



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

OSSIDAZIONE CATALITICA DI METANO A METANOLO

Relatore: Prof. Paolo Centomo

**Laureando: Lorenzo Venti
2000337**

Anno Accademico 2022/2023

Indice

1. <u>Introduzione</u>	pag. 1
1.1. Il metano e il metanolo, due protagonisti della ricerca chimica	pag. 1
1.2. Scopo della Tesi	pag. 3
1.3. La reazione diretta di ossidazione parziale non catalizzata	pag. 4
2. <u>Approcci catalitici alla reazione di conversione di CH₄ a CH₃OH</u>	pag. 7
2.1. Catalisi eterogenea ad alta temperatura con ossidi metallici	pag. 7
2.2. Catalisi omogenea: sintesi di metanolo da esteri metilici	pag. 11
3. <u>L'ultima frontiera della ricerca: ossidi di Cu supportati su zeoliti</u>	pag. 16
3.1. La biomimesi e il sistema Cu-MOR	pag. 16
3.2. Sistema microporosi	pag. 18
4. <u>Conclusioni</u>	pag. 19
Bibliografia e sitografia	pag. 21

1. Introduzione

1.1 Il metano e il metanolo, due protagonisti della ricerca chimica

Il metano, principale componente del gas naturale con concentrazioni tra il 70% e il 90% in volume, è oggetto di studio da parte di diversi gruppi di ricerca sia per il suo impatto negativo sull'ambiente quando viene bruciato negli impianti petroliferi (*gas flaring*), che per il contributo al cambiamento climatico delle sue emissioni, seconde solo all'anidride carbonica.

Per intenderne l'importanza, è bene considerare che, solo nel 2021, sono stati bruciati 152.7 miliardi di metri cubi di gas naturale senza alcun recupero energetico e che, nello stesso periodo, le emissioni, derivanti dai settori di energia e industria e dal *flaring*, ammontano a 38976.6 milioni di tonnellate di CO₂ equivalente.

Ciononostante, la domanda globale di gas naturale è cresciuta del 5.3% nel 2021 e da ciò si può desumere il crescente interesse nei confronti di questa materia prima.¹ L'obiettivo dichiarato sarebbe, quindi, da un lato valorizzare il gas naturale attualmente bruciato nell'industria del petrolio (circa il 4% del totale estratto, ovvero un enorme bacino di materia prima di circa 145×10^9 m³/anno), dall'altro ridurre del 90% i processi di *gas-flaring* entro il 2030.

L'interesse si è quindi rivolto verso l'ossidazione del metano a metanolo, che attualmente è prodotto per il 65% da gas naturale e per il 35% da carbone.

Oltre il 60% del metanolo prodotto è richiesto nella sintesi di olefine, formaldeide e acido acetico, ma le applicazioni sono innumerevoli anche nell'ambito dei combustibili per trasporto e degli antidetonanti, come MTBE e biodiesel.

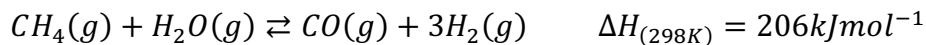
Non solo la domanda di metanolo non sembra diminuire, ma solo nel 2021 ha raggiunto la soglia di 106 milioni di tonnellate.

La reazione di ossidazione diretta, tuttavia, non è esente da problematiche²:

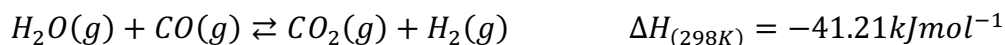
- 1) l'attivazione del legame C-H nel metano, molecola altamente simmetrica e apolare, risulta piuttosto complessa a causa della sua relativa inerzia ($\Delta H=438.8$ kJ/mol);
- 2) è necessario minimizzare la sovra-ossidazione del metanolo ad anidride carbonica, al fine di ottenere in seconda battuta prodotti ossigenati di maggior valore come formaldeide e acido formico.

Allo stato attuale, l'industria del metanolo aggira tali problematiche mediante un approccio indiretto che coinvolge la produzione di gas di sintesi (Syngas, CO/H₂) a partire dal metano contenuto nel gas naturale.³

A pressioni di 30 bar e temperature di circa 850-1000°C il metano reagisce con vapor d'acqua a dare una miscela di CO, CO₂ e H₂. La reazione, altamente endotermica, è detta reforming con vapore del metano (*steam methane reforming*) ed è generalmente catalizzata da nichel, preferito ai catalizzatori in Rh e Ru maggiormente attivi, a causa del suo minor costo.



Al fine di ottenere la giusta stechiometria per l'ossidazione a metanolo, la precedente reazione è accoppiata a una reazione di spostamento del gas d'acqua (*watergas shift*).



Uno schema di un reattore di steam reforming viene riportato di seguito in figura 1.

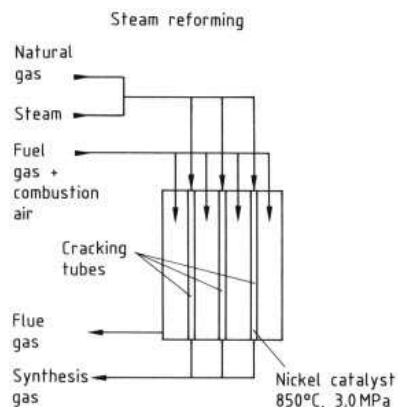


Figura 1: schema reattore di sintesi del syngas via steam reforming con catalizzatore di Ni a 850°C e 30 bar

Il syngas ottenuto reagisce quindi in un secondo reattore (figura 2) su catalizzatore misto di Cu/ZnO/Al₂O₃ (processo ICI) a circa 50 bar e temperature di 250°C, con selettività superiori al 99%.

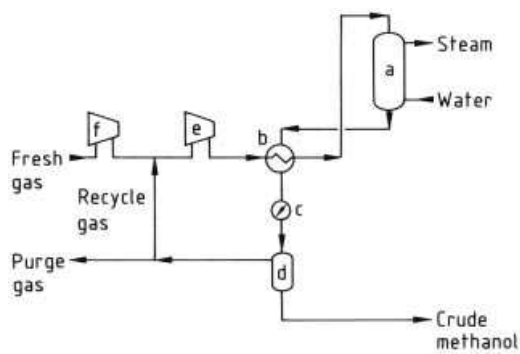
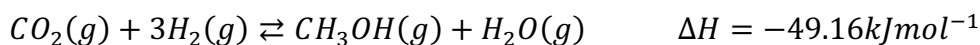


Figura 2: schema reattore di produzione CH₃OH (a = reattore, b = scambiatore di calore, c = cooler, d = separatore, e/f = compressori)



Le reazioni sono esotermiche e decorrono con diminuzione del numero di moli: pertanto, l'equilibrio viene spostato verso destra per incremento della pressione e diminuzione della temperatura, in accordo con il principio di Le Chatelier.

Il catalizzatore sfrutta i centri di rame come siti attivi principali, lo ZnO come stabilizzante del Cu(I) e l'allumina come supporto, che previene la sinterizzazione delle particelle attive. La natura mista del catalizzatore consente, inoltre, di ottenere superfici difettive, con conseguente incremento dell'attività catalitica.

Nonostante permettano di aggirare le due problematiche di natura chimica sopraccitate, i processi che si basano sul syngas sono lontani dal potersi considerare ideali: non solo richiedono un grande quantitativo di energia al fine di mantenere i reattori a temperature relativamente elevate, ma presentano anche problemi di natura catalitica. Il catalizzatore al nichel è soggetto a sinterizzazione, sporcamento da coke e avvelenamento da S, As, Pb, P e SiO₂⁴, mentre il catalizzatore ICI tende a sinterizzare (processo promosso dalla presenza di alogenuri) e viene avvelenato da S, As e fosfine. In generale i tempi di vita dei catalizzatori ICI non superano i 2-5 anni³.

Da un punto di vista chimico-tecnologico risulta interessante lo sviluppo di metodi di conversione diretta da metano a metanolo che possano soddisfare requisiti di competitività in termini di produttività (dovrebbero essere quantomeno nell'ordine delle moli L⁻¹h⁻¹), di temperatura (necessariamente a temperature superiori ai 150°C con preferenza per le vie a basse T) e di pressione (preferibilmente maggiori ai 10 bar al fine di agevolare il recupero di calore con vapore ad alta pressione)².

1.2 Scopo della Tesi

L'obiettivo di questa Tesi è quello di riportare ed esaminare l'ossidazione del metano a metanolo, promossa sia da catalizzatori eterogenei che omogenei, con particolare attenzione verso i metodi a bassa temperatura. Lo scopo del lavoro è quello di comprendere se una loro implementazione futura in ambito industriale sia possibile o se, quantomeno, siano applicabili efficientemente su scala di laboratorio. A tale proposito, di seguito, si riporta uno schema riassuntivo (figura 3) dei percorsi attualmente in uso e delle reazioni che invece sono in fase di studio e ottimizzazione per la valorizzazione e lo smaltimento del metano.

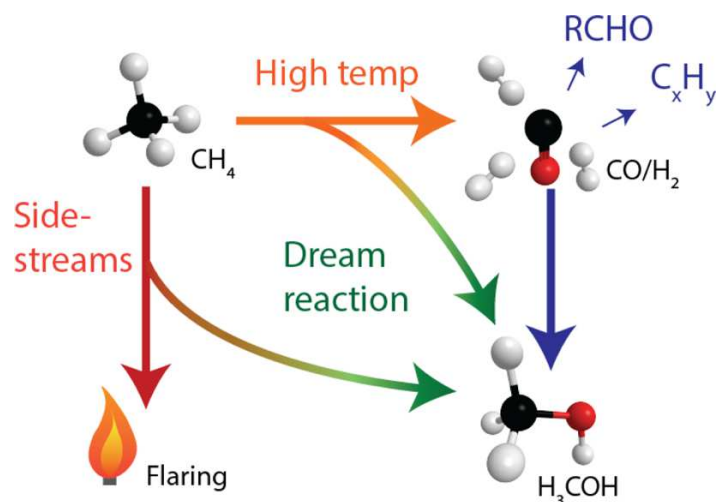
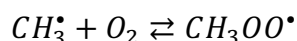


Figura 3: riassunto dei processi attualmente predisposti per la valorizzazione e per lo smaltimento del metano in confronto con le "dream reactions", argomento della Tesi. Immagine tratta dall'articolo di P. Tomkins et al.⁵

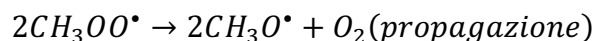
1.3 La reazione diretta di ossidazione parziale non catalizzata

L'ossidazione parziale del metano a metanolo a pressioni di 20-100 bar, temperature comprese tra i 300 e i 500°C e in assenza di catalizzatori è rilevante al fine di introdurre la chimica radicalica alla base della reazione in fase gas.

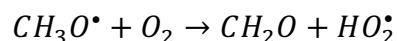
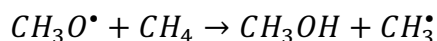
A temperature al di sotto di 600°C e per pressioni di ossigeno significative, l'equilibrio seguente è spostato fortemente verso destra a sottolineare il ruolo centrale del radicale metilperossido nel meccanismo di reazione:



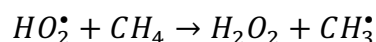
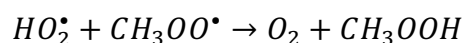
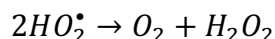
I radicali metilperossido reagiscono reciprocamente a dare radicali metossido per propagazione oppure direttamente terminazione:



I radicali metossido possono, inoltre, dare luogo a reazioni competitive e formare metanolo o formaldeide, i principali prodotti dell'ossidazione parziale del metano.



Il radicale HO₂[•] partecipa nella ricombinazione radicalica con sé stesso, con il radicale metilperossido o con metano attivato.



L'acqua ossigenata, molto più stabile del radicale metilperossido, ha probabilmente un ruolo di secondo piano nello stadio di *chain branching*. La formaldeide, invece, più reattiva del metanolo, tende a decomporsi a CO e H₂.²

Naturalmente, all'aumentare della conversione del metano, altre reazioni che coinvolgono metanolo e formaldeide complicano ulteriormente il meccanismo. Uno studio di K. Omata et al.⁶ descrive l'effetto sulla reazione della temperatura, della pressione, del rapporto CH₄/aria e di diversi additivi. Le condizioni sperimentali adottate prevedono una temperatura compresa tra 300-500°C, pressioni tra 21-41 atm e un rapporto CH₄/aria tra 3 e 17. I prodotti ottenuti sono metanolo, formaldeide, prodotti ossigenati (es. acetaldeide), ossidi di carbonio (CO_x) e idrocarburi C₂.

Circa la temperatura, al di sotto dei 400°C, non si registra la formazione di prodotti e l'intervallo ottimale è tra 460 e 480°C, sia per quanto concerne la resa di reazione, che la selettività verso il metanolo. A tal proposito si riportano di seguito le equazioni per il calcolo della resa di reazione (Y) e della selettività (S) per un reattore in continuo.

$$Y_i = \frac{F_{out} C_i N_i}{F_{in}} \quad S_i = \frac{Y_i}{\sum_{prodotti} Y_i} * 100$$

Nelle suddette relazioni, va chiarito che F_{out} rappresenta il flusso del gas in uscita (mmol/h), F_{in} è il flusso in entrata di metano purificato (mmol/h), C_i la concentrazione del prodotto i-esimo nel gas in uscita, infine N_i è il numero di atomi di carbonio del prodotto i-esimo. Altre espressioni, più generali, ma comunque utili per il calcolo della resa della selettività e della conversione sono:

$$Conversione\% = \left(\frac{[CH_4]_i - [CH_4]_f}{[CH_4]_i} \right) * 100$$

$$Selettività\% = \left(\frac{[CH_3OH]}{[CH_4]_i - [CH_4]_f} \right) * 100$$

$$Resa\% = Conversione\% * Selettività\%$$

L'aumento della pressione comporta un aumento della selettività e della resa (figura 4)⁶.

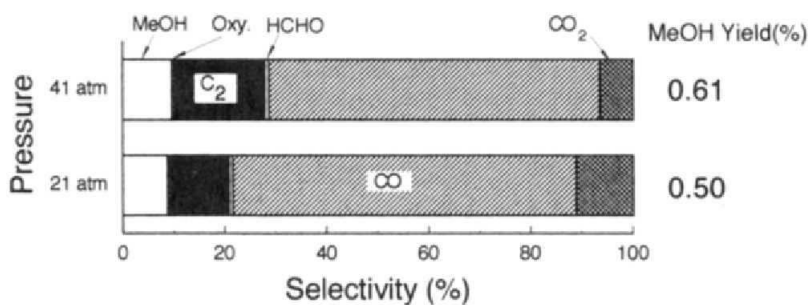


Figura 4: effetto della P a 440°C e CH₄/O₂/N₂=15/1/4. La resa percentuale di CH₃OH aumenta da 0.50 a 0.61 variando la P da 21 atm a 41 atm. Anche la selettività verso il metanolo aumenta rispetto a quella verso la CO₂.

Il rapporto CH₄/O₂ ha un effetto notevole sulla selettività: mentre la selettività verso metanolo e formaldeide aumentano all'aumentare del rapporto CH₄/O₂, le selettività verso idrocarburi C₂ e CO decrescono. Si conclude perciò che un rapporto CH₄/O₂ elevato favorisce la formazione del metanolo (figura 5).

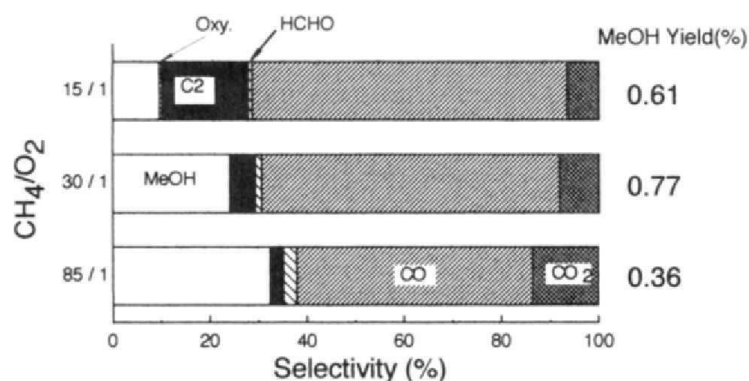
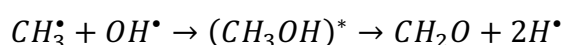


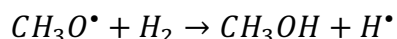
Figura 5: effetto del rapporto CH₄/O₂ a 440°C e 41 atm. La selettività del CH₃OH aumenta sensibilmente, raddoppiando il rapporto CH₄/O₂ da 15/1 a 30/1, mentre la percentuale di idrocarburi C₂ e CO diminuisce.

Lo studio in esame si concentra anche sull'effetto di alcuni additivi, che vengono classificati sulla base di tre funzioni: l'additivo, infatti, può comportarsi come *third body* che collide con la molecola eccitata risultante da una ricombinazione radicalica con eccesso di energia interna, stabilizzandola. L'additivo può anche ridurre la temperatura di iniziazione della reazione o, infine, promuovere la selettività. La presenza di CO₂, 10% vol, nel flusso di reagenti in entrata sembra diminuire la temperatura di iniziazione e aumentare la resa di metanolo e CO. L'anidride carbonica, inoltre, sembra agire anche da *third body* nei confronti del metanolo eccitato che si forma per ricombinazione tra radicale CH₃^{*} e radicale OH^{*}, secondo la seguente equazione:



Ciò spiega l'aumento della resa di metanolo, a causa del rilassamento del metanolo eccitato indotto dalla CO₂ stessa.

Introdurre idrogeno nel *feed* consente, in modo analogo, di ottenere il *third body effect* e, di conseguenza, un certo aumento di selettività, probabilmente grazie alla reazione seguente:



In conclusione, si può affermare che un sistema non catalitico in fase gassosa omogenea raggiunga selettività notevoli (40-60% al 5% di conversione di metano²) e perciò ipotizzare che costituisca una base per gli studi catalitici successivi.

2 Approcci catalitici alla reazione di conversione di CH₄ a CH₃OH

2.1 Catalisi eterogenea ad alta temperatura con ossidi metallici

Al fine di sviluppare sistemi catalitici eterogenei per la reazione di ossidazione selettiva del metano, è necessario definire il meccanismo alla base della catalisi stessa. Dowden e collaboratori² ne hanno proposto uno analizzando la termodinamica della reazione e hanno compreso che il catalizzatore deve promuovere sia la deidrogenazione del metano sulla superficie che l'inserzione di ossigeno. Secondo tale ipotesi, l'interazione del metano con una superficie catalitica porta alla formazione di residui alchilici di carattere carbanionico coordinati sulla superficie. Per evitare la formazione di sottoprodotti, tuttavia, è necessario limitare il processo di deidrogenazione al CH₃⁻, evitando la produzione di ulteriori intermedi con meno atomi di idrogeno. Per raggiungere tale scopo si deve favorire il secondo stadio della reazione, ovvero l'inserzione di ossigeno nel legame C-metallo, a scapito del primo. A tale scopo, gli ossidi metallici risultano alquanto efficaci nel favorire l'inserzione di ossigeno a formare il residuo CH₃O⁻ coordinato sulla superficie. I metalli tal quali, invece, risultano meno adatti e tendono a facilitare la deidrogenazione a intermedi successivi.

Funzioni di deidrogenazione adeguatamente deboli sono state riconosciute in elementi con configurazioni elettroniche metalliche d⁰ (es. V⁵⁺), d¹, d⁴, d⁵ (es. Fe³⁺), d¹⁰. Tra gli elementi adatti a deidrogenare il metano senza generare intermedi successivi al CH₃⁻ va ricordato anche il Cu²⁺. Proprietà di inserzione dell'ossigeno, invece, sono tipiche di ossidi quali TiO₂, V₂O₅, Fe₂O₃, MoO₃ e ZnO.

I catalizzatori eterogenei a base di ossidi metallici indagati per la reazione di conversione di metano a metanolo sono molteplici. Tra i primi studi finalizzati a identificare gli ossidi metallici più adatti, si può citare quello di S. H. Taylor e collaboratori⁷, in cui sono presentate due serie di catalizzatori metallici, preparati

mediante impregnazione di MoO_3 e WO_3 . I catalizzatori ottenuti sono stati seccati a 110°C per 2 ore, macinati e, infine, calcinati a 560°C per 4 ore. L'attività catalitica è stata studiata in un micro-reattore operante a 15 bar in acciaio inossidabile rivestito in silice fusa. Il flusso in entrata è costituito da metano, ossigeno ed elio in rapporto 23/3/5. L'analisi dei prodotti e dei reagenti è stata condotta mediante GC-MS. Il MoO_3 e il WO_3 sono stati scelti sia perché il metanolo risulta alquanto stabile su di essi, sia perché esibiscono una moderata attività per lo scambio eterolitico di ossigeno tra il reticolo cristallino e la fase gas. In effetti, la mobilità dell'ossigeno all'interno del reticolo dell'ossido deve essere favorita affinché l'ossidazione catalitica possa essere selettiva.

Tra i componenti inseriti mediante impregnazione vi sono ossidi di gallio, vanadio, cobalto e rame. Il Ga_2O_3 è stato scelto perché, come è emerso da alcuni studi cinetici di deuterazione, mostra un'attività di diversi ordini di grandezza superiore rispetto a quella degli altri componenti nei confronti dell'attivazione del metano. Il V_2O_5 è risultato interessante per la possibilità di scambiare l'ossigeno del reticolo con l'ambiente gassoso (con meccanismi simili a WO_3 e a MoO_3). Co_3O_4 è stato considerato per la preparazione dei catalizzatori in quanto è noto come uno degli ossidi più attivi nella promozione di reazioni di combustione. Infine, CuO è stato studiato per la sua attività nella reazione di deidrogenazione.

Per confrontare l'attività dei diversi materiali, la reazione è stata condotta anche nel reattore riempito con un letto in quarzo inerte: a 450°C la reazione non si ferma al metanolo e si registra la formazione solo di CO e CO_2 .

Nell'ambito della serie M/MoO_3 , a 450°C , tutti i catalizzatori sono attivi nella conversione del metano a metanolo, eccezion fatta per V/MoO_3 . La selettività verso CH_3OH diminuisce secondo la seguente serie: $\text{Cu}/\text{MoO}_3 > \text{Co}/\text{MoO}_3 > \text{Ga}/\text{MoO}_3 > \text{MoO}_3$. La conversione di CH_4 risulta, invece, molto simile ed è compresa tra 0.3 e 1.3%.

In generale, per confronto con la reazione condotta sul letto di quarzo, i catalizzatori M/MoO_3 non solo sembrano più selettivi verso il CH_3OH , ma anche più attivi. Per temperature superiori ai 450°C , in ogni caso, i vantaggi catalitici si perdono e diventano preponderanti le reazioni in fase gas: infatti, la reazione condotta su letto di quarzo a 500°C presenta una selettività più elevata verso il CH_3OH .

Nell'ambito della serie M/WO_3 , invece, solo i catalizzatori a base di vanadio e gallio presentano un'attività catalitica significativa; tuttavia, essa risulta inferiore a quella dei catalizzatori supportati su triossido di molibdeno.

Di seguito si riportano le prestazioni di alcuni dei catalizzatori più significativi presentati da S.H Taylor e collaboratori⁷.

Tabella 1: estratto di alcuni risultati del lavoro di S.H Taylor et al. inerenti alla conversione e alla selettività delle serie M/MoO₃ e M/WO₃ a confronto. Condizioni di reazione: 15 bar, CH₄/O₂/He = 23/3/5

Catalizzatore	T (°C)	Conversione CH ₄ (%)	Selettività CH ₃ OH (%)	Selettività CO (%)	Selettività CO ₂ (%)	Selettività HCHO (%)
MoO ₃	450	0.3	11	72	17	-
Cu/MoO ₃	450	0.6	19	60	7	14
Co/MoO ₃	450	0.5	14	47	39	-
V/MoO ₃	450	0.6	-	79	21	-
Ga/MoO ₃	450	1.3	10	77	13	-
WO ₃	450	0.5	6	18	76	-
Cu/WO ₃	450	0.3	-	-	100	-
Co/WO ₃	450	1.2	-	53	47	-
V/WO ₃	450	0.8	16	60	24	-
Ga/WO ₃	450	0.4	11	16	73	-
Quarzo inerte	450	0.4	-	68	32	-

Entrambe le serie, in ogni caso, non hanno esibito selettività verso il CH₃OH superiori al 19% e i risultati ottenuti, stando agli autori, sono deludenti dato che i catalizzatori non permettono di limitare la sovra-ossidazione del prodotto di interesse a CO e CO₂.

Tra i catalizzatori più studiati è necessario ricordare anche quello costituito da ossido di vanadio supportato su silice. Secondo lo studio condotto da S. Y. Chen e D. Wilcox⁸, le prestazioni catalitiche di tale sistema sono particolarmente influenzate dal carico di V₂O₅ e dall'ossidante scelto per la reazione (O₂ o N₂O). Gli autori hanno preparato i catalizzatori per impregnazione della silice con una soluzione acquosa di metavanadato di ammonio a pH 10.5. I catalizzatori ottenuti dopo calcinazione presentano diversi quantitativi di V₂O₅ (1, 2, 4, 8 %wt).

Al fine di valutarne l'area superficiale, i catalizzatori sono stati caratterizzati mediante BET: un gas inerte (N₂) viene fatto adsorbire sulla superficie del catalizzatore solido a diverse pressioni e le variazioni di volume del gas vengono correlate alle pressioni relative mediante l'ausilio dell'equazione BET. Le aree superficiali misurate per i catalizzatori V₂O₅/SiO₂ sono pari a 250 m²/g per tutti i catalizzatori.

In questo caso la reazione di ossidazione è stata condotta in un reattore in quarzo e i prodotti sono stati analizzati mediante gascromatografia (GC). La temperatura è stata fatta variare tra 440 e 490°C al fine di ottenere valori diversi di conversione del

metano. I prodotti maggioritari osservati sono stati CH_3OH , CO e CO_2 , mentre la formaldeide prodotta è risultata sempre trascurabile. La selettività massima, in termini di metanolo, è stata raggiunta con il catalizzatore contenente il 2% in peso di V_2O_5 a 440°C ; la conversione di metano più elevata, invece, è stata raggiunta con il catalizzatore carico al 8% in peso di V_2O_5 a 490°C .

In generale, la selettività del metanolo aumenta al diminuire della conversione di metano e del carico di V_2O_5 .

Successivamente è stato valutato anche l'effetto dell'ossidante: la reazione catalizzata da $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ al 4% in peso, a 490°C , è stata condotta prima con solo N_2O , poi con solo O_2 e, infine, con una combinazione dei due. I risultati catalitici sono riportati in Tabella 2.⁸

Tabella 2: effetto dell'ossidante sulla conversione per una reazione su catalizzatore carico al 4% wt e a 490°C .

Esperimento	Composizione del flusso in entrata (frazioni molari)					Conversione CH_4 (%)
	CH_4	H_2O	N_2O	O_2	He	
I	0.37	0.09	0.47	0.0	0.07	3.5
II	0.37	0.09	0.0	0.47	0.07	0.06
III	0.37	0.09	0.47	0.07	0.0	2.6

N_2O è l'agente ossidante più attivo nell'ossidazione del metano su $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, probabilmente a causa della natura diversa delle specie generate dall'adsorbimento di N_2O rispetto a quelle che si generano in seguito all'adsorbimento dell'ossigeno. Quando, nel corso del terzo esperimento, sono stati adoperati sia N_2O che O_2 come ossidanti, la conversione è risultata minore rispetto a quando è stato impiegato solo N_2O . Tale fenomeno potrebbe essere dovuto a una competizione tra i due ossidanti per l'occupazione dei siti di adsorbimento: il N_2O , più attivo, potrebbe non essere stato in grado di ossidare il metano a causa dell'occupazione di alcuni siti da parte dell'ossigeno meno attivo.

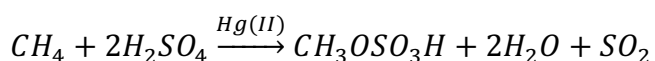
In conclusione, lo studio riporta che la dipendenza della selettività verso il metanolo dal carico di V_2O_5 è dovuta probabilmente alle diverse dimensioni degli agglomerati di ossido di vanadio che si formano sulla superficie. Se nel caso del catalizzatore al 2% in peso, l'ossido si distribuisce sul supporto a formare siti isolati e piccoli aggregati, nel catalizzatore all'8% in peso, l'ossido di vanadio è localizzato in agglomerati di grandi dimensioni che, circondando le molecole di metano, le costringono ad interagire con specie ossidanti più attive, favorendo la sovra-ossidazione a ossidi di carbonio. In accordo con Alma I. Olivos-Suarez e

collaboratori⁹, i sistemi catalitici eterogenei ad alta temperatura presentano tutti rese limitate probabilmente a causa della scarsa selettività del processo di inserzione dell'ossigeno nel legame C-H del metano, a seguito della prima rimozione di idrogeno. I risultati migliori, seppur lontani da un possibile *scale-up*, sono stati ottenuti con i sistemi a base di ossidi di vanadio, più attivi e selettivi rispetto agli altri candidati.

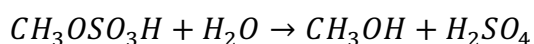
Un aspetto comune emerso dai diversi studi è la relazione inversa che sussiste tra conversione del metano e selettività verso il metanolo: alcuni studi hanno delineato selettività elevate, ma sempre in presenza di conversioni limitate, rendendo impossibile ottenere rese per singolo passaggio sufficientemente elevate². La produttività del reattore o del processo, considerando sia la conversione del reagente che il tempo di contatto nel reattore (STY), risulta comunque interessante per tempi di contatto bassi, per quanto insufficiente per applicazioni tecnologiche.

2.2 Catalisi omogenea: sintesi di metanolo da esteri metilici

I sistemi che sfruttano catalizzatori sciolti in fase liquida, in genere, richiedono processi aggiuntivi necessari al fine di separare il prodotto della reazione dal catalizzatore stesso. Economicamente, aggiungere fasi di processo potrebbe essere accettabile a condizione che queste risultino efficienti dal punto di vista energetico. Una idea, in tal senso, potrebbe essere quella di recuperare il metanolo prodotto da un intermedio protetto e meno reattivo nei confronti della sovra-ossidazione, come gli esteri metilici. In un primo lavoro, pubblicato nel 1993, Roy A. Periana e collaboratori¹⁰ hanno descritto la possibilità di promuovere la reazione con mercurio (II) via solfato di metile, precursore del metanolo meno reattivo del metano. Il Hg (II) è un forte elettrofilo, con buone proprietà ossidanti e attiva il metano, presumibilmente formando una specie metile-metallo, e consente l'ottenimento di rese elevate. Conducendo la reazione in acido solforico (che agisce come acido ossidante), si sintetizzano solfato di metile e anidride solforosa con conversioni di metano del 50% e selettività dell'85% in solfato di metile.

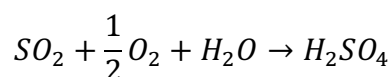


La soluzione di CH₃OSO₃H prodotta può essere idrolizzata e il metanolo ottenuto può essere isolato per distillazione.



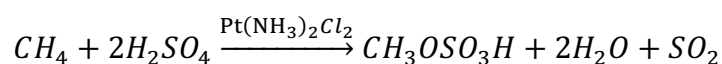
Per poter implementare potenzialmente il processo in ambito industriale, è necessario ottenere l'acido solforico, una *commodity* molto importante, per

ossidazione dell'anidride solforosa ad anidride solforica e successiva idratazione di quest'ultima.

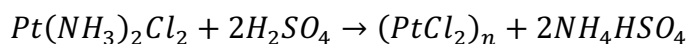


Lo studio riporta una resa in metanolo notevole, pari al 43%, nettamente superiore rispetto alle rese ottenute dall'ossidazione del metano condotta in fase gas.

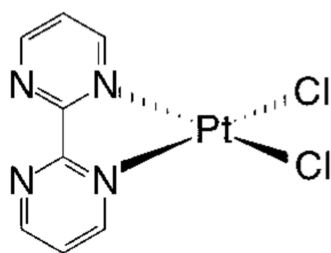
In uno studio successivo del 1998, lo stesso Roy A. Periana¹¹ ha dimostrato che alcuni complessi di platino esibiscono proprietà catalitiche migliori per la reazione in esame. Tali complessi appaiono stabili e permettono di attivare selettivamente il legame C-H del metano a temperature di circa 100°C, per generare, nuovamente, un intermedio metil-estere chimicamente protetto dalla sovra-ossidazione a ossidi di carbonio. A differenza di quelli di mercurio, i composti di platino hanno dimostrato scarsa selettività a causa della formazione di metallo *bulk* che catalizza efficacemente la combustione del prodotto desiderato. Per superare tale problema, comune anche agli altri metalli del gruppo VIII, sono stati utilizzati leganti opportuni per stabilizzare lo ione metallico e prevenirne la riduzione. Al riguardo gli autori si sono concentrati su leganti che possano stabilizzare le specie di platino in acido solforico senza inibire l'attivazione del legame C-H. I primi esperimenti, condotti con complessi stabilizzati da leganti all'azoto, hanno fornito indicazioni promettenti. Già il semplice complesso Pt(NH₃)₂Cl₂, solubile e stabile in H₂SO₄, risulta attivo e permette di generare solfato di metile con selettività superiori al 90%.



Il problema di tale catalizzatore è il tempo di dimezzamento breve (15 minuti), alla temperatura di 180°C. La vita breve del sistema è dovuta alla protonazione irreversibile dei leganti NH₃ con formazione di PtCl₂ e NH₄HSO₄.



I catalizzatori più stabili sono quelli che presentano leganti chelanti. Tra questi il dicloro(η-2-{2,2'-bipirimidile}) platino(II), che per semplicità sarà indicato (bpym)PtCl₂, è risultato il più stabile e, anche a 200°C, non mostra segni apprezzabili di decomposizione a Pt metallico o di formazione di PtCl₂. La struttura del complesso è riportata in figura 6.



1

Figura 6: complesso dicloro(η^2 -{2,2'-bipirimidile})platino(II) descritto nel lavoro di Periana et al.

La reazione del metano con 80 ml di acido solforico al 102% contenente una concentrazione 50mM di (bpym)PtCl₂, condotta a 220°C per 2.5 ore decorre con una conversione del metano di circa il 90% e la formazione di una soluzione di solfato di metile (circa 1M) con selettività dell'81%. L'elevata stabilità del complesso è da ricondurre alla forte affinità del legante bpym nei confronti del Pt(II). La dissociazione del legante con formazione di Pt metallico e PtCl₂ insolubile, a differenza del complesso Pt(NH₃)₂Cl₂, appare reversibile. In particolare, il complesso (bpym)PtCl₂ esibisce una certa propensione al "self-assembling": è possibile disciogliere il (PtCl₂)_n insolubile mediante trattamento con bpym in acido solforico concentrato a 150°C per formare una soluzione omogenea di complesso. Il meccanismo di azione, nella sua forma semplificata, prevede dapprima l'attivazione del CH₄ per formare specie Pt^{II}-CH₃ analoghe a quelle descritte per il sistema a base di Hg (II). Seguono l'ossidazione a Pt^{IV}-CH₃ ad opera dell'acido solforico concentrato e l'eliminazione riduttiva del solfato di metile con conseguente rigenerazione del catalizzatore di Pt^{II}.

In conclusione, è necessario sottolineare che il catalizzatore proposto da Periana e collaboratori presenta modesti valori di TOF (10⁻³ s⁻¹), ovvero il numero di molecole di reagente che una molecola di catalizzatore riesce a convertire in prodotto nell'unità di tempo e di TON (300), ovvero il numero di volte che il catalizzatore interagisce coi reagenti per dare i prodotti prima che perda attività e si disattivi. Nonostante tali valori siano decisamente migliorabili, i risultati raggiunti dal catalizzatore di Periana sono stati studiati a lungo e, in letteratura, sono comunemente considerati un punto di svolta nello sviluppo di un sistema catalitico efficiente per la reazione di ossidazione selettiva del metano a metanolo.

Nonostante le buone premesse, il sistema descritto non è facilmente applicabile all'ambito industriale a causa della difficile separazione e del problematico riciclo del catalizzatore omogeneo. Nel tentativo di migliorare il catalizzatore di Periana, Regina Palkovits¹² ha sviluppato un sistema catalitico eterogeneo resistente,

altamente attivo e selettivo. La progettazione si è basata su una classe di strutture polimeriche formate per trimerizzazione di nitrili aromatici in $ZnCl_2$ fuso. Gli autori sostengono che, adoperando 2,6-dicianopiridina come monomero, sia possibile ottenere un reticolo covalente di triazina (CTF) con molte unità strutturali bipyridiniche capaci di coordinare il platino(II), stabilizzandolo. Questo tipo di matrice solida consentirebbe di aumentare la resistenza del catalizzatore sia nei confronti della temperatura (fino a $400^\circ C$), che degli ossidanti. Da esperimenti di adsorbimento di azoto, il materiale risulta microporoso e presenta una superficie specifica di $1061\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La presenza di micropori è stata, inoltre, confermata da analisi al TEM (figura 7).

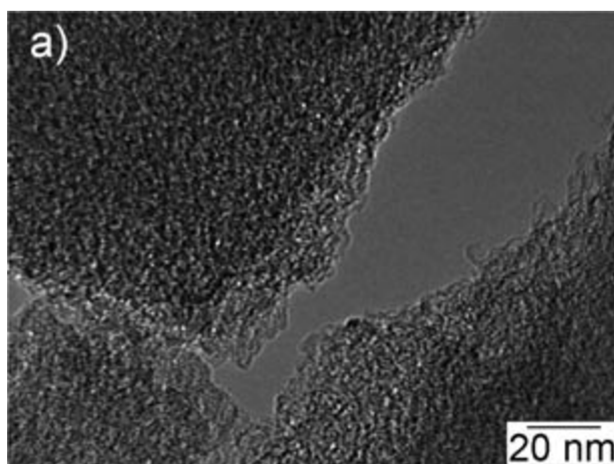


Figura 7: immagine TEM del CTF amorfo puro microporoso. Non appare alcun ordine di lungo o medio raggio.

Per inserire il platino nel CTF, sono state sfruttate due diverse tecniche: 1) combinazione diretta di CTF e precursore di platino ($K_2[PtCl_4]$) *in situ* nella soluzione di reazione; 2) pre-coordinazione del platino in uno stadio separato.

I processi di trimerizzazione della 2,6-dicianopiridina (DCP) e coordinazione del platino sono riportati schematicamente in figura 8.

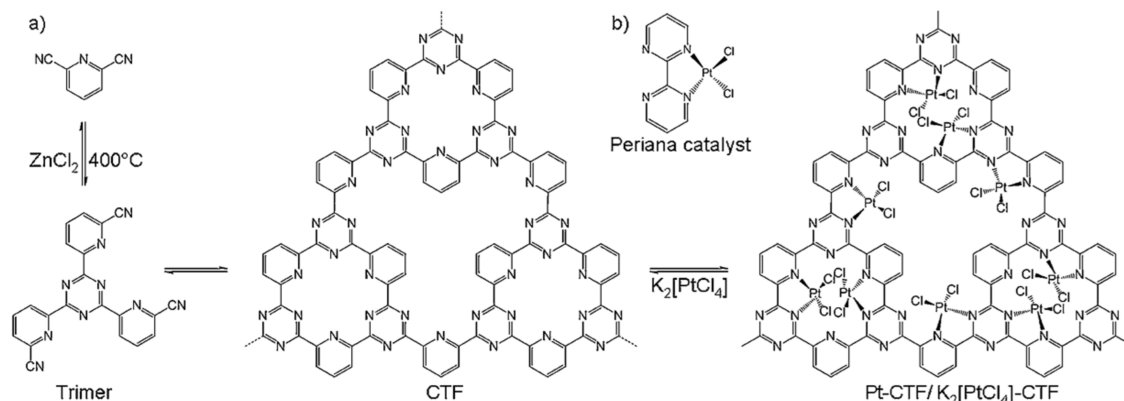


Figura 8: trimerizzazione della DCP in $ZnCl_2$ e coordinazione del Pt per reazione tra precursore e CTF.

La reazione, come nel lavoro di Periana, è stata condotta in acido solforico concentrato. Il vantaggio applicativo, però, sta nel fatto che un catalizzatore solido

come quello a base di Pt-CTF facilita la separazione e il riciclo, favorendo l'implementazione del processo anche nella conversione di gas naturale direttamente *in loco*. I valori di TON ottenuti con le due tecniche descritte e con il catalizzatore di Periana sono sostanzialmente simili e, in tutti e tre i casi, la selettività verso il metanolo sembra superiore al 75%, a conferma della validità di questi sistemi catalitici. Sia nel caso del Pt-CTF ottenuto per pre-coordinazione, che nel caso del $K_2[PtCl_4]$ -CTF prodotto per reazione diretta *in situ*, l'attività risulta alquanto bassa per il primo ciclo catalitico e appare in aumento per i cicli successivi. Il meccanismo di attivazione del catalizzatore richiede studi aggiuntivi e non appare del tutto chiaro, ma l'aumento di attività all'incremento del numero dei cicli sembra dipendere dal riarrangiamento delle specie di platino e dalla formazione di componenti attive differenti. Ciò che sembra certo è che si formano agglomerati di platino o di nanoparticelle né sul Pt-CTF, né su $K_2[PtCl_4]$ -CTF. Le caratterizzazioni TEM e SEM (Figure 9 e 10) accoppiate con la spettroscopia EDX dei catalizzatori suggeriscono che il platino resti distribuito uniformemente all'interno della matrice polimerica dopo cinque cicli catalitici completi.

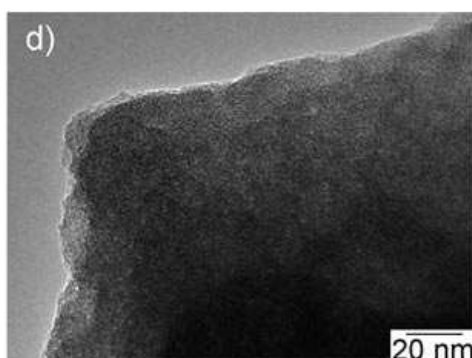


Figura 9: immagine TEM di Pt-CTF, ottenuto per pre-coordinazione del platino, dopo 5 cicli catalitici.

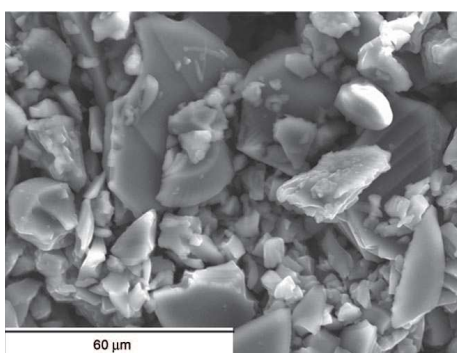


Figura 10: immagine SEM di $K_2[PtCl_4]$ -CTF, ottenuto per reazione diretta *in situ*, dopo 5 cicli catalitici

In conclusione, gli autori sostengono che, non solo è possibile produrre catalizzatori solidi altamente attivi per l'ossidazione del metano in acido solforico concentrato e che questi sistemi sono stabili per almeno cinque cicli catalitici, ma potrebbe essere possibile sviluppare un processo di attivazione del metano su piccola-media scala.

3. L'ultima frontiera della ricerca: ossidi di Cu supportati su zeoliti

3.1 La biomimesi e il sistema Cu-MOR

I batteri metanotrofici adoperano il metano come unica fonte di energia. Tali microorganismi sfruttano enzimi appartenenti alla classe del metano monoossigenasi (MMOs) per ossidare il metano a metanolo. In particolare, sono note due tipologie di MMO: una forma solubile (sMMO), caratterizzata da un centro attivo di ferro, e una forma particellare (pMMO), dotata di un sito attivo di rame. Le selettività verso il CH_3OH osservate in questi sistemi naturali sono estremamente elevate e di interesse per lo sviluppo di un catalizzatore eterogeneo. L'obiettivo è riprodurre la struttura del sito attivo presente in tali sistemi e mimarne l'attività. Le zeoliti, materiali caratterizzati da canali e strutture interne porose altamente organizzate, sono risultate dei buoni candidati per ospitare centri attivi come quelli dei pMMOs.

Come riportato da P. Tomkins, M. Rannocchiarì e J. A. van Bokhoven⁵, la reazione condotta su sistemi zeolitici che ospitano centri attivi di rame, può essere descritta come un ciclo composto da tre processi sequenziali: il catalizzatore viene attivato ad alta temperatura (450°C) con ossigeno; una volta rimosso l'ossigeno dal reattore si fa adsorbire e reagire il metano a temperatura inferiore (200°C); infine il metanolo prodotto può essere estratto con un liquido (es. acqua) o con vapore (Figura 11).

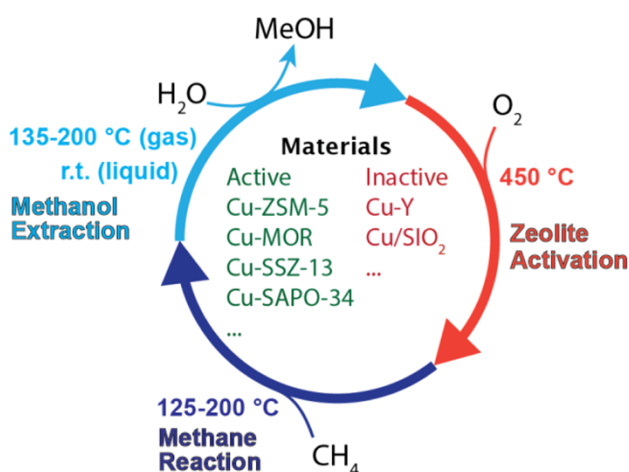


Figura 11: sistema ciclico a tre stadi: attivazione ad alte temperature della zeolite, conversione del CH_4 a bassa temperatura, estrazione del metanolo prodotto con liquido o vapore. Al centro del ciclo si riportano alcuni esempi di zeoliti attive per tale sistema e alcuni esempi di materiali inattivi.

Tra i sistemi più interessanti vanno ricordate le nanoparticelle di Cu supportate su mordeniti (Cu-MOR) che, non solo esibiscono rese elevate di metanolo, ma, grazie ai pori larghi che le caratterizzano, consentono un rapido desorbimento dei prodotti dai centri cataliticamente attivi.

Come riportano M. Álvarez, P. Marín e S. Ordóñez nel proprio lavoro¹³, la comunità scientifica non è ancora del tutto concorde sulla natura dei siti catalitici: mentre certi studi indicano come gli unici responsabili del comportamento catalitico siti dinucleari di rame con due leganti ossido a ponte, altri sostengono invece che anche siti dinucleari di rame con un solo legante ossido a ponte possano essere attivi nella reazione in esame. Gli autori ritengono che, in ogni caso, l'ossigeno del sito attivo reagisca con il metano a dare intermedi metossilici. Inoltre, pare che, se la reazione viene condotta a bassa temperatura, tali intermedi restino saldamente adsorbiti prevenendo l'adsorbimento di altre molecole di metano e l'interruzione della reazione, mentre se la reazione viene eseguita ad alte temperature il desorbimento e la formazione del metanolo vengono favoriti, ma con essi si stimola la sovraossidazione a ossidi di carbonio indesiderabili.

Gli autori riportano di aver preparato il catalizzatore di Cu-MOR per scambio ionico in ambiente acquoso tra una soluzione di acetato di rame (II) e una zeolite commerciale Na-MOR. Dopo l'essiccamento e la pellettizzazione del catalizzatore, esso è stato attivato a 450°C facendolo interagire con un flusso di ossigeno. Per valutare la dispersione del rame nella struttura porosa della zeolite, è stata adoperata la microscopia elettronica a trasmissione (TEM). Dato che il sistema solido è costituito solo da due fasi (l'ossido di rame più denso e scuro e la zeolite meno densa), è stato possibile stimare qualitativamente che i cristalliti più grandi di ossidi di rame si dispongono sulla superficie del catalizzatore (figura 12A) e quelli più piccoli sono localizzati all'interno delle porosità della zeolite (figura 12B).

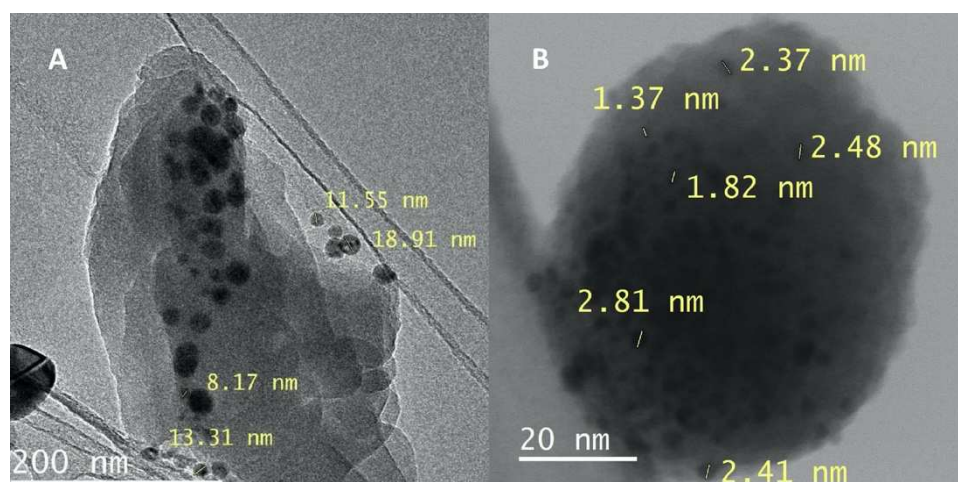


Figura 12: immagini TEM del catalizzatore Cu-MOR. Nell'immagine A si osservano i cristalliti superficiali di grandi dimensioni (8.17nm – 18.91 nm). Nella B si notano i cristalliti di piccole dimensioni (1.37 nm – 2.81 nm) nelle porosità della zeolite.¹³

Dall'analisi BET del campione si è osservato, inoltre, che l'area superficiale della zeolite è diminuita lievemente a seguito dell'aggiunta del rame (tabella 3).

Tabella 3: estratto dei risultati ottenuti da analisi BET nel lavoro di M. Álvarez, P. Marín e S. Ordóñez

	Cu % wt	Cu/Al (mol/mol)	Area superficiale BET (m²/g)
Na-MOR	0	0	376
Cu-Na-MOR	4.5	0.54	359

La reazione di ossidazione del metano a metanolo è stata condotta in un reattore tubolare di acciaio inossidabile a letto fisso caricato con 3 g di catalizzatore. La temperatura del tubo è stata regolata mediante termocoppia disposta nelle vicinanze del letto catalitico. Nel primo stadio di adsorbimento e reazione, un flusso di metano di 120 ml n.t.p./min è stato alimentato all'interno del reattore per 20 minuti. È seguito lo stadio di desorbimento del CH₃OH che è stato favorito da un flusso di vapore acqueo e azoto a 150°C. Infine il catalizzatore è stato rigenerato mediante trattamento con un flusso di ossigeno (120 ml n.t.p/min) a 450°C.

Complessivamente la resa di reazione, nelle condizioni ottimali, è risultata pari al 52%, che diminuisce del 3.9% dopo 18 test catalitici con lo stesso catalizzatore.

Tale esperimento, quindi, non solo dimostra la possibilità di condurre la reazione su un sistema Cu-MOR a 200°C, condizioni alquanto accessibili rispetto alle alte temperature dei catalizzatori a base di ossidi metallici, ma anche che l'attività catalitica si conserva dopo molti cicli catalitici.

3.2 Sistemi microporosi

Lobo et al¹⁴ hanno condotto la conversione catalitica del metano in metanolo su un catalizzatore di Cu-SSZ-13 adoperando N₂O al posto di O₂. L'utilizzo di N₂O ha consentito il raggiungimento di una maggiore produzione di CH₃OH rispetto all'ossigeno considerando temperature di 200 e 300 °C. Indagando la reazione a temperatura più elevata (450°C), invece, è stata osservata una minore resa di metanolo rispetto alla reazione condotta con solo ossigeno come ossidante. Tale fenomeno è probabilmente causato dalla decomposizione di N₂O in O₂ e N₂. Determinato l'intervallo di temperature ideale per la reazione (200-300°C), l'esperimento è stato condotto adoperando una miscela di gas composta dal 30% di CH₄, 30% di N₂O, 3% di H₂O e He. I prodotti principali osservati al GC sono stati CH₃OH, CO e CO₂. La selettività verso il metanolo è compresa tra il 20% e il 27%. L'attività catalitica di alcuni catalizzatori di Cu supportati su zeoliti con diverse dimensioni dei pori nella reazione di conversione diretta del metano in metanolo sono riportati in Tabella 4.¹⁴

Tabella 4: estratto dei risultati catalitici dello studio di Lobo et al. relativi ai catalizzatori Cu-SSZ-13, Cu-MOR e Cu-ZSM-5

Zeolite	Cu/Al	Conversione CH ₄ (%)	Attività ($\mu\text{mol CH}_3\text{OH g}^{-1}\text{h}^{-1}$)	T(°C)	Selettività CH ₃ OH (%)
Cu-SSZ-13	0.4	0.055	28	270	15.8
Cu-SSZ-13	0.18	0.022	33	270	39.7
Cu-MOR	0.08	0.013	10	270	24
Cu-MOR	0.33	0.063	2	270	1.1
Cu-ZSM-5	0.38	0.67	6	270	0.3

Dalla tabella 4 emerge chiaramente che il catalizzatore Cu-SSZ-13 è il più attivo a parità di temperatura e per rapporti di Cu/Al confrontabili (0.4 per la SSZ-13, 0.33 per la MOR e 0.38 per la ZSM-5). I sistemi catalitici supportati su mordenite e ZSM-5, inoltre, esibiscono una selettività verso il metanolo nettamente inferiore (1.1% per la prima e 0.3% per la seconda) rispetto a quella dei catalizzatori supportati su SSZ-13 (15.8%). La conversione di metano maggiore è raggiunta, invece, dal catalizzatore Cu-ZSM-5.

Abbassare il quantitativo di Cu, sia nel caso di Cu-MOR, che per Cu-SSZ-13 sembra consentire un notevole aumento in termini di selettività: nel primo caso si passa dall'1.1% al 24%, nel secondo dal 15.8% al 39.7%.

Complessivamente si pensa che una struttura microporosa del supporto sia preferibile per ottenere catalizzatori con prestazioni elevate per la conversione del metano in metanolo.

4. Conclusioni

La progressiva diminuzione dell'interesse nei confronti delle fonti fossili a favore di fonti energetiche rinnovabili e bio-compatibili, potrebbe suggerire erroneamente che il processo trattato nella presente Tesi non sia particolarmente significativo. Infatti, il metano prodotto da fonti biologiche e quello recuperabile dagli impianti di smaltimento del gas naturale dei giacimenti petroliferi potrebbe diventare una materia prima di notevole valore industriale e commerciale, qualora siano sviluppati sistemi che ne promuovano la conversione in prodotti raffinati, come il metanolo. A causa dell'elevata forza del legame C-H del metano, inizialmente sono stati studiati approcci catalitici ad alta temperatura, promossi da catalizzatori a base di ossidi metallici. Tuttavia, le prestazioni di questi sistemi catalitici sono molto lontane dagli

standard di selettività (almeno 75% in CH_3OH) richiesti per applicazioni tecnologiche. Per aumentare la selettività verso il metanolo e nel ridurre la sovra-ossidazione a ossidi di carbonio, sono stati sviluppati processi catalitici a basse temperature. I catalizzatori di Cu supportati su zeoliti sono in assoluto i sistemi più promettenti per l'ossidazione selettiva del metano in metanolo. Molteplici sono i fattori che influenzano l'attivazione del metano e la formazione del metanolo, quali, tra gli altri, struttura, morfologia, composizione chimica e natura delle specie attive di rame. La complessità di tali sistemi catalitici richiede, tuttavia, ulteriori studi che permettano di aumentare la frequenza di turnover, fino a valori adatti per lo *scale up* industriale. In chiusura, si suggerisce di considerare con attenzione anche l'approccio innovativo presentato da Shuai Yuan¹⁵ e collaboratori. Gli autori rilevano che gli approcci basati sulla catalisi termica proposti finora presentano problemi comuni molto importanti come l'eccessiva tendenza alla sovra-ossidazione, che porta ai prodotti più stabili termodinamicamente. Inoltre, gli approcci attuali, per garantire una produttività elevata, sfruttano ossidanti costosi come N_2O , H_2O_2 ed SO_3 , mentre l'ossigeno molecolare resta ancora complicato da implementare su scala tecnologica. Per tentare di superare questi ostacoli, gli autori propongono di sfruttare l'elettrocatalisi. A scopo esemplificativo, gli autori riportano un reattore basato su celle a combustibile in cui CH_4 e vapore acqueo sono stati introdotti all'anodo costituito da $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$, mentre un flusso d'aria è stato alimentato al catodo corrispondente. Regolando accuratamente temperatura di reazione (100°C quella ottimale), contenuto di V_2O_5 e potenziale dell'anodo, il sistema ha raggiunto una selettività verso il metanolo dell'88.4%. Rispetto al processo catalitico termico promosso da V_2O_5 , questa strategia comporta un aumento della velocità di reazione e della selettività, senza adoperare ossidanti esterni costosi come N_2O , H_2O_2 o SO_3 . Tali metodi potrebbero, quindi, ridurre i costi operativi dei sistemi catalitici termici che spesso richiedono ossidanti forti. Un dispositivo elettrochimico per la conversione del metano in metanolo, inoltre, può rappresentare una soluzione modulare ed economica sia per impianti industriali su larga scala che per la conversione del metano a metanolo su piccola scala, in siti di estrazione petrolifera situati in luoghi remoti, ove non sono disponibili infrastrutture centralizzate per lo *steam reforming* tradizionale.

Sigle e acronimi

- BET = Brunauer-Emmett-Teller.
- GC = Gascromatografia.
- STY = Space Time Yield.
- n.t.p. = normal temperature and pressure (273.15K e 1 atm).
- TON = Turnover Number. Rapporto tra la quantità totale di reagente consumato e la quantità di catalizzatore utilizzato.
- TOF = Turnover Frequency. TON/tempo.
- CTF = Covalent Triazine Framework.
- TEM = Transmission Electron Microscopy.
- SEM = Scanning Electron Microscopy.
- EDX = Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Bibliografia e sitografia

1. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>; accesso in rete 19/04/2023.
2. Dummer, N. F.; Willock, D. J.; He, Q.; Howard, M. J.; Lewis, R. J.; Qi, G.; Taylor, S. H.; Xu, J.; Bethell, D.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 9, 6359-6411
3. Ott, J.; Gronemann, V.; Pontzen, F.; Fiedler, E.; Grossmann, G.; Kersebohm, D. B.; Weiss, G.; Witte, C. Methanol. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2012.
4. Horn, R.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 23–39.
5. Tomkins, P.; Rannocchiari, M.; van Bokhoven J. A.; *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 418-425.
6. Omata, K.; Fukuoka, N.; Fujimoto, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 784-789.
7. Taylor, S. H.; Hargreaves, J. S. J.; Hutchings, G. J.; Joyner, R. W.; Lembacher, C. W. *Catalysis Today*, **1998**, *42*, 217-224.
8. Chen, S. Y.; Willcox, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 584-587
9. Olivos-Suarez, A. I.; Szécsényi, À.; Hensen, E. J. M.; Ruiz-Martinez, J.; Pidko, E. A.; Gascon, J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2965–2981.
10. Periana, R. A.; Taube, D. J.; Evitt, E. R.; Löffler, D. G.; Wentrcek, P. R.; Voss, G.; Masuda, T. *Science*, **1993**, *259*, 340-343.

11. Periana, R. A.; Taube, D. J.; Gamble S.; Taube, H.; Satoh T.; Fujii H. *Science*, **1998**, *280*, 560-564.
12. Palkovits, R.; Antonietti, M.; Kuhn, P.; Thomas, A.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909-6912.
13. Álvarez, M.; Marín, P.; Ordóñez, S. *Molecular Catalysis* **2020**, *487*.
14. Ipek, B.; Lobo, R. F. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13401–13404.
15. Yuan, S.; Li, Y.; Peng, J.; Questell-Santiago, Y. M.; Akkiraju, K.; Giordano, L.; Zheng, D. J.; Bagi, S.; Román-Leshkov, Y.; Shao-Horn, Y. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2002154

Ringraziamenti

Vorrei innanzitutto ringraziare sentitamente il mio relatore, il professor Paolo Centomo, che mi ha seguito e aiutato nella stesura dell'elaborato e nello sviluppo della tematica. Preziosi sono stati gli approfondimenti e gli scambi di opinioni avuti nel suo ufficio, che non solo hanno arricchito il mio bagaglio di conoscenze, ma mi hanno anche consentito di instaurare un rapporto umano e diretto con una persona estremamente competente e appassionata del proprio lavoro.

Desidero poi ringraziare i miei genitori, che mi hanno sempre motivato a dare il meglio spronandomi a superare le mie paure e le mie insicurezze. Grazie di aver creduto in me e nelle mie scelte.