ flow rate (ml/min)	30	Electrolyte (aqueous solution)	KHCO ₃ [0,1M]
Catalyst loading (mg)	4		

Table 2-3: Operating conditions used in the CV

The other electrochemical experiments, LSV and CA, were conducted in a different electrochemical reactor, shown in the figure 2.14, but the setup is the same (see Figure 2.13). This reactor is called GDE (Gas Diffusion Electrode)-Half Cell and it is composed by: a) gas chamber (made out of a PMMA plate) with two connections, gas inlet and gas outlet; b) electrolyte tubular shaped chamber with the electrodes attached on the ends (to create an undisturbed field of the electric flux); c) counter electrode (Platinum-Iridium spiral electrode); d) Working electrode (prepared as described previously) e) Reference electrode (Ag/AgCl). The two chambers are divided in a catholyte (10 ml of solution of KHCO_3 [0,1M]) and anolyte (30 ml of solution of KHCO_3 [0,1M]) compartments by a Nafion 117 cation exchange membrane. The membrane allows the selective transport of H^+ ions from the anode to the cathode chamber. The membrane was activated prior to use with hydrogen peroxide (H_2O_2) aqueous solution (5 wt.%) at 60 °C for 2 h, then immersed in a sulfuric acid (H_2SO_4) aqueous solution (1 M) at 60 °C for 2 h and, finally, rinsed with distilled water, following standard procedures.

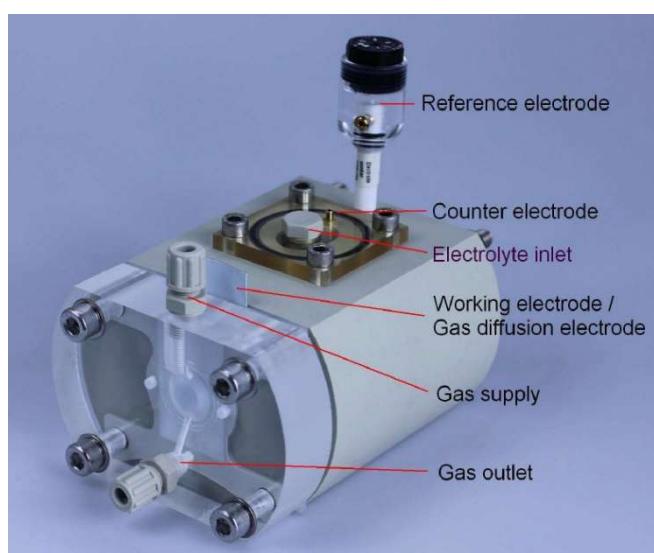


Figure 2-14: GDE-half cell

For LSV analysis the applied potential was controlled using a *Potentiostat galvanostat voltalab*, while the potential was scanned from 0 to -2V vs Ag/AgCl and the CO_2 flow rate was 40 ml/min (continuous feeding).

For the chronoamperometry (CA) the developed current is recorded at a fixed potential of -2V vs Ag/AgCl and the gas flows, that leave the reactor, go to a gas chromatograph (Inficon, Micro GC Fusion Gas Analyzer) which measures the gas product concentrations, while the electrolyte solution go to a liquid chromatograph (HPLC Shimadzu, Prominence model with detector RID-10A, SPD-M20A, ELSD-LT II e RF-20A) to verify the presence of liquid products.

2.4.2 Thermocatalytic activity

The laboratory-assembled methanol production plant consists of four main sections:

1. system for feeding and regulating the flow of reactant gases;
2. insulated and heated tubular reactor;
3. condensation and separation of water produced by the hydrogenation of carbon dioxide;
4. system for analyzing the gas leaving the reactor.

The system diagram is shown in the Figure 2.15

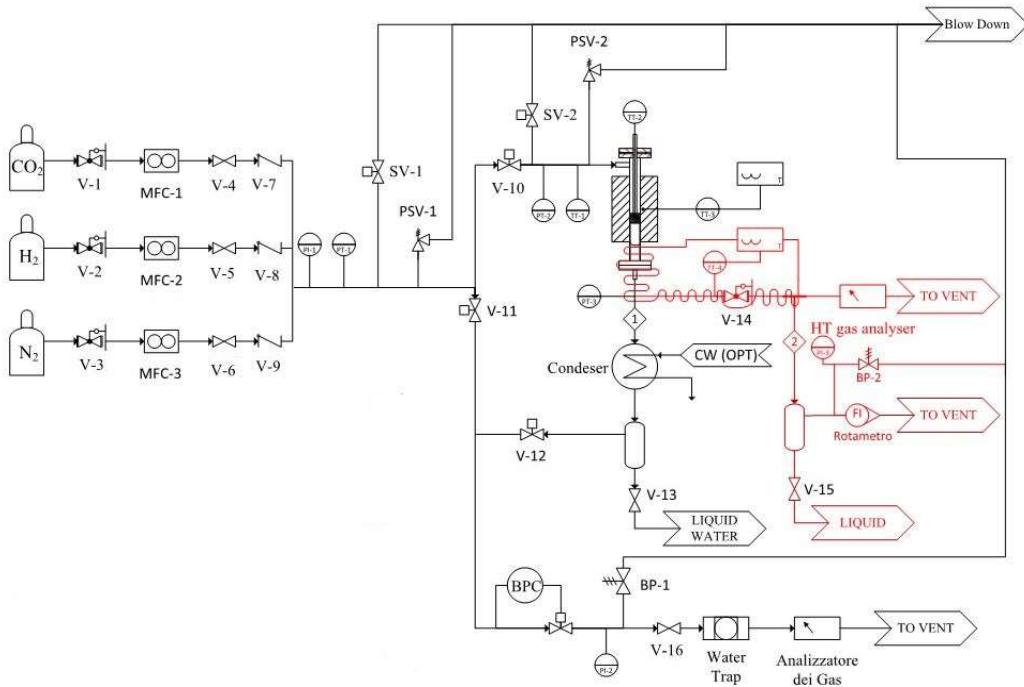


Figure 2-15: Simplified conceptual scheme of the CO_2 thermocatalytic reduction setup

The gases supplied to the plant are carbon dioxide (CO_2), hydrogen (H_2) and nitrogen (N_2). The lines are intercepted by pressure regulating valves, followed by the flow controllers to regulate the input power to the system. Finally, for each line there are manual valves and non-return valves.

The gases are mixed in a single duct, which is divided into two lines: by-pass line in which the gas is sent directly to the analysis system and operating line in which the gas is sent to the reactor. The latter is tubular, insulated and heated with electrical resistors. The cooling of the reaction system occurs through thermal dissipation towards the environment and natural convection.

Pressure and temperature gauges are installed at both the inlet and outlet of the reactor. Furthermore, two thermocouples are mounted inside the reactor: one inside the catalytic bed for measuring the reaction temperature and the second resting on the wall of the external reactor for measuring the temperature of the shell.

The reactor outlet conduit is connected to a coaxial condenser, designed to cool the gases with process water. Downstream of the condenser there is a cylindrical tank of 0.5 dm^3 necessary to accommodate the condensed water. The gases leave the tank head area and are sent to the analysis section.

On the line leading to the analyzer is the process pressure controller (BCP), which maintains constant the pressure inside the upstream lines (in the experiments performed the system pressure was maintained at 25 bar). Before the analyzer, two water vapor adsorption columns, consisting of silica and arranged in parallel, were installed. Their task is to dehydrate the gaseous stream sent to the analyzer, to avoid interferences on the measurement of the concentration of gaseous species. The control of adsorption columns is visual, since the regenerated silica has a yellow-orange color, while the exhausted silica has a blue-green color; the silica regeneration takes place in an oven at 80°C for 24 h.

All the lines of the process are connected to the blow-down manifold through overpressure and safety valves, as the ducts in the system can withstand the maximum pressure of 30 bar,

but inside the supply cylinders the pressure can be higher, so it is necessary to have security systems for every eventuality.

The experimental methanol production plant is placed under a suction hood that has the task of removing any accidental gas leakage.

The gas analyzer is a GC system (7890B of Agilent technologies); the measurement of the composition of carbon dioxide, methane and methanol takes place using flame ionization detector (FID); while that of hydrogen and nitrogen is carried out with an analysis of a thermal conductivity detector (TCD).

Before starting the experimental tests, it is necessary to calibrate the flow controllers to the operating process conditions. The operation is necessary to obtain a correlation that binds the nominal flow rates of the individual components to bring real flows flowing through the flow controller. In this way, the nominal flow rates to be introduced in the control panel are calculated.

In this work, as mentioned in the previous paragraphs, three different catalysts have been tested:

1. CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA)
2. CuO/ZnO (CZ)
3. Commercial copper-based methanol synthesis catalyst (CC) purchased from the “Alfa Aesar”.

Before starting the catalytic activity tests, duration tests were carried out to evaluate the deactivation over time. The experimental procedure involves the following operations and it is the same for each catalyst:

- Cleaning of the chemical reactor and loading of the catalyst mass necessary for the duration test to be carried out (the main parameters of the test are shown in table 2.3);
- 25 bar leak tests of the reactor gaskets.
- Activation of the catalyst by reduction with a 10% current of H₂ in nitrogen, (the main parameters of the activation process are shown in table 2.4).
- Sending of the reagent mixture, first to the system bypass for the analysis of the composition, successively, at the reactor and definition of the reaction temperature.
- End of the catalyst duration test, inertization and cooling of the reactor.

Table 2-4: Main parameters of the duration test

Parameters	Value	Parameters	Value
Temperature (°C)	275	H ₂ concentration (%mol)	60
Pressure (bar)	25	CO ₂ concentration (%mol)	20
Total flow rate (Nl hr ⁻¹)	30	N ₂ concentration (%mol)	20
Duration test (hr)	25		

Table 2-5: Main parameters of the activation process

Parameters	Value	Parameters	Value
Temperature (°C)	350	Total flow rate (Nl/hr)	30
Pressure (bar)	2	N ₂ concentration (%mol)	90
Duration test (hr)	3	H ₂ concentration (%mol)	10

Subsequently, the catalytic activity tests were carried out. In these tests pressure was taken constant at value of 25 bar while temperature varies from 200 to 300 °C with a step of 25°C obtaining 5 points for each test. Furthermore, to observe a possible deactivation of the catalyst, three different WHSV (weight hourly space velocity) were used: 20, 40 and 60 Nl g_{cat}⁻¹hr⁻¹. A summary of the operating conditions can be seen in the Table 2.6:

Table 2-6: Main parameters of the catalytic activity tests

Parameters	Value	Parameters	Value
Temperature range (°C)	200-300	H ₂ concentration (% mol)	60
Pressure (bar)	25	N ₂ concentration (% mol)	20
Total flow rate (Nl hr ⁻¹)	30-45-60	CO ₂ concentration (% mol)	20
WHSV (Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹)	20-30-40	Mass of catalyst (g)	1,5

The three different catalysts were compared in terms of conversion of carbone dioxide, selectivity and yield of methanol. They are calculated in the following way:

$$CO_2 \text{ conversion} = 100 * \frac{nCO_2^{in} - nCO_2^{out}}{nCO_2^{in}} \quad (2.15)$$

$$CH_3OH \text{ selectivity} = 100 * \frac{nCH_3OH}{nCO_2^{in} - nCO_2^{out}} \quad (2.16)$$

$$CH_3OH \text{ yield} = 100 * \frac{nCH_3OH}{nCO_2^{in}} \quad (2.17)$$

Where:

nCO_2^{in} : input moles of carbone dioxide

nCO_2^{out} : output moles of carbone dioxide

nCH_3OH : moles of methanol produced

3. Results and discussion

3.1 Characterization results

3.1.1 XRD

The analysis of XRD spectra was conducted with the help of the software “*Panalytical x'pert highscore*”. Figure 3.1 shows a comparison between the XRD spectra of the tested catalysts. The calcined catalyst samples CZA, CZ and CC exhibited the characteristic reflections for CuO in the XRD profiles. The reflections were very broad, indicating well ill-defined crystalline phase, probably overlapping with broad ZnO reflections. In fact, CuO and ZnO have the main peaks very close. To verify this fact the catalyst CZA was calcined and tested also at 850°C because at high temperatures the crystalline phases are well defined. Figure 3.2 shows a comparison between the XRD spectra of the CZA calcined at 350°C and 850°C. In the sample calcined at 850°C it is possible to see precisely the distinct crystalline phases of the zinc oxide and copper oxide confirming the previous idea.

Returning to the tested catalysts of Figure 3.1, it is also clear that Al₂O₃ is not seen as a separate phase and it can be present as amorphous material, in fact, no aluminum oxide peak is visible in the spectra.

Another important aspect concerns the commercial catalyst (black line in Fig. 3.1). This sample also possesses the crystalline phases of the pure and mixed malachite types. These hydroxy carbonate phases likely are probably, residues originating from the precipitated precursor material, which was not completely decomposed during calcination.

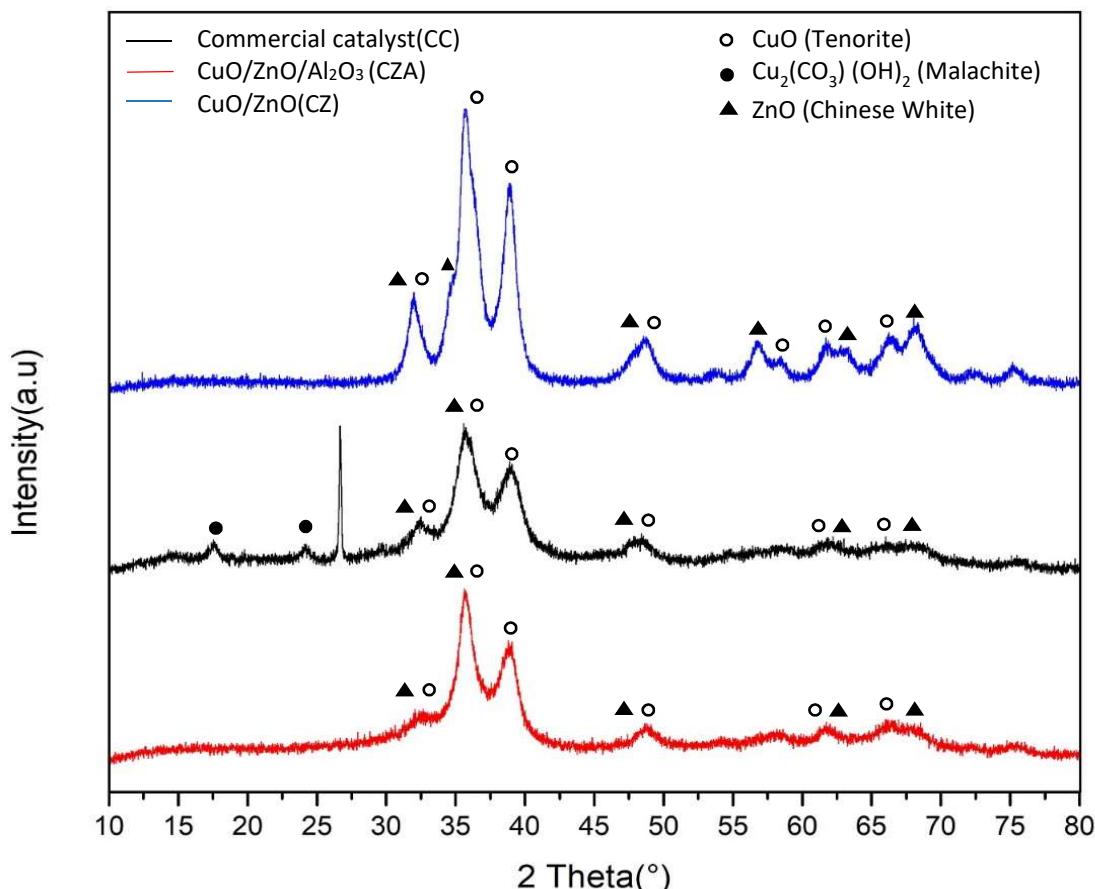


Figure 3-1: XRD comparison between CZA (red), CZ (blue), CC (black).

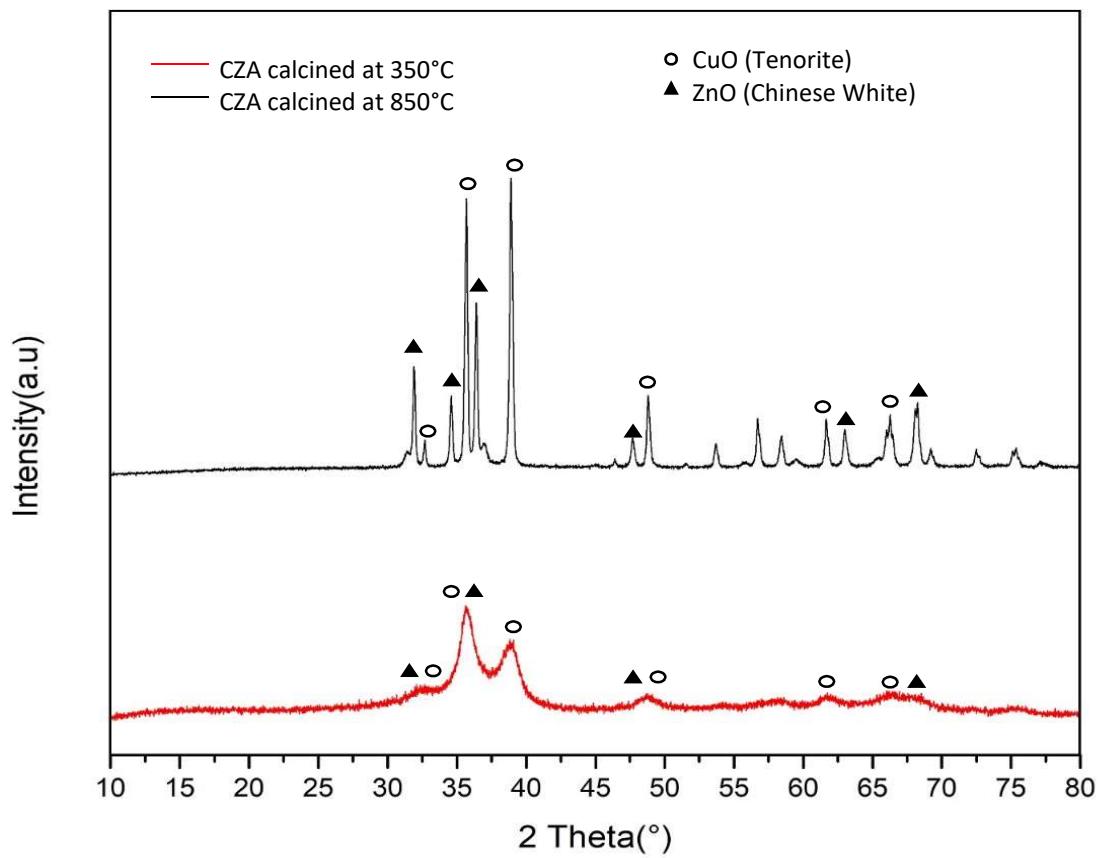


Figure 3-2: XRD comparison between CZA calcined at 350 °C (red spectrum) and 850 °C (black spectrum).

The CuO crystallite sizes of the different samples have also been calculated with the “Panalytical x'pert highscore” software and are shown in table 3.1.

Table 3-1: Crystallite size

Catalyst	Crystallite size of main peaks(nm)	Miller index (h,k,l)	Average of crystallite size (nm)
CZA	73.2	1,1,0	30.6
	8.6	1,1,-1	
	9.9	1,1,1	
CC	24.7	1,1,0	14.5
	10.1	1,1,-1	
	8.7	1,1,1	
CZ	29.1	1,1,0	35.5
	16.8	1,1,-1	
	60.5	1,1,1	

3.1.2 TPR

The reduction behaviour of the catalysts was investigated by H₂-TPR. In order to make an in-depth analysis on reduction process, the H₂ consumption curves were splitted into several peaks. As shown in figure 3.3, indeed, there are three reduction peaks in the H₂-TPR profiles of the analysed samples. Because ZnO and Al₂O₃ are not reduced under the experimental conditions described here, these peaks refer only to CuO.

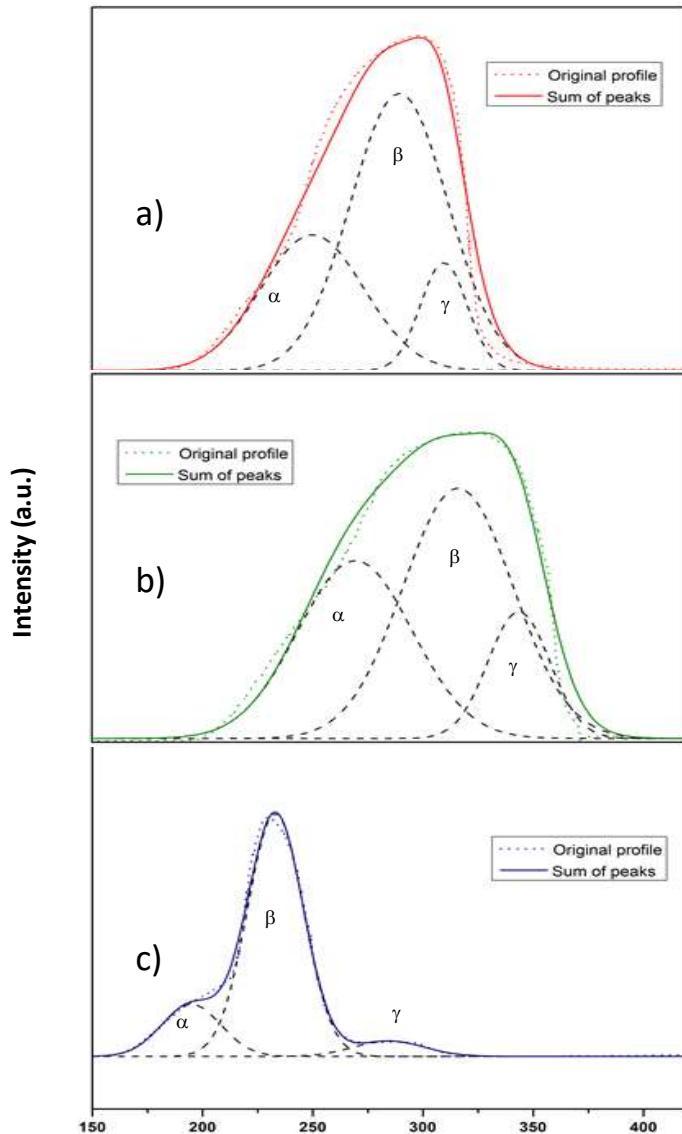


Figure 3-3: H₂-TPR profiles of a) CZA b) CC c) CZ

According to the literature [37] deconvolution of TPR profiles into three distinct peaks showed that copper oxide species could be divided into three categories in terms of ease of H₂ access and ease of reducibility. The first peak (α) located at a lower temperature can be ascribed to the reduction of highly dispersed and smaller CuO crystallites in contact with ZnO, while the second peak (β) at a higher temperature indicates larger CuO with ZnO contact. The last peak (γ) is attributable to large particles without ZnO contact.

Furthermore, in CZA and CC catalysts, these peaks fall at higher temperatures than CZ, shifted by almost 80°C.

This depends on the strong interaction among CuO and Al₂O₃ that traps the Cu²⁺ in the porosity and higher temperatures are needed to reduce the catalyst.

Furthermore, by calculating the amount of hydrogen consumed (see table 3.2) in the reduction process it was found that all the catalysts were almost totally reduced in the conditions of analysis carried out.

Table 3-2: Hydrogen consumed

Catalyst	Amount of hydrogen consumed (mmol g ⁻¹)	Percentage of CuO reduced	peak α	peak β	peak γ
CZA	10.81	90%	30%	59%	11%
CZ	11.88	95%	17%	76%	6%
CC	11.03	88%	36%	49%	15%

3.1.3 BET

The surface area measurements (SSA) were carried out using the BET technique and the results are shown in the table 3.3.

It can immediately be observed that the commercial catalyst and CZA have a high surface area of almost 92 m² g⁻¹. Differently, the CZ has a surface area of almost half of the other two. This is due to the presence of the aluminum oxide which has the function of catalytic support ensuring both mechanical stability and above all a greater surface area.

Table 3-3: Surface area

Catalyst	SSA (m ² g ⁻¹)
CZA	90.3
CZ	50.9
CC	92.4

3.1.4 FESEM and EDX

The topographical, morphological and elemental information are provided by FESEM and EDX analysis. Figure 3.4 shows the FESEM images of the three samples under examination at 250000X.

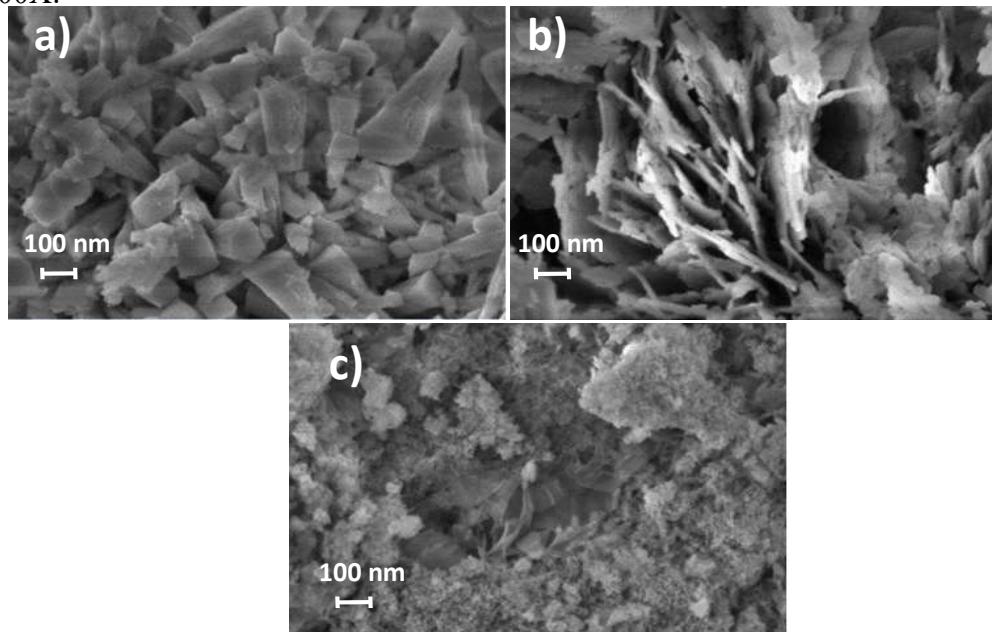


Figure 3-4: FESEM images of a) CZA b) CZ c) CC

Morphologically, catalysts have very different structures. The commercial catalyst (a) shows a very muffled surface, perhaps produced by the presence of magnesium oxide, which being lighter is deposited on the surface. The CZ (b) has a morphological structure called flakes while the image of CZA (c) shows small crystallites similar to roots but with an undefined geometric structure.

In the figure 3.5 the EDX spectra of the catalysts are shown while the results of the analysis are represented in the table 3.4. The atomic percentage of the elements confirm the success of the synthesis of CZ and CZA catalysts with small percentage errors due to non-perfect analysis measurements. Indeed the molar composition of the starting nitrates is respected.

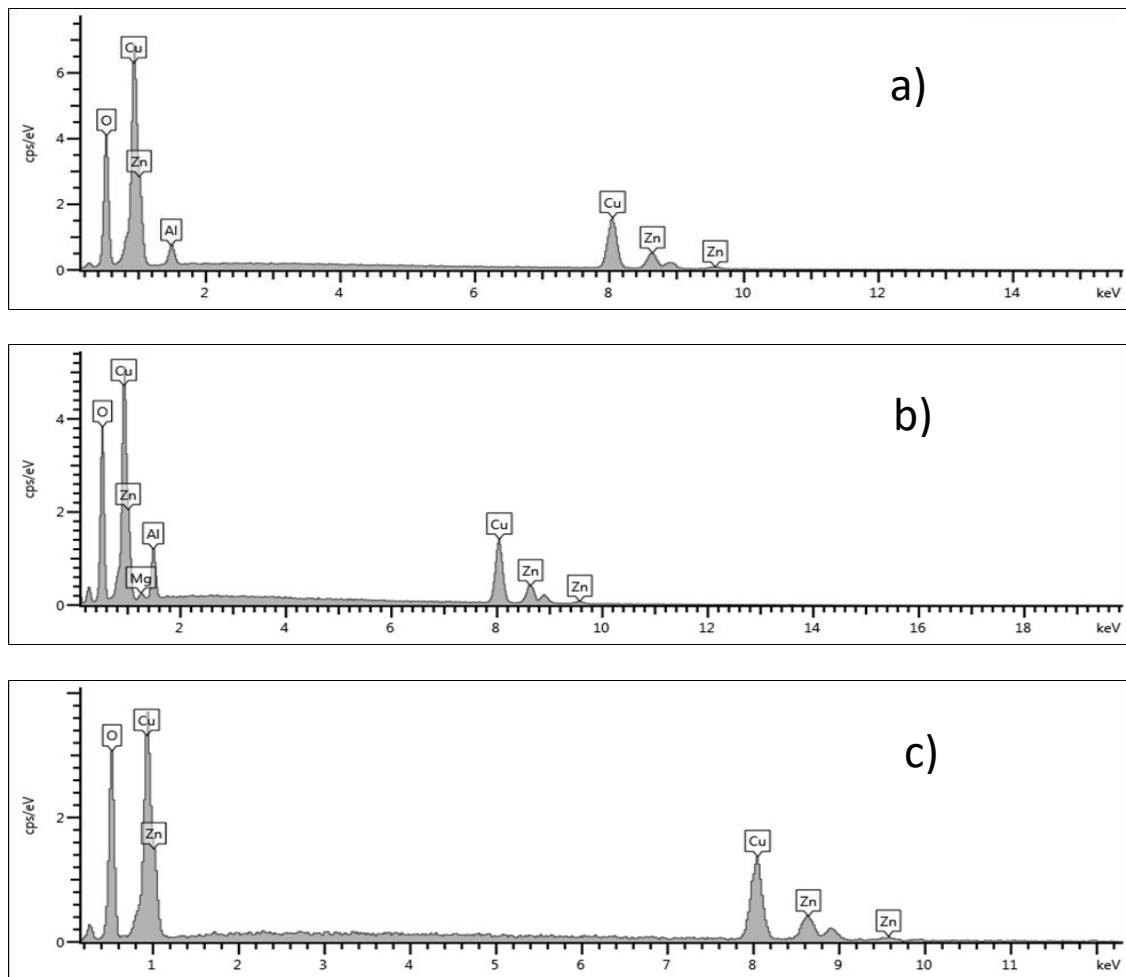


Figure 3-5: EDX Spectra of a) CZA b) CC c) CZ

Catalyst	Atomic %			
	Al	Cu	Zn	Mg
CZA	8.8	55.75	35.45	-
CZ	-	61.7	38.3	-
CC	16.55	51.8	28.45	3.2

Table 3-4: Atomic percentage of elements in the catalysts

3.2 Catalytic activity results

3.2.1 Electrocatalytic activity

The electrochemical behavior of CZA, CZ and CC, was studied firstly by cyclic voltammetry in nitrogen and CO₂ saturated in a solution of potassium carbonate [0,1M], as supporting electrolyte, and using a porous carbon paper as working electrode. CVs are referenced to Ag/AgCl electrode.

Figure 3.6, 3.7 and 3.8 show CVs of CZA, CZ and CC respectively after 5 cycles. The blue curves represent the signal in an inert environment while the red ones show the signal when the CO₂ is sent. It can be observed that in the presence of CO₂ the two curves present a detachment to the potential value of -2 V with the red curve reaching the highest current values. This current is due to the presence of CO₂ which is absorbed on the catalyst and is reduced. These considerations are less valid for the commercial catalyst (CC) where the gap between the blue and the red curve is smaller.

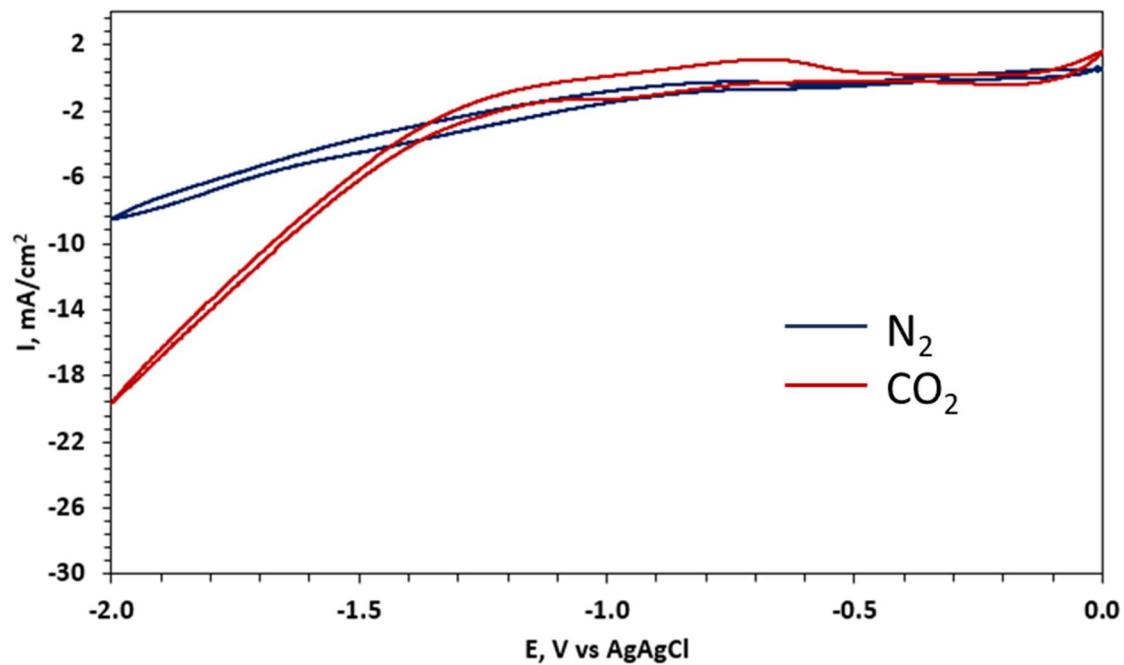


Figure 3-6: Cyclo voltammogram of CZA

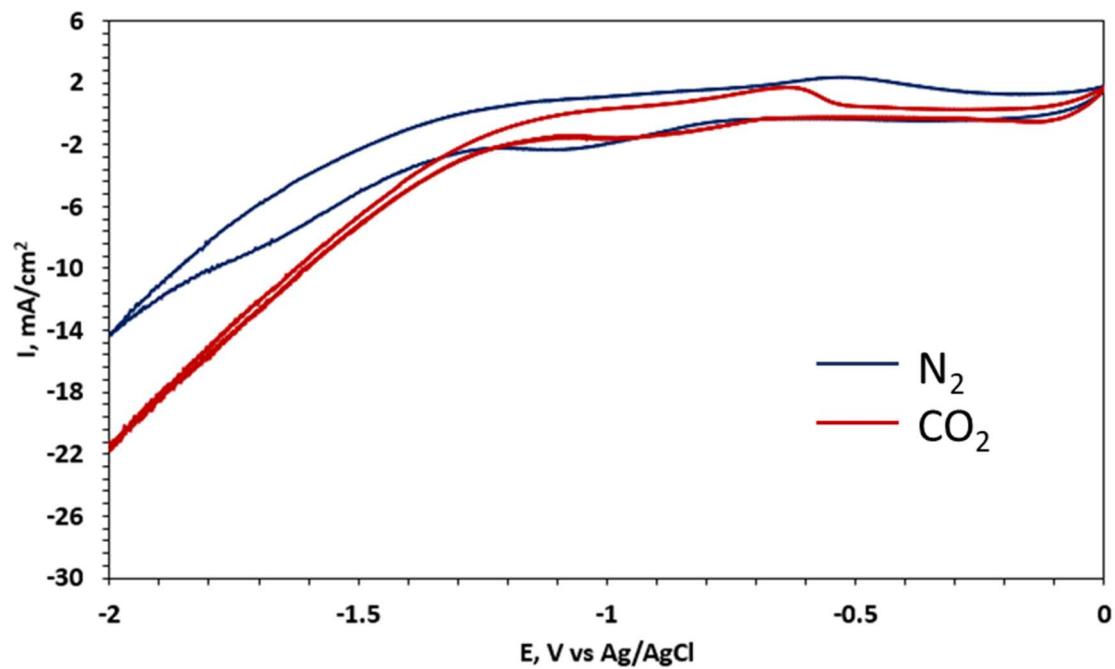


Figure 3-7: Cyclo voltammogram of CZ

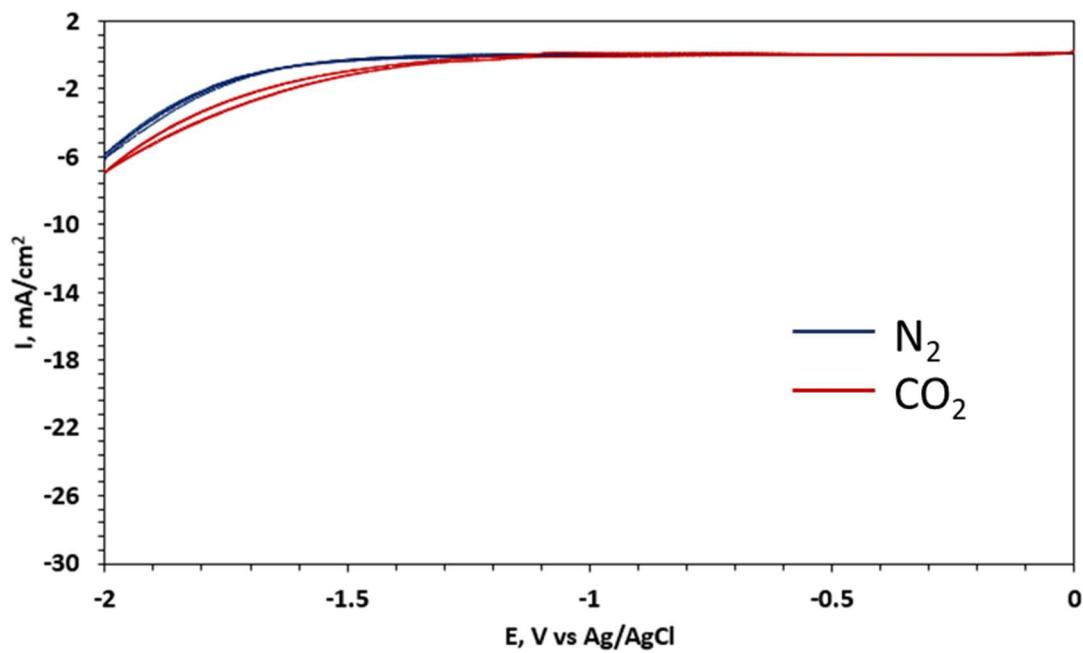


Figure 3-8: Cyclo voltammogram of CC

Furthermore, focusing only on CZA and CZ synthesized catalysts, peaks can be observed at about -0.6 V and -0.7 V respectively. These peaks may be due to the reduction and oxidation of the species present on the catalyst or to the formation of CO_2 by-products. To verify this in accordance with the literature, the CV on the CZA was repeated at different scan rates (see figure 3.9).

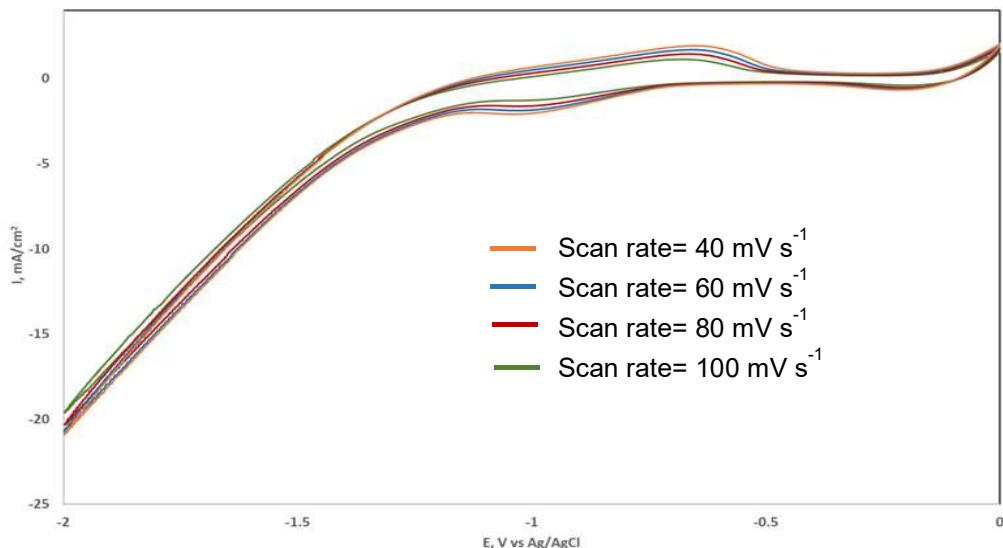


Figure 3-9: Electrochemical test at different scan rate

It can be observed that the curves are flattened by increasing the scanning speed. This means that the peaks are due to the formation of secondary products and not to species transitions. In fact, according to Elgrishi et al [38] the current response for an adsorbed species is expected to vary linearly with the scan rate. In the case under examination, in fact, the coefficient of determination R^2 is 0.9943, very close to 1. This means that the current varies linearly with scan rate.

The second electrochemical test performed on the catalysts is the linear potential scan (LSV). This is carried out in a Gas Diffusion Electrode-Half Cell described in the previous paragraphs. Figure 3.10 shows the results of the LSV for the three catalysts. The electrocatalytic activity of synthesized materials (blue and red curves) seems to be better because the current reaches more negative values. Furthermore, it is possible to notice that the reaction in CZA and CZ catalysts starts at a potential value of about -0.6 V, while in CC it reaches higher values, around -1.4 V. In addition, the red curve has a greater slope, indicating a faster reaction kinetics for the catalyst CZ.

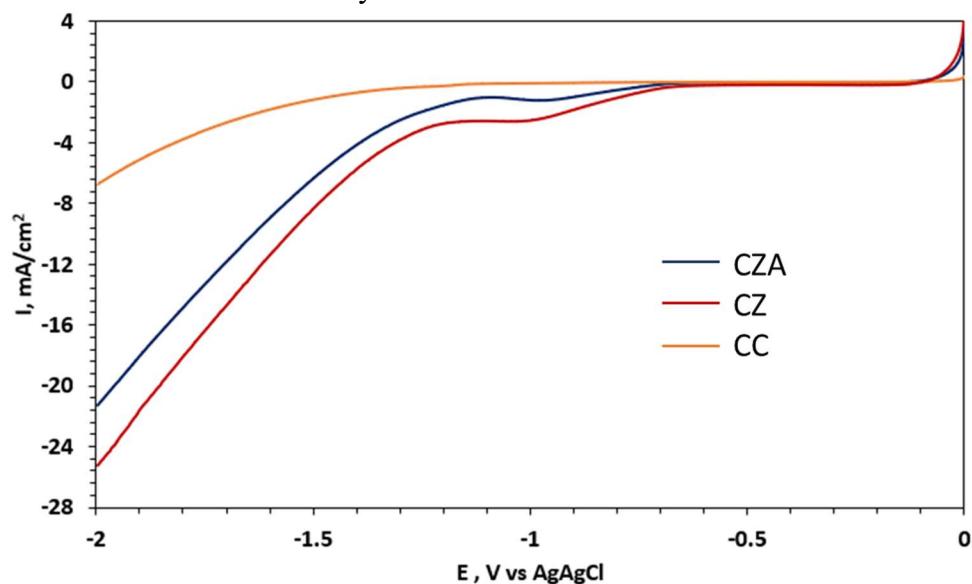


Figure 3-10: Linear voltammogram of the catalysts

The last electrochemical experiment conducted on the three catalysts was the chronoamperometry (CA), carried out in the same cell as the LSV. The CA was performed at the -2V potential value for all catalysts for a fair comparison. The CA allows the quantitative and qualitative evaluation of the products obtained from the CO₂ electroreduction reaction. Table 3.5 shows the CA results for the catalysts. From the values in the table it is possible to clearly see that the current densities of CZA and CZ catalysts are lower than the values achieved in the other analyses, while for the CC the values are in line with the previous ones. In particular, in CZA the current density decreases by about 90% while in CZ the difference is less. There are two main hypotheses that explain this phenomenon. The first is that during the CV and LSV analysis an enormous quantity of capacitive current is produced due to diffusion phenomena, characteristic for each material. The second hypothesis claims that the CZ and CZA catalysts undergo deactivation phenomena caused by detachment of the ink deposited on the carbon paper. Subsequent studies conducted with specific analyses will confirm which of the two hypotheses is more correct. In any case, the higher current density was registered with the CZ sample, followed by the CC and finally the CZA.

The products taken into consideration in the table are only the gaseous ones, analysed in the micro-GC, that are CO and H₂. It can be seen that the synthesized catalysts have a faradic efficiency very similar towards the two gaseous products, with a high quantity of hydrogen formed by the electrolysis of water. They then produce syngas which is however considered a product with high added value. The commercial catalyst shows relatively low faradic efficiencies for CO and H₂ and this could probably mean greater selectivity towards liquid products. Indeed, for the latter, it was possible to conduct a semi-quantitative analysis only because of problems due to analytical measurements. As an example, the CZA chromatogram has been reported in figure 3.11 because the others have the same peaks. Probably the peaks highlighted with an arrow belong respectively to formic acid, methanol and propanol. The future optimization of the analysis measures will confirm these hypotheses for a more precise and efficient evaluation.

Table 3-5: CA results

Parameters		Catalyst		
		CC	CZ	CZA
Applied Potential	[V]	-2	-2	-2
Final CurrentDensity	[mA cm ⁻²]	7.5	11.0	2.4
H ₂ Concentration	[% mole]	0.082	0.383	0.076
CO Concentration	[% mole]	0.040	0.104	0.014
H ₂ Production Rate	[μmol s ⁻¹ m ⁻²]	69.3	324.9	64.3
CO Production Rate	[μmol s ⁻¹ m ⁻²]	33.9	88.6	12.0
H ₂ Faradaic Efficiency	%	17.9	57.16	51.7
CO Faradaic Efficiency	%	8.7	15.58	9.6

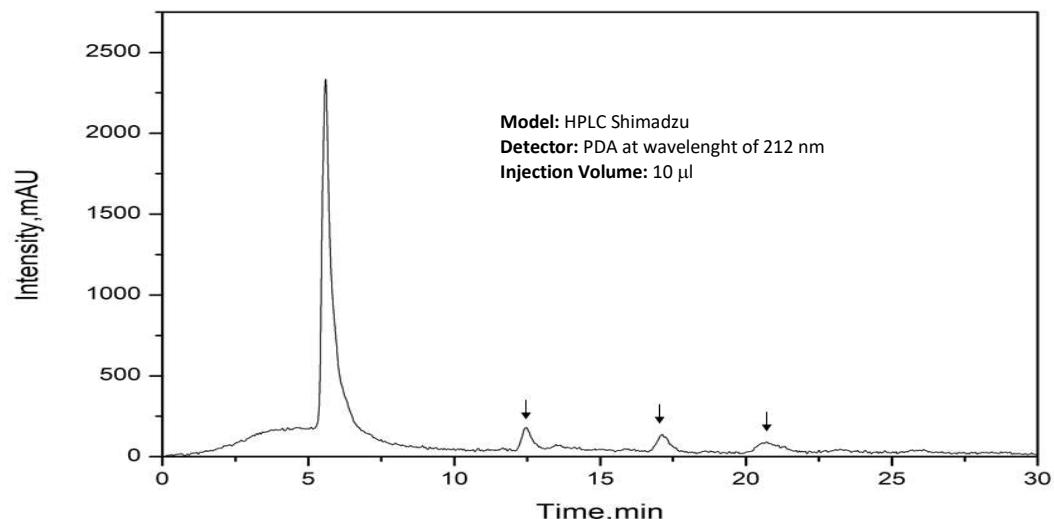


Figure 3-11: HPLC chromatogram of liquid products obtained with the CZA catalyst

3.2.2 Thermocatalytic and modelling catalytic activity

The performances of CZA, CZ and CC catalysts were evaluated in a PFR reactor within a previously described plant. The tests were conducted at 25 bar and in a temperature range between 200 and 300 °C with a step of 25 °C. For each temperature 5 injections are made to the GC obtaining 5 different values which are then averaged. The amount of catalyst used is the same for the three catalysts and equal to 1.5 g. The tests were performed with three different WHSVs: 20, 30 and 40 $\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{hr}^{-1}$. In this way it was possible to observe the behavior of the catalysts near and far the thermodynamic equilibrium.

Durability tests were performed before conducting catalytic activity tests. These are also called degreasing tests and evaluate the stability of the catalyst. In fact, the catalyst may come off slightly in the first hours of testing. In this way it is possible to carry out the following tests of catalytic activity in homogeneous conditions. These tests were performed at 275 °C, 25 bar and with a WHSV of 20 $\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{hr}^{-1}$ for 20 hours.

Figures 3.12, 3.13 and 3.14 shows the results related to the conversion of CO_2 of the durability tests of the three catalysts.

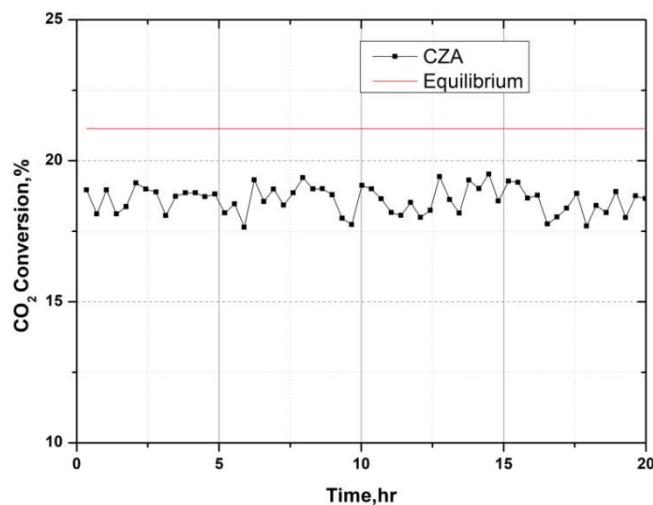


Figure 3-12: CO_2 conversion of CZA during durability test

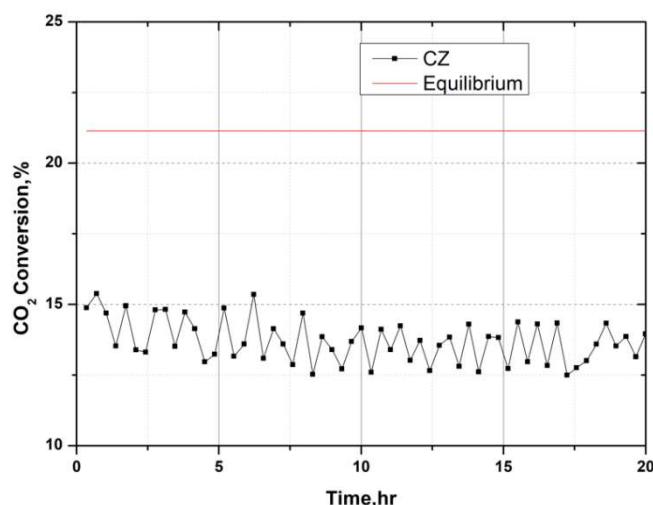


Figure 3-13: CO_2 conversion of CZ during durability test

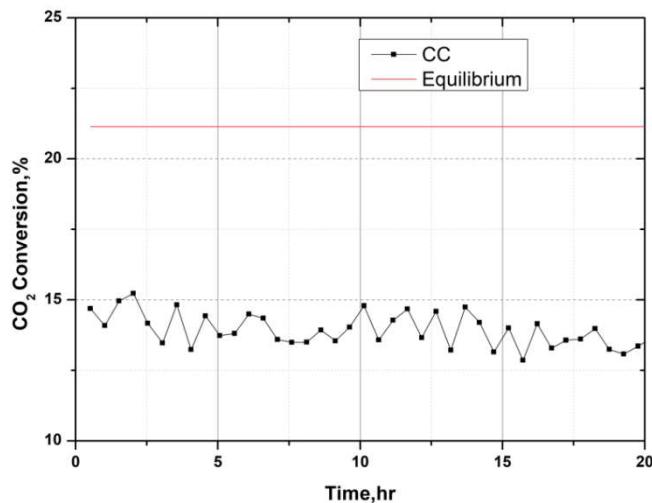


Figure 3-14: CO₂ conversion of CC during durability test

It is possible to see that the catalysts can be defined stable in the first 20 hours of testing. Only the CZ catalyst has oscillations greater than 1% and undergoes a slight deactivation during the first 8 hours of testing.

It is already possible to see how the CZA catalyst guarantees a better conversion of CO₂, close to thermodynamic equilibrium. Also for the methanol yield (see figures 3.15, 3.16 and 3.17) the CZA shows higher values than the other two catalysts.

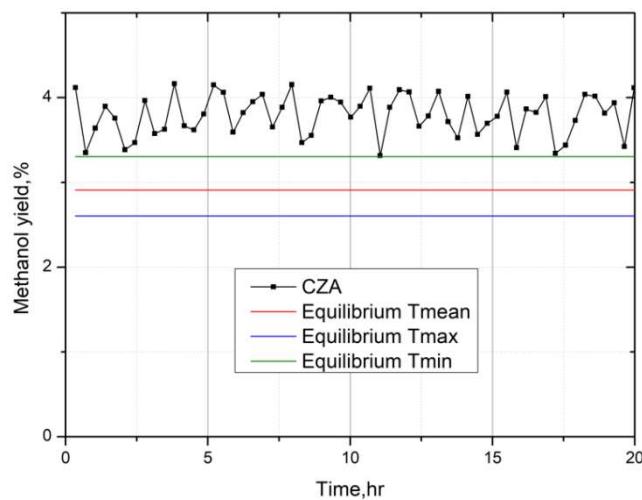


Figure 3-15: Methanol yield of CZA during durability test

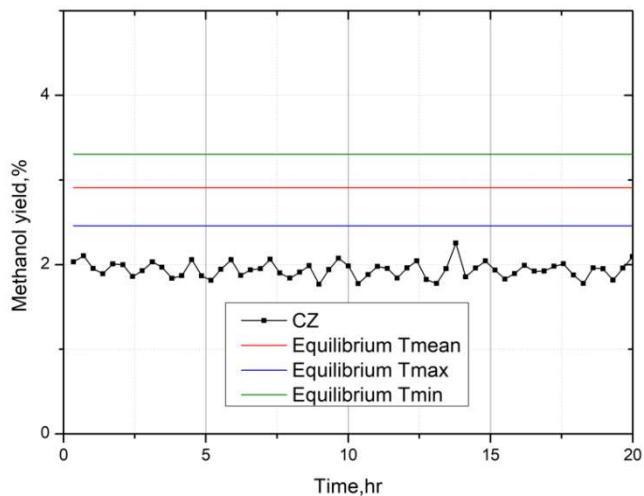


Figure 3-16: Methanol yield of CZ during durability test

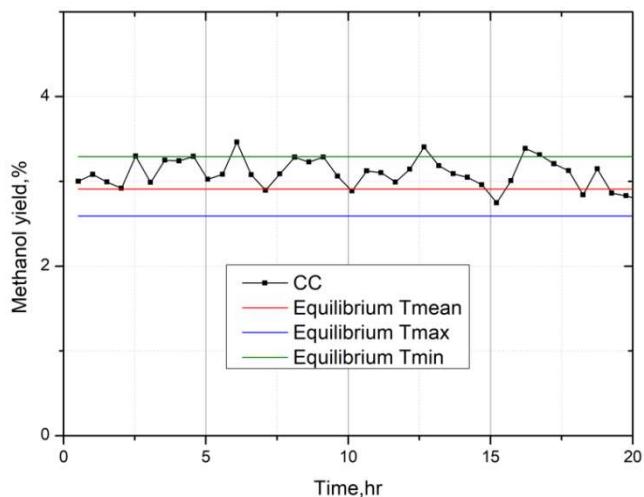


Figure 3-17: Methanol yield of CC during durability test

In this case, in fact, it exceeds the thermodynamic equilibrium but this is due to experimental errors that will be described later on. In general, all three catalysts have a fairly stable methanol yield during the 20 hours of testing.

Furthermore, the mean value of yield and conversion obtained in such tests are in agreement with the catalytic activity tests conducted under the same operating conditions.

During the degreening test, the temperature profile inside the reactor was also evaluated. This analysis serves to confirm the position and dimensions of the catalytic bed and to position the thermocouple measuring the reaction temperature.

As an example in figure 3.18 the thermal profile of the catalyst CZ is shown since it was the last catalyst tested and therefore the experimental procedure was optimized.

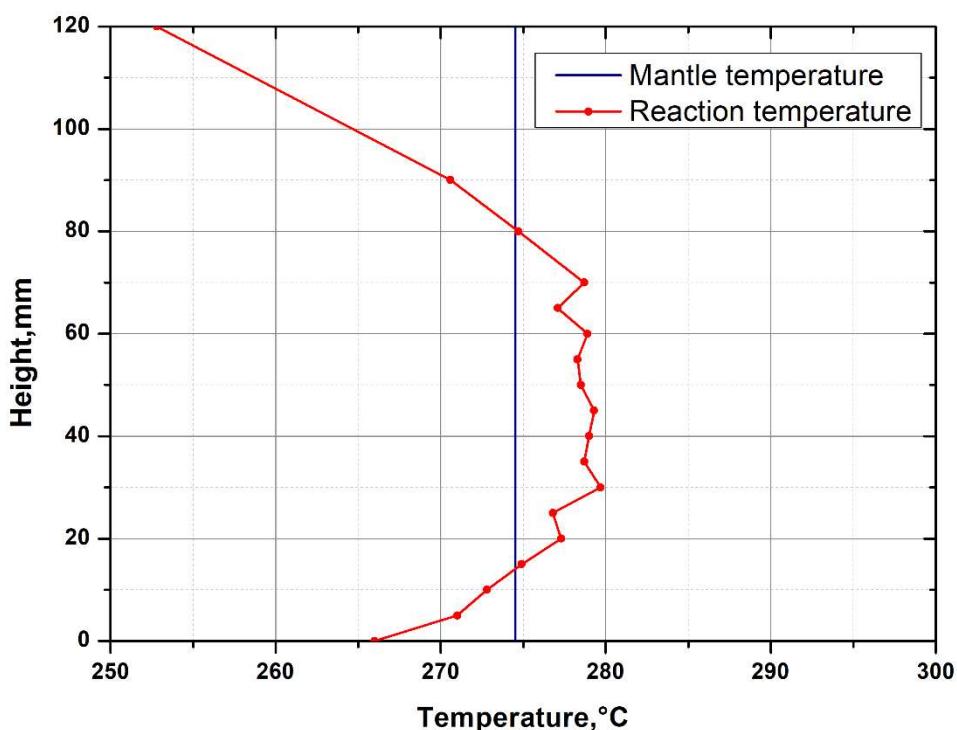


Figure 3-18: Temperature profile inside the reactor of CZ

It is possible to see a first section where the temperature of the gas increases until it reaches the temperature of the mantle. Then the reaction begins, and the temperature exceeds that of the mantle, reaching a constant value. Finally, the gases come out of the catalytic bed and the temperature drops again. The part in which the temperature is constant represents the height of the catalytic bed which for the CZ catalyst is 40 mm (start to 70 mm and end to 30 mm). The other catalysts have a catalytic bed of different height due to the different density as shown in the Table 3.6. The three catalyst have different density but the grams are the same, so the catalytic bed height is different and it is shown in the table 3.6:

Table 3-6: Catalytic bed height

Catalyst	Density (g cm^{-3})	Catalytic bed height (mm)
CZA	0.65	55
CZ	0.9	40
CC	1.35	25

The tests of catalytic activity were evaluated in terms of CO_2 conversion, methanol and CO selectivity and methanol yield. In the Figures 3.19, 3.20 and 3.21 the results of the conversion of the catalysts to different WHSV are compared. It is possible to notice that at low temperatures (200°C) the conversion for all the catalysts is only a few percentage points for $\text{WHSV} = 20 \text{ Nl g}_{\text{cat}}^{-1}\text{hr}^{-1}$ and almost zero in the case of greater spatial velocities (unless experimental errors). As the temperature increases (250°C) the conversion increases considerably, especially for CZA which reaches values close to 12, 8 and 6 % as the WHSV increases. At very high temperatures, in the range $275\text{-}300^\circ\text{C}$ the CZA (red line) reaches conversion values close to the thermodynamic equilibrium (black line) at low spatial

velocities (WHSV=20 Nl g_{cat}⁻¹hr⁻¹). In the case of greater spatial speeds, the conversion decreases by 3-4 percentage points, however reaching acceptable values. This is also valid for CZ and CC catalysts that follow the same trend. This argument can be explained because at low temperatures the kinetics are disadvantaged, the temperature is not high enough to cause the reaction to take place and the catalyst is not active enough. Opposite speech occurs by increasing the temperature in the range of greatest interest, i.e. 250-275°C. In general, it can be said that the CZA catalyst has a greater catalytic activity than the other two. The difference in conversion between CZ and CZA depends on the presence of aluminium oxide, which guarantees a greater surface area at CZA, an important factor in heterogeneous catalysis.

In any case, the experimental error (vertical lines) has been included in the graphs. This error includes the propagation of errors committed on the individual variables caused by fluctuations in pressure, flow and temperature and was calculated as follows (Equation 2.18). Given a function f :

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

the propagation error is to be evaluated

$$\Delta f = \sqrt{\left(\Delta x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\Delta x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 + \dots + \left(\Delta x_N \frac{\partial f}{\partial x_N}\right)^2} \quad (2.18)$$

In any case, the error evaluated on the conversion does not exceed 3%.

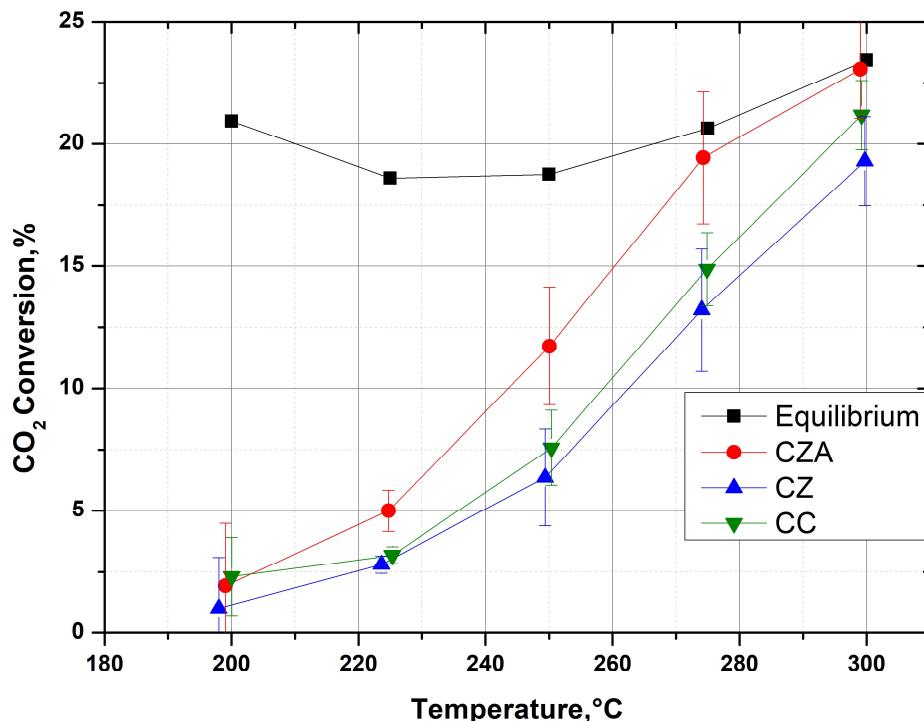


Figure 3-19: CO₂ conversion at WHSV= 20 Nl g_{cat}⁻¹hr⁻¹

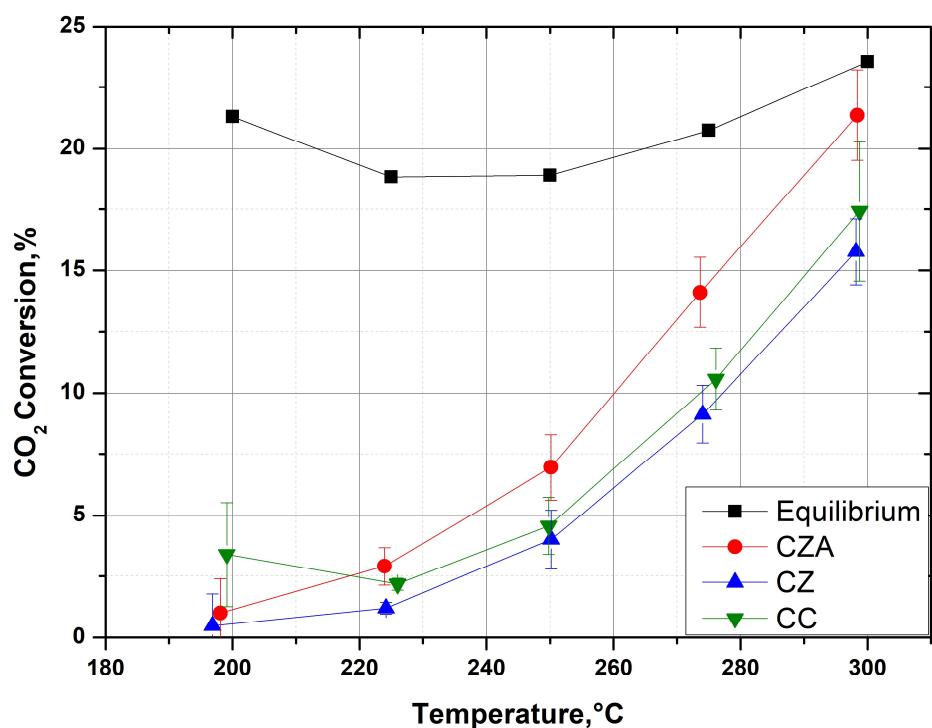


Figure 3-20: CO₂ conversion at WHSV= 30 Nl g_{cat}⁻¹hr⁻¹

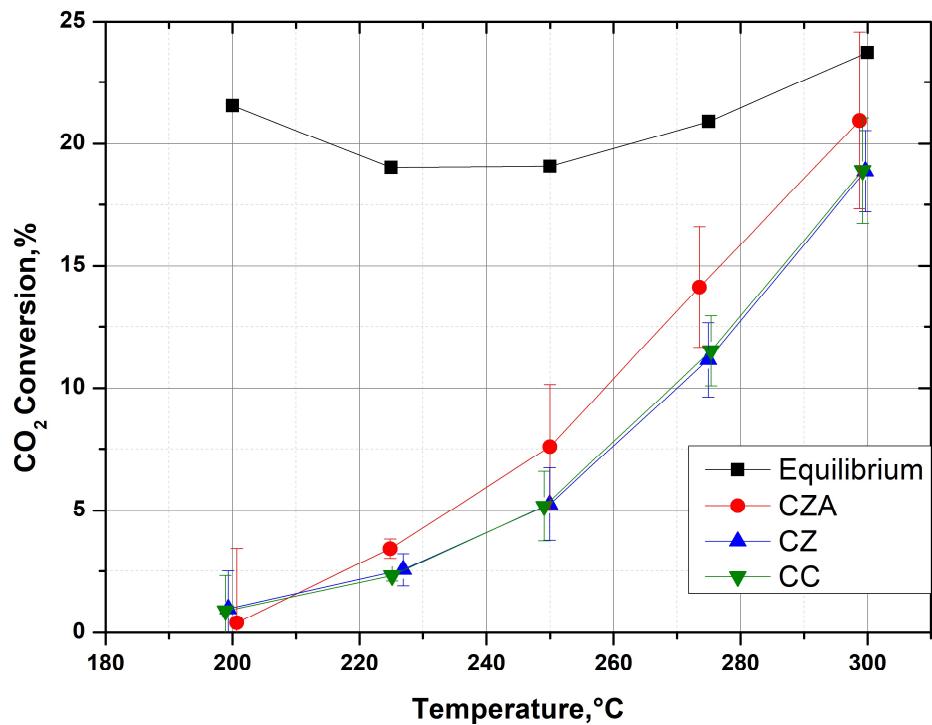


Figure 3-21: CO₂ conversion at WHSV= 40 Nl g_{cat}⁻¹hr⁻¹

Figures from 3.22 to 3.27 show the results of the selectivity of methanol and CO respectively to the different WHSVs. Regarding the selectivity to methanol under $\text{WHSV} = 20 \text{ NI g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ hr}^{-1}$, it is observed that the commercial catalyst CC shows higher values than the other two. Furthermore, the methanol selectivity values of the CC (green line) and CZA (red line) exceed the thermodynamic equilibrium (black line). Opposite trends occur, instead, for CO selectivity. In this case, in fact, the catalyst CC has the lowest values. This inconsistency may depend on the experimental errors already discussed. Furthermore, adding the selectivities we note that they do not reach unity. This is because during these reactions a minimum quantity of methane is also produced as a by-product which can be evaluated at most at 0.2% and therefore irrelevant on the calculations and not taken into consideration in the graphs. Besides the amount of methane produced decreases becoming practically zero under harsher WHSV conditions.

The selectivity of the CZ catalyst (blue line) under the same conditions, instead, presents a similar trend to the theoretical one according to Bahmani et al. [39]. Indeed, the methanol selectivity is lower than the thermodynamic equilibrium but the CO one is slightly higher. This implies that the formation of CO is faster at the beginning and therefore it was observed more than the thermodynamic.

By increasing the WHSV, we move away from the conditions of thermodynamic equilibrium and the inconsistencies mentioned above become slightly more important.

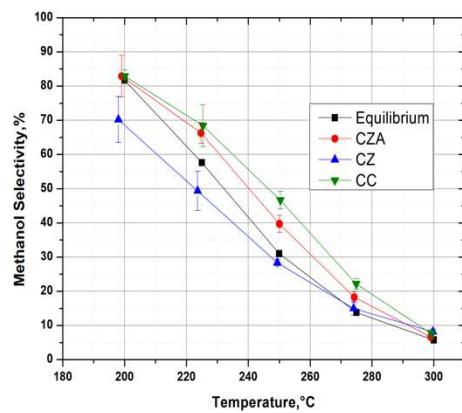


Figure 3-22: Methanol selectivity at $\text{WHSV}=20 \text{ NI g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ hr}^{-1}$

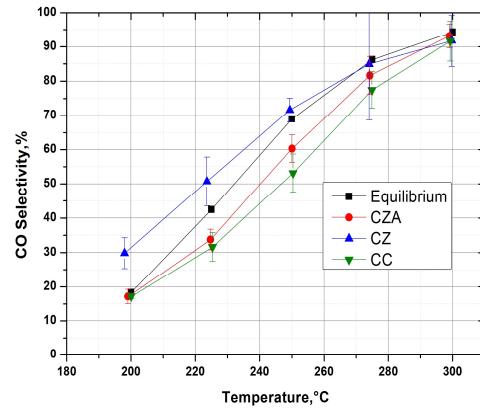


Figure 3-23 : CO selectivity at $\text{WHSV}=20 \text{ NI g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ hr}^{-1}$

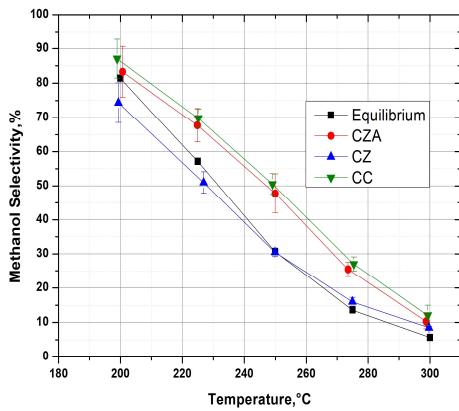


Figure 3-24: Methanol selectivity at $\text{WHSV}=30 \text{ NI g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ hr}^{-1}$

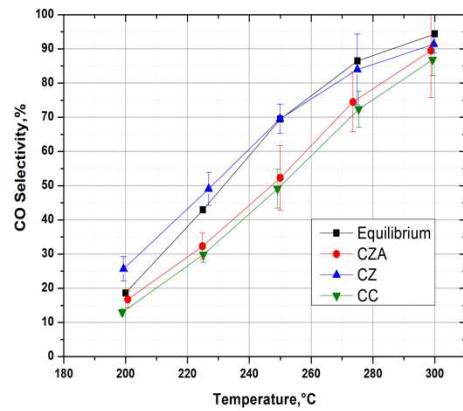


Figure 3-25: CO selectivity at $\text{WHSV}=30 \text{ NI g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ hr}^{-1}$

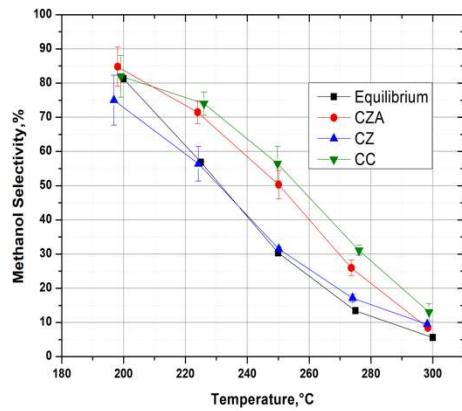


Figure 3-26: Methanol selectivity at $\text{WHSV} = 40 \text{ Nl g}_{\text{cat}}^{-1} \text{hr}^{-1}$

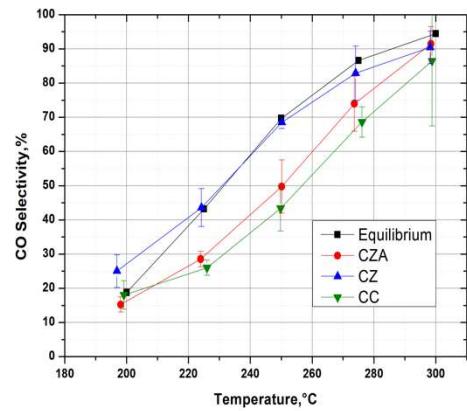


Figure 3-27: CO selectivity at $\text{WHSV} = 40 \text{ Nl g}_{\text{cat}}^{-1} \text{hr}^{-1}$

The methanol yield (see figures 3.28, 3.29 and 3.30) was evaluated for the catalysts tested at three spatial velocities. The catalyst with the highest yield is the CZA, while the CZ is the one with the poorest performance. The situation is similar to that faced by the conversion of CO_2 . At low temperatures the yield values are very low and far from the thermodynamic equilibrium for all the catalysts, especially at higher WHSV. When the temperature reaches around 250°C the maximum yield value is reached because the catalyst is very active. For the CZA catalyst (red line) the maximum value is around 5% at $\text{WHSV} = 20 \text{ Nl g}_{\text{cat}}^{-1} \text{hr}^{-1}$ and decreases to 3.5% at $\text{WHSV} = 40 \text{ Nl g}_{\text{cat}}^{-1} \text{hr}^{-1}$. After reaching the maximum the yield decreases following the trend of the thermodynamic equilibrium (line black). Also for the calculations of the yield the experimental errors (vertical lines) previously described were taken into account. For the yield, the values oscillate by 1.5%.

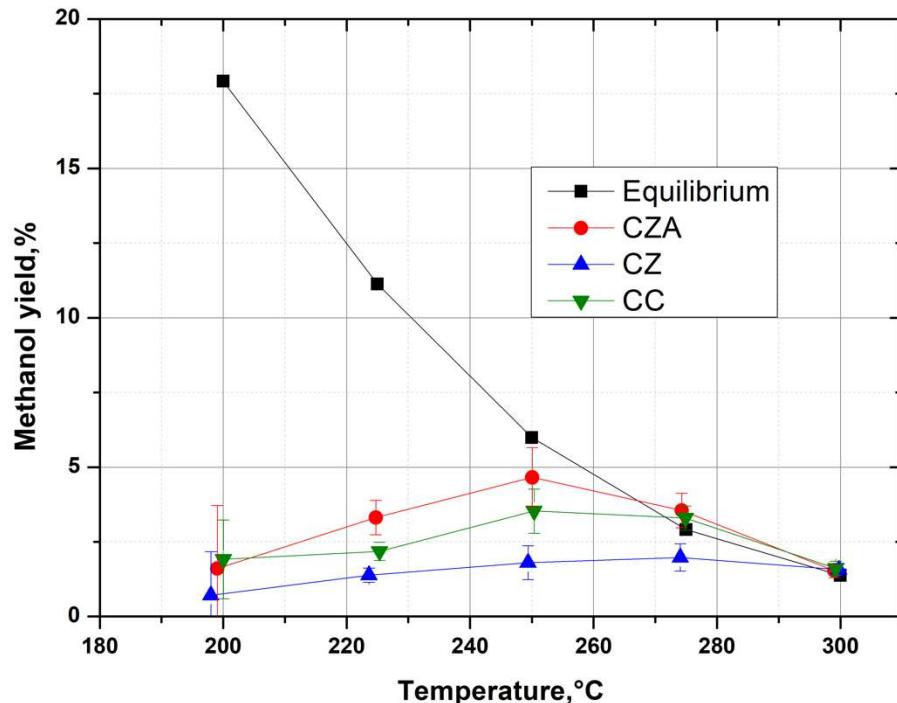


Figure 3-28: Methanol yield at $\text{WHSV} = 20 \text{ Nl g}_{\text{cat}}^{-1} \text{hr}^{-1}$

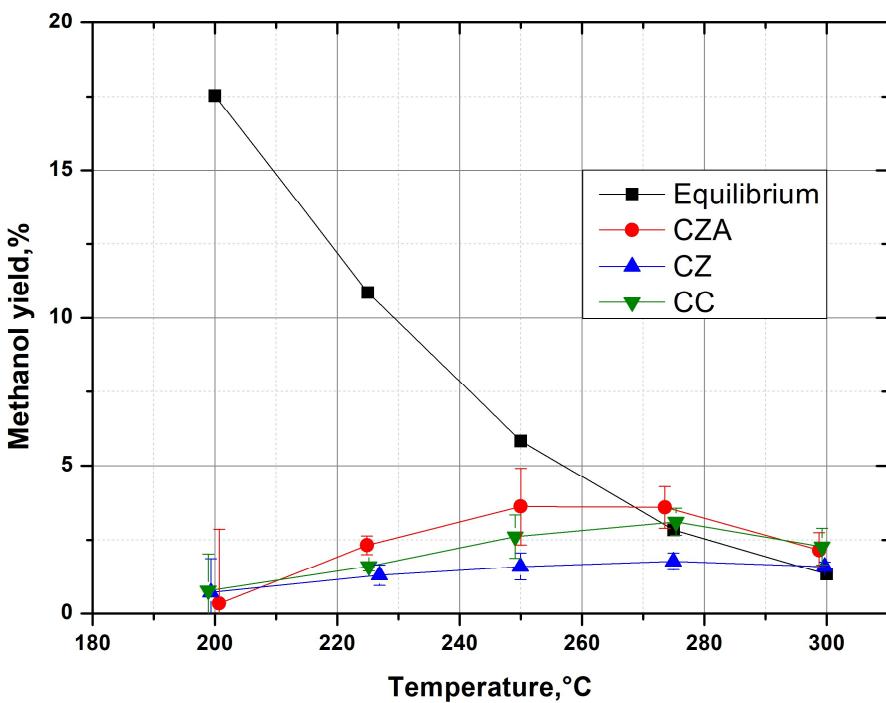


Figure 3-29: Methanol yield at $\text{WHSV} = 30 \text{ Nl g}_{\text{cat}}^{-1}\text{hr}^{-1}$

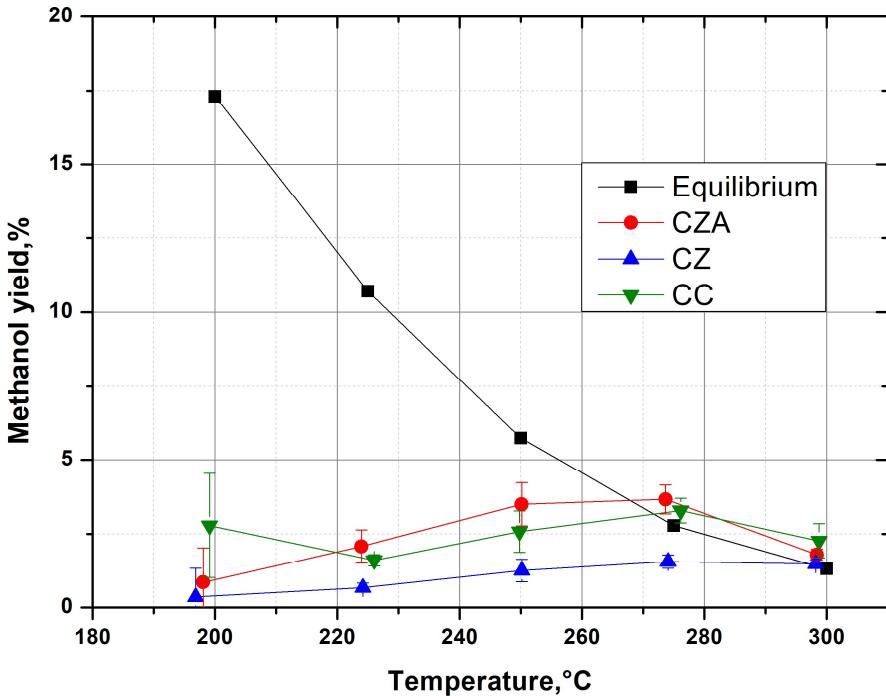


Figure 3-30: Methanol yield at $\text{WHSV} = 40 \text{ Nl g}_{\text{cat}}^{-1}\text{hr}^{-1}$

As anticipated in the previous paragraphs, simulations of the CO_2 hydrogenation reaction have been carried out using the Aspen V8.8 software. These simulations were conducted under the same operating conditions used in the catalytic tests. In the figures 3.31 and 3.32 it

is possible to see the results related to the conversion of CO₂ and to the yield of methanol (WHSV= 20 Nl g_{cat}⁻¹ hr⁻¹) of the simulation aspen (SA) (blue line) and of the catalyst CZA (red line) which turned out to be the most active.

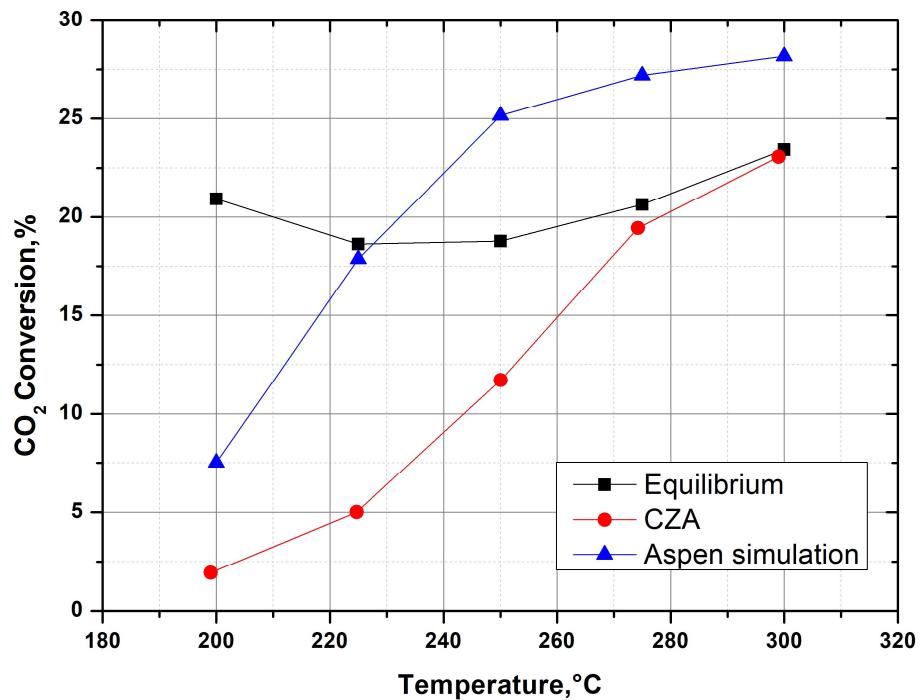


Figure 3-31: CO₂ conversion of CZA and SA at WHSV= 20 Nl g_{cat}⁻¹hr⁻¹

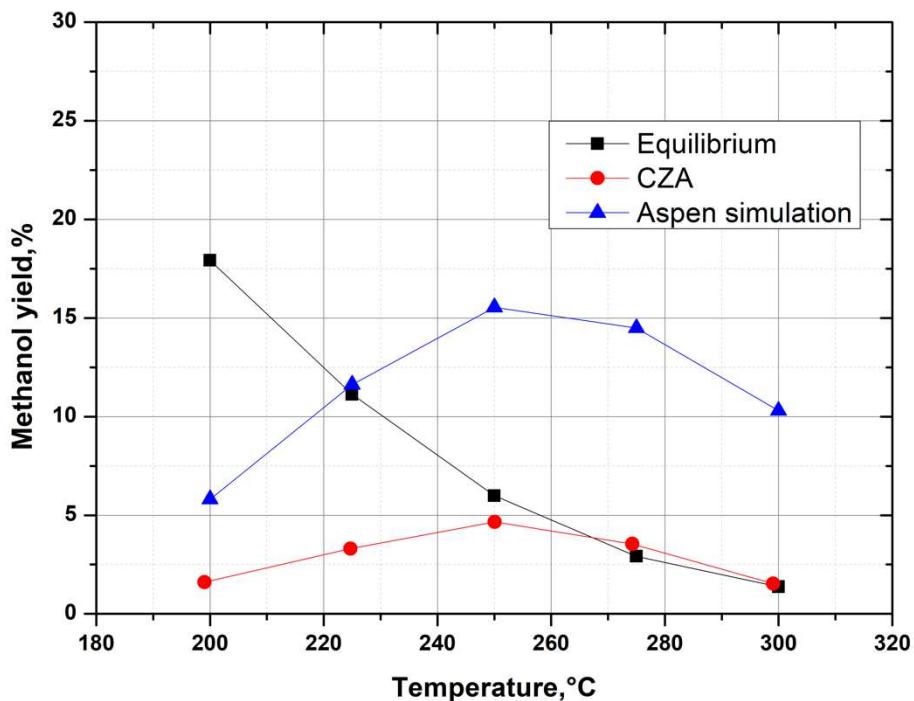


Figure 3-32: Methanol yield of CZA and SA at WHSV= 20 Nl g_{cat}⁻¹hr⁻¹

For both parameters, it is possible to see how the simulation follows the same trend as the CZA catalyst. A fundamental aspect is that the graphs related to the simulation have higher conversion and selectivity values that far exceed the thermodynamic equilibrium (black line). This depends on the fact that the thermodynamic equilibrium inserted in the reaction kinetics and described in equations 2.4 and 2.5 is very approximate. In the future, it might be thought of implementing more complex equilibrium equations (using polynomial expression for example) in the simulation program so as not to overestimate conversion and yield.

Conclusion

Global warming caused by the greenhouse effect is upsetting environmental conditions on planet Earth. One of the greenhouse gases responsible of this problem is carbon dioxide. The scientific community is studying different ways to solve the problem. One of the most reliable hypotheses is the capture and use of CO₂ (CCU).

The aim of this thesis work was the preparation of catalysts for the catalytic and electrocatalytic hydrogenation of CO₂ towards high added-value products, in particular methanol. In this way, the efficiency of catalysts, used in the world of thermocatalysis, within an electrocatalytic process, was evaluated in order to identify synergies between the two fields.

In the first part of the work two different catalysts were synthesized: The CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) with molar percentages 60:30:10 and the CuO / ZnO (CZ) with molar percentages 65:35. The synthesis mode used is coprecipitation with strict control of pH (6-8), temperature (70 ° C) and stirring time (1 hr). These catalysts have been characterized by the BET, H₂-TPR, XRD, FESEM and EDX techniques.

In the second part the synthesized catalysts were tested both thermochemically, with durability tests and catalytic activity, and electrochemically through CV, LSV and CA. Furthermore, at this stage a commercial catalyst, used in the hydrogenation of CO to methanol and purchased from "Alfa-Aeser" was also tested. This catalyst with a molar composition CuO 63.5%, ZnO 25%, Al₂O₃ 10%, MgO 1.5% was also characterized by the above-mentioned techniques.

The results of the characterization techniques highlight the good synthesis procedure of the catalysts. In particular:

- The XRD show the characteristic peaks of the copper oxide and zinc oxide;
- BET confirms that the addition of Alumina significantly increases the surface area of the catalyst, favouring the dispersion of the active phases;
- The FESEM analyses show a different morphology of the three samples, while the EDX show that the molar compositions of the starting reagents are confirmed in the final catalyst;
- H₂-TPR reveals the reductive behaviour of the catalysts, highlighting that the interactions of CuO with the other oxides present decrease the reductive capacities of the samples. In particular, the CZA and CC catalysts have peaks of reduction at higher temperatures, shifted by about 80 ° C with respect to those of the CZ catalyst.

The durability tests during CO₂ hydrogenation at 275 °C confirmed the greater stability of the catalysts containing aluminium oxide, with constant conversion and yield values in the CZA and in the CC. The CZ instead has a slight deactivation in the first 8 hours of testing and then settle at a constant value. Catalytic activity tests show that the best catalyst is CZA with CO₂ conversion values and methanol yield close to thermodynamic equilibrium. The catalyst CZ instead has the poorest catalytic activity probably due to the smaller surface area caused by the absence of aluminium oxide.

The results of the electrochemical tests show that the tested samples show a good electrocatalytic activity. In particular, the CZ catalyst has recorded the highest current density. The obtained and quantifiable products were only the gaseous ones, i.e. H₂ and CO, while it was not possible to quantify the liquid products because of uncertainties and problems on the analytical measurements. In fact, the HPLC chromatograms have some peaks that could belong to formic acid, methanol and propanol. Therefore, only the future development of a better analysis system will allow us to make more detailed considerations.

In conclusion, it can be said that the synergies between the electrocatalytic and thermocatalytic fields are confirmed in this thesis work, as the catalysts are active for both processes and lead to the formation of similar CO₂ reduction products with a high added value.

List of symbols

CCS	Carbon capture and storage
CCU	Carbon capture and utilization
SHE	Standard hydrogen electrode
SPE	Solid polymer electrolytes
MEA	Membrane anion exchange
GDE	Gas diffusion electrode
CZA	Catalyst CuO/ZnO/Al ₂ O ₃
CZA	Catalyst CuO/ZnO
CC	Commercial catalyst
K _{eq}	Equilibrium constant
K _i	Kinetics constant of species i
r _i	Reaction rate of species i
P _i	Pressure partial of species i
XRD	X-ray diffraction
TPR	Temperature programmed reduction
S _t	Total surface
A _{cs}	Area covered by a molecule of gas on the solid particle
N	Avogadro number
N _m	Number of molecules necessary to form a monolayer
W	Mass of gas adsorbed at relative pressure P/P ₀
P ₀	Saturation pressure of gas
W _m	Mass of monolayer gas adsorbed
FESEM	Field emissionscanning electron microscopy
EDX	X-ray spectrum
CV	Cyclic voltammetry
LSV	Linear scanning voltammetry
CA	Chronoamperometry
E _{pc}	Cathodic potential peak
E _{pa}	Anodic potential peak
i _{pc}	Cathodic current peak
i _{pa}	Anodic current peak
E _{p/2}	Chatodic half peak potential
E _{1/2}	Half-wave potential
n	Number of electrons
F	Faraday constant
A	Electrode area
D	Diffusion coefficient of the redox species
c ₀	Bulk concentration of the redox species

t	time
GC	Gas chromatography
HPLC	High performance liquid chromatography
FID	Flame ionization detector
TCD	Thermal conductivity detector
WHSV	Weight hourly space velocity
SA	Aspen simulation

Figures

Figure 1-1: Greenhouse effect	1
Figure 1-2: CO ₂ concentration in last 400 years	1
Figure 1-3: Evolution of CO ₂ concentration in last years	2
Figure 1-4: Use of secondary CO ₂ for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts. Reproduced with permission from Ref 6	2
Figure 1-5: Heterogeneous catalysis and electrocatalysis	3
Figure 1-6: Suggested reaction mechanism of CO ₂ electroreduction	6
Figure 1-7: Structure of a MEA	9
Figure 2-1: System used for the synthesis	12
Figure 2-2: PANalytical X'Pert Xray diffractometer	15
Figure 2-3: Example of diffractogram	15
Figure 2-4: Furnace for the pretreatment	17
Figure 2-5: Instrument for analysis	17
Figure 2-6: ZEISS Auriga FESEM	17
Figure 2-7: Cyclic voltammogram	18
Figure 2-8: time vs voltage	18
Figure 2-9: Schematic illustration of the voltammetric analysis of the electro-catalytic CO ₂ reduction. (1)CV of the catalyst under Ar (2) CV of the catalyst under CO ₂	19
Figure 2-10: time vs voltage	20
Figure 2-11: Linear voltammogram	20
Figure 2-12: Classical three electrodes single compartment cell	21
Figure 2-13: Simplified conceptual scheme of the CO ₂ electrocatalytic reduction setup	21
Figure 2-14: GDE-half cell	22
Figure 2-15: Simplified conceptual scheme of the CO ₂ thermocatalytic reduction setup	23
Figure 3-1: XRD comparison between CZA (red), CZ (blue), CC (black).	26
Figure 3-2: XRD comparison between CZA calcined at 350 °C (red spectrum) and 850°C (black spectrum).	27
Figure 3-3: H ₂ -TPR profiles of a) CZA b) CC c) CZ	28
Figure 3-4: FESEM images of a) CZA b) CZ c) CC	29
Figure 3-5: EDX Spectra of a) CZA b) CC c) CZ	30
Figure 3-6: Cyclo voltammogram of CZA	31
Figure 3-7: Cyclo voltammogram of CZ	32
Figure 3-8:Cyclo voltammogram of CC	32
Figure 3-9: Electrochemical test ad different scan rate	33
Figure 3-10: Linear voltammogram of the catalysts	33
Figure 3-11: HPLC chromatogram of liquid products obtained with the CZA catalyst	35
Figure 3-12: CO ₂ conversion of CZA during durability test	36
Figure 3-13: CO ₂ conversion of CZ during durability test	36
Figure 3-14: CO ₂ conversion of CC during durability test	37
Figure 3-15: Methanol yield of CZA during durability test	37
Figure 3-16: Methanol yield of CZ during durability test	38
Figure 3-17: Methanol yield of CC during durability test	38
Figure 3-18: Temperature profile inside the reactor of CZ	39
Figure 3-19: CO ₂ conversion at WHSV= 20 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	40
Figure 3-20: CO ₂ conversion at WHSV= 30 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	41
Figure 3-21: CO ₂ conversion at WHSV= 40 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	41
Figure 3-22: Methanol selectivity at WHSV=20 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	42

Figure 3-23: CO selectivity at WHSV=20 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	42
Figure 3-24: Methanol selectivity at WHSV=30 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	42
Figure 3-25: CO selectivity at WHSV=30 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	42
Figure 3-26: Methanol selectivity at WHSV=40 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	43
Figure 3-27: CO selectivity at WHSV=40 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	43
Figure 3-28: Methanol yield at WHSV=20 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	43
Figure 3-29: Methanol yield at WHSV=30 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	44
Figure 3-30: Methanol yield at WHSV=40 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	44
Figure 3-31: CO ₂ conversion of CZA and SA at WHSV=20 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	45
Figure 3-32: Methanol yield of CZA and SA at WHSV=20 Nl g _{cat} ⁻¹ hr ⁻¹	45

Tables

Table 1-1: Cu-based catalysts with different support for hydrogenation of CO ₂ to CH ₃ OH	4
Table 1-2: Involved reactions in CO ₂ hydrogenation	4
Table 1-3: Products of CO ₂ electrocatalytic reduction (pH=0 T=25°C P= 1 bar)	5
Table 1-4: Conditions and results achieved with Cu-based catalysts for the CO ₂ reduction to methanol	7
Table 1-5: Conditions and results achieved with Cu-alloys, Cu nanostructures and metal organic frameworks catalysts for the CO ₂ reduction to methanol	8
Table 2-1: Parameters values for the kinetic model [B given in J/mol]	13
Table 2-2: Parameters of the rearranged kinetic model	14
Table 2-3: Operating conditions used in the CV	21
Table 2-4: Main parameters of the duration test	24
Table 2-5: Main parameters of the activation process	24
Table 2-6: Main parameters of the catalytic activity tests	25
Table 3-1: Crystallite size	27
Table 3-2: Hydrogen consumed	29
Table 3-3: Surface area	29
Table 3-4: Atomic percentage of elements in the catalysts	30
Table 3-5: CA results	34
Table 3-6: Catalytic bed height	39

References

- [1] <https://www.skepticalscience.com/empiricalevidenceforCO2enhancedgreenhouseeffectintermediate.htm>
- [2] <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>
- [3] “IPCC, 2014: *Climate Change 2014, Mitigation of Climate Change*”; Cambridge University Press: United Kingdom and New York, NY, USA., 2014 .
- [4] G.Collodi, “*Demonstrating Large Scale Industrial CCS through CCU – A Case Study for Methanol Production*”, Energy Procedia 114 (luglio 2017).
- [5] <http://www.methanol.org>
- [6] M. Aresta, A. Di benedetto, E. Quaranta, “State of the art and perspectives in catalytic processes for CO₂ conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology”, Journal of Catalysis 343 (2016) 2–45.
- [7] I.Ganesh, “*Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review)*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 31 (2014) 221–257.
- [8] <https://www.advancedsciencenews.com/weapons-mass-construction-war-climate-change-heterogeneous-catalysis-electro-catalysis/>
- [9] R. J. Lima, M. Xiea, M. A. Ska, J. Leea, A. Fisherb, X. Wangc, K. H. Lima, “*A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts*”, Catalysis Today 233 (2014) 169–180.
- [10]K. Atsonios, K. D. Panopoulos, E. Kakaras, ”*Thermocatalytic CO₂ hydrogenation for methanol and ethanol production: Process improvements*”, International journal of hydrogen energy 41(2016) 792-806
- [11]A. Zachopoulousa, E. Heracleous, “*Overcoming the equilibrium barriers of CO₂ hydrogenation to methanol via water sorption: A thermodynamic analysis*”, Journal of CO₂ Utilization 21 (2017) 360–367.
- [12]I. Ganesh, “*Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review)*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 31 (2014) 221–257.
- [13]D.T.Whipple, P.J.A. Kenis, ”*Prospects of CO₂ Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction*”, J. Phys. Chem. Lett. (2010), 1, 3451–3458.
- [14]D. Feng, Y.Zhu , P.Chen, T.Yima, “*Recent Advances in Transition-Metal-Mediated Electrocatalytic CO₂ Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Systems*”, Catalysts (2017), 7, 373.
- [15] A.Coehn, S.Jahn, *Chem. Ges.*, 1904, **37**:3, 2836.
- [16] Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata and S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1986, 897.
- [17] K.W. Frese, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138:11, 3338.
- [18] T. Y. Chang, R. M. Liang, P. W. Wu, J. Y. Chen and Y. C. Hsieh, *Mat. Lett.*, 2009, 63, 1001.
- [19]Y. Lan, C. Gai, P.J.A. Kenis and J.Lu, *ChemElectroChem*, 2014, 1:9, 1577-1582.
- [20]Y. Lan, S. Ma, J. Lu and P. J. A. Kenis, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014,1:9, 1577.
- [21]J. Alboa, M. Alvarez-Guerrab, P. Castaño and A. Irabien, “*Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol*”, *J. The Royal Society of Chemistry*, 2012, 00, 1-3
- [22]S. Perez-Rodríguez, F. Barreras, E. Pastor, M. J. Lazaro, “*Electrochemical reactors for CO₂ reduction: From acid media to gas phase*”, *Journal of Catalysis* 308 (2013) 237–249
- [23]<http://fuelcell.com/fuelcellelectrolyzerbattery/>
- [24]C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, “*Electrocatalytic conversion of CO₂ on carbon nanotube-based electrodes for producing solar fuels*”, *International journal of hydrogen energy* 41(2016) 19756-19765.
- [25]N. Gutiérrez-Guerra, J. A. González, J. C. Serrano-Ruiz, E. López-Fernández, J. L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, “*Gas phase electrocatalytic conversion of CO₂ to syn-fuels on Cu basedcatalysts-electrodes*” *Applied Catalysis B: Environmental* 188 (2016) 272–282.
- [26]N. Gutiérrez-Guerra, J. A. González, J. C. Serrano-Ruiz, E. López-Fernández, J. L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, “*Gas-phase electrocatalytic conversion of CO₂ to chemicals on sputtered Cu and Cu-C catalysts electrodes*” *Journal of Energy Chemistry* 0 0 0 (2018) 1–8.
- [27]R. A. van Santen, M. Neurock, “*Theory of surface chemical reactivity,*” *Handbook of Catalysis*, H. K. G. Ertl and J. Weitcamp, Eds., pp. 942–958, Springer, 1997.
- [28]T. D. Jarvi, E.M. Stuve, “*Fundamental aspects of vacuum and electrocatalytic reactions ofmethanol and formic acid on platinum surfaces,*” *Electrocatalysis*, J. Lipkowski and P. N. Ross, Eds., Wiley-VCH, 1998.

- [29] A. Wieckowski, M. Neurock “*Contrast and Synergy between Electrocatalysis and Heterogeneous Catalysis*” Hindawi Publishing Corporation Advances in Physical Chemistry Volume 2011, Article ID 907129, 18 pages.
- [30] C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmer, C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, J.-D. Grunwaldt, M. Muhler, F. Schüth, *J. Catal.* 216 (2003) 110.
- [31] É.S. Van-Dal, C. Bouallou, “*Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation*” *Journal of Cleaner Production* 57 (2013) 38-45
- [32] C. Baltes, S. Vukojević, F. Schüth, “*Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis*” *Journal of Catalysis* 258 (2008) 334–344
- [33] R. Francke, B. Schille, and M. Roemelt, ‘*Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide-Methods, Mechanisms, and Catalysts*’, *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 9, pp. 4631–4701, May 2018.
- [34] D. H. Evans, K. M. O’Connell, R. A. Petersen, and M. J. Kelly, ‘*Cyclic voltammetry*’, *Journal of Chemical Education*, vol. 60, no. 4, p. 4, 1983
- [35] G. A. Mabbott, ‘*An introduction to cyclic voltammetry*’, *Journal of Chemical Education*, vol. 60, no. 9, p. 697, Sep. 1983.
- [36] C. G. Zoski, Ed., “*Handbook of electrochemistry*”, 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2007
- [37] Z. Liu, X. Tang, S. Xu and X. Wang, ”*Synthesis and Catalytic Performance of Graphene Modified CuO-ZnO-Al₂O₃ for CO₂ Hydrogenation to Methanol*”, *Journal of Nanomaterials* Volume 2014, Article ID 690514, 6 pages.
- [38] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, ”*A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry*” *J. Chem. Educ.* 2018, 95, 197–206.
- [39] M. Bahmani, B. V. Farahania, S. Sahebdelfarb “*Preparation of high performance nano-sized Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst via aluminum hydrous oxide sol. Applied Catalysis*”, *General* 520 (2016) 178–187.