



# FOTORIDUZIONE DI CO<sub>2</sub>: UN NUOVO APPROCCIO

*La tesi premiata ha riguardato l'utilizzo di un innovativo foto-reattore per la riduzione di CO<sub>2</sub> operante ad alta pressione. Il lavoro si è focalizzato sullo studio di hole scavengers alternativi e rinnovabili, test di nuovi catalizzatori e lo sviluppo di catalizzatori supportati tramite l'aiuto di stampa 3D.*

Nell'ultimo secolo, e in particolare negli ultimi due decenni, la temperatura della superficie terrestre è aumentata costantemente. L'emissione di CO<sub>2</sub> causata dall'uso di combustibili fossili è stata ampiamente considerata come il principale responsabile antropico dell'aumento della temperatura. Tuttavia, l'economia mondiale si basa ancora oggi sull'uso di fonti fossili come vettore energetico; ad esempio appena il 10-15% del petrolio estratto e raffinato viene utilizzato nel settore chimico [1]. Una fonte rinnovabile che può essere considerata teoricamente infinita e che non produce anidride carbonica quando viene sfruttata è la luce solare che colpisce ogni giorno il nostro pianeta. Attualmente l'energia solare viene sfruttata principalmente attraverso l'uso di pannelli fotovoltaici ma, nell'ultimo decennio, la fotocatalisi ha guadagnato sempre più attenzione [2]. In particolare, la fotoriduzione del CO<sub>2</sub> è uno dei modi più promettenti per immagazzinare l'energia solare e convertire questo gas di scarto in prodotti a più elevato valore aggiunto, il tutto in condizioni blande e utilizzando acqua come solvente, con un basso

impatto ambientale. I catalizzatori impiegati sono semiconduttori, che, quando colpiti da un fotone di lunghezza d'onda appropriata, sono in grado di promuovere un elettrone dalla banda di valenza (E<sub>v</sub>) alla banda di conduzione (E<sub>c</sub>), lasciando dietro di sé una buca. Quest'ultima può favorire una reazione di foto-ossidazione (H<sub>2</sub>O) mentre l'elettrone eccitato può dar luogo ad una reazione di foto-riduzione, nel caso specifico di CO<sub>2</sub>, che può essere convertito in acido formico, formaldeide, metanolo o metano. Il cuore del processo è un innovativo fotoreattore ad alta pressione (riportato in Fig. 1) che consente di eseguire la reazione in fase acquosa fino a 20 bar. Per generare la radiazione UV viene utilizzata una lampada a 2 bulbi da 125 W cad. a vapori di

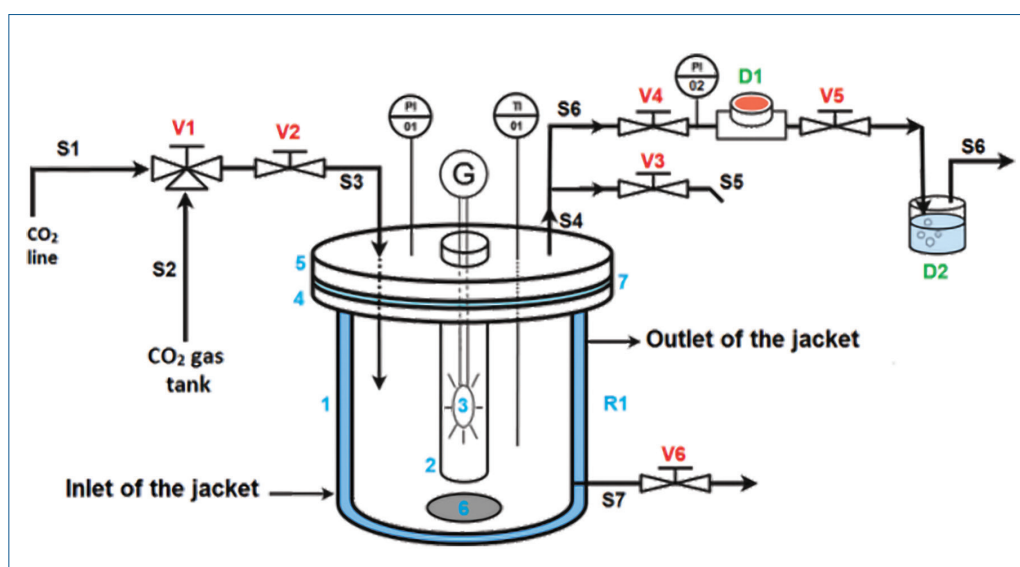


Fig. 1 - Schema del fotoreattore batch operante ad alta pressione

A Matteo Tommasi è stato conferito il premio 'Miglior tesi di Laurea Magistrale' 2023 dalla Divisione di Chimica industriale della SCI.

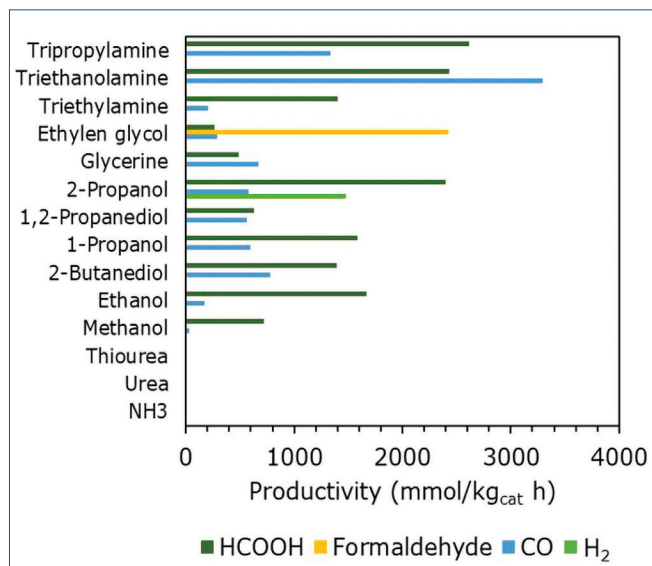


Fig. 2 - Produttività di diversi HS - P25 a pH 14, 80 °C e 8 bar per 6 h. Da [4]

Hg a media pressione. HPLC e GC completano il setup, permettendo la quantificazione, rispettivamente, dei prodotti liquidi e di eventuali gas ottenuti. Una scelta oculata del pH di lavoro permette di massimizzare la produzione di HCOOH, ad esempio operando a pH 14. Quando la fotoreduzione del CO<sub>2</sub> viene effettuata in fase liquida, un ruolo fondamentale è svolto dall'*hole-scavenger* (HS). Quest'ultimo non è altro che un composto capace di donare elettroni alla banda di valenza del semiconduttore per ridurre il tasso di ricombinazione di e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, aumentando di conseguenza la velocità di reazione. L'HS inorganico usato per il confronto delle produttività dei diversi catalizzatori è il solfito di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), che consente di raggiungere elevatissime produttività se confrontate con la letteratura. Tuttavia, nel corso di questo lavoro una parte è stata dedicata allo studio dell'influenza di diversi *hole-scavengers* organici. Oltre all'influenza di HS alternativi sono state investigate le produttività di nuovi catalizzatori e la relativa procedura di immobilizzazione su supporti vetrosi. Innanzitutto, sono stati condotti diversi test utilizzando come catalizzatore la titania P25 (Evonik), un noto benchmark, in combinazione con vari HS organici e inorganici. L'obiettivo era quello di identificare un composto di origine rinnovabile o proveniente da rifiuti come alternativa al solfito di sodio. I risultati ottenuti hanno mostrato che la

scelta dell'HS non è semplice e hanno sottolineato la difficoltà di trovare alternative rinnovabili al solfito di sodio attualmente in uso (Fig. 2). Le prove sono state eseguite a pH 14 per massimizzare la solubilità del CO<sub>2</sub> e la selettività dell'acido formico, ottenuto come unico prodotto. La concentrazione di catalizzatore utilizzata è stata pari a 0,031 g/L mentre le moli di HS utilizzate sono rimaste costanti. Tra le alternative testate, l'ammoniaca non ha mostrato alcuna attività, probabilmente a causa della combinazione dell'ammoniaca con il radicale ossidrilico generato dalla luce UV anziché con le buche fotogenerate. Le produttività dell'acido formico, quando si utilizzano gli alcoli, variano notevolmente a seconda dell'HS utilizzato. In particolare, il 2-propanolo ha mostrato notevoli produttività in HCOOH e H<sub>2</sub> rispettivamente di 2,4 mol/kg<sub>cat</sub> h e 1,5 mol/kg<sub>cat</sub> h, mostrando anche una certa selettività per l'acido acetico. Ulteriori test hanno dimostrato che la presenza di acido acetico è legata all'ossidazione dell'acetone formatosi. Come suggerito da alcuni autori, l'acetone può essere adsorbito sulla superficie del biossido di titanio e può portare alla formazione di un intermedio chetonico che subisce un processo di espulsione di un radicale metile, lasciando un acetato adsorbito che può essere ulteriormente ossidato ad acido acetico [3].

Riguardo alla sintesi e ai test di catalizzatori diversi per questa applicazione, TiO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub> puri e un composito di WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> sono stati prodotti tramite l'utilizzo di un apparato di Flame-Spray-Pyrolysis (FSP) utilizzando DMF come solvente. La produttività è stata confrontata con quella del TiO<sub>2</sub> P25 commerciale. Il WO<sub>3</sub> ha mostrato un valore di produttività molto simile a quello degli altri ossidi puri, mentre il composito WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ha mostrato una produttività 2,5 volte maggiore verso l'acido formico. L'aumento di attività del catalizzatore è dovuto alla formazione di una etero-giunzione Z-scheme in grado di ridurre la ricombinazione di carica dei singoli catalizzatori. Come ulteriore materiale sensibile nel campo visibile, il graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) è stato preparato mediante decomposizione termica utilizzando la melammina come precursore. Il g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ottenuto a 550 °C e 120 W come potenza di esfoliazione, mostra una produttività di HCOOH e H<sub>2</sub> rispettivamente di 8,2 mol/kg<sub>cat</sub> h e

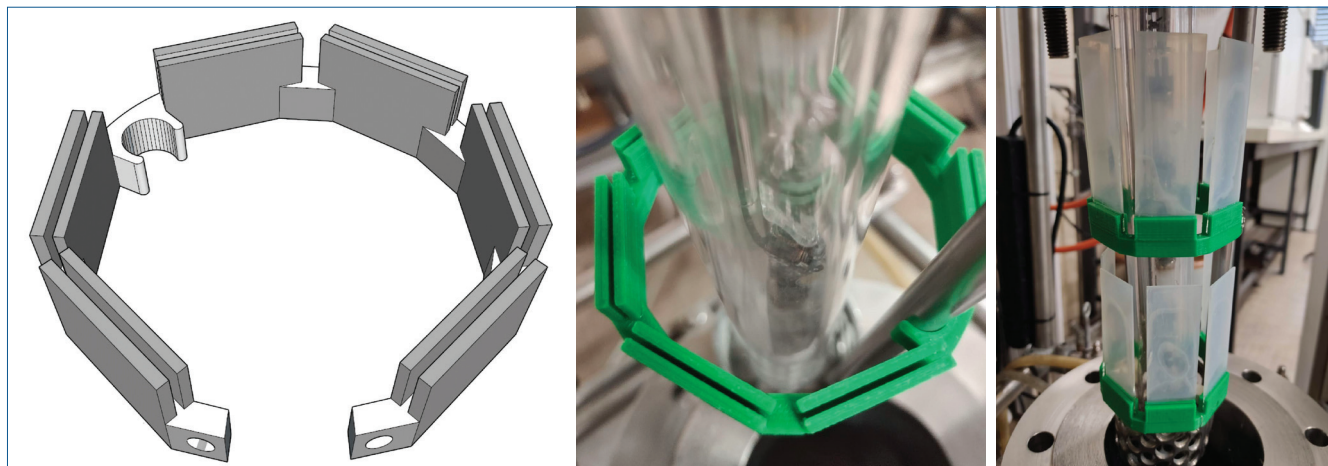


Fig. 3 - Supporto 3D per lastre: a) modello 3D; b) dettaglio della clip; c) setup completo. Riprodotto da [5] (CC BY 4.0)

3,52 mol/kg<sub>cat</sub> h, risultando più attivo del P25 nelle stesse condizioni. Dopo il trattamento di sonicazione con ultrasuoni (US) al fine di delaminarne la struttura 2D, è stato testato a diversi tempi di reazione per studiare l'effetto della concentrazione di HS sui prodotti. Il test ha confermato che la produttività dell'acido formico ha iniziato a diminuire quando la conversione dell'HS ha iniziato ad avvicinarsi al 100% ed è iniziato il foto-reforming dell'acido formico prodotto, con conseguente aumento della produzione di H<sub>2</sub>. Il g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> è stato poi utilizzato per sintetizzare diversi catalizzatori secondo un concetto Z-scheme mediante accoppiamento con triossido di tungsteno. I catalizzatori composti sintetizzati non hanno mostrato chiari vantaggi rispetto al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> esfoliato. Confrontando l'energia totale immagazzinata nei prodotti ottenuti con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o con diversi composti, è possibile notare che il g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> esfoliato con US a 120 W ha mostrato prestazioni migliori rispetto a tutti i composti.

Infine, una serie di catalizzatori sintetizzati all'Università Ca' Foscari Venezia, tra i quali titanato di bario e ossido di zinco, eventualmente addizionati con nanoparticelle (NPs) di CuO, sono stati testati ad alta pressione. La deposizione di NPs di CuO non ha mostrato effetti positivi sulla produttività dell'acido formico, con il BaTiO<sub>3</sub> che, con una produttività di 36,87 mol/kg<sub>cat</sub> h ha mostrato le migliori prestazioni.

L'utilizzo di un catalizzatore in polvere disperso in soluzione rappresenta uno degli ostacoli principali al funzionamento in continuo dell'impianto o per

il passaggio alla fase gas. Sebbene la tecnologia di foto-riduzione non abbia ancora un elevato livello di maturità, lo sviluppo di un metodo di deposizione economico, semplice e scalabile, come il dip-coating, rappresenta il primo passo verso il funzionamento in continuo e l'implementazione industriale e risulta di grande interesse applicativo. Delle lastre per microscopio in vetro sono state utilizzate come supporto per depositare biossido di titanio in polvere (P25). Le strutture di supporto delle lastre sono state appositamente progettate tramite software di design 3D e successivamente realizzate in diversi materiali (PET, ABS, PP, acciaio) attraverso l'uso della tecnologia di stampa 3D. In Fig. 3 è possibile osservare: a) il modello finale, b) dettaglio della clip di aggancio della struttura di supporto intorno alla camicia in quarzo e c) supporto montato con 12 vetrini alloggiati davanti ai bulbi della lampada UV. Il biossido di titanio (P25) depositato su lastre è stato modificato tramite deposizione di Ag (0,01 M AgNO<sub>3</sub>) ed è stato testato per la fotoreduzione di CO<sub>2</sub>. La produttività a 24 h dell'acido formico ottenuta con il catalizzatore depositato Ag/P25 è risultata circa tre volte quella ottenuta con P25 disperso, con una produttività di acido formico pari a ca. 20 mol/kg<sub>cat</sub> h e 6 mol/kg<sub>cat</sub> h, rispettivamente. Il catalizzatore depositato ha mostrato anche una produttività di idrogeno pari a un sesto di quella registrata con il P25 disperso. Nonostante ciò risulta importante sottolineare come il catalizzatore depositato eviti il problema della separazione della polvere di ca-



talizzatore dalla miscela liquida e rappresenta un punto di partenza per l'operazione in continuo [5].

### Ringraziamenti

Ringrazio vivamente la Divisione di Chimica Industriale per aver premiato il mio lavoro di tesi. I lavori in oggetto sono stati svolti presso l'Università degli Studi di Milano, nel gruppo della Prof.ssa Ilenia Rossetti, che ringrazio sentitamente. Ringrazio inoltre il prof. Federico Galli per la parte di lavoro che ho avuto modo di svolgere in Canada presso l'Università di Shèrbrooke (QC).

Gli autori sono grati per il contributo finanziario di Fondazione Cariplo attraverso il finanziamento 2021-0855 - "SCORE - Solar Energy for Circular CO<sub>2</sub> Photoconversion and Chemicals Regeneration", finanziato nell'ambito del bando Circular Economy 2021 ed inoltre il MUR per il finanziamento del progetto "P20227LB45 - SCORE2 - Solar-driven CONveRision of CO<sub>2</sub> with HP-HT photorEactor" nell'ambito del PIANO NAZIONALE DI RIPRESA E RESILIENZA (PNRR) Missione 4 "Istruzione e Ricerca" - Componente C2 Investimento 1.1, "Fondo per il programma nazionale di ricerca e per i progetti di rilevante interesse nazionale (PRIN)".

### BIBLIOGRAFIA

- [1] A.H. Tullio, *C&EN Glob. Enterp.*, 2019, **97**, 26.
- [2] K. Li *et al*, *Catal. Today*, 2014, **224**, 3.
- [3] M.A. Henderson, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 12062.
- [4] M. Tommasi *et al*, *DGMK Tagungsbericht*, 2022, **3**, 134.
- [5] M. Tommasi *et al.*, *Energies*, 2023, **16**, 4990.

#### A Novel approach to CO<sub>2</sub> photoreduction

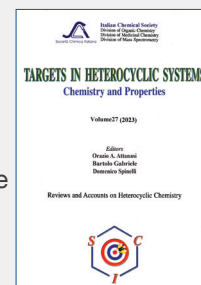
The activity related to the "Best MSc Thesis 2023" award sponsored by the Italian Division of Industrial Chemistry involved the use of an innovative photo-reactor for CO<sub>2</sub> reduction operating at high pressure. The work involved the study of alternative and renewable hole scavengers, the testing of new catalysts, and the development of catalysts supported through the help of 3D printing.

### LIBRI E RIVISTE SCI

#### Targets in Heterocyclic Systems Vol. 27

È disponibile il 27° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele e Domenico Spinelli

[https://www.soc.chim.it/it/libri\\_collane/th/s/vol\\_27\\_2023](https://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_27_2023)



Sono disponibili anche i volumi 1-26 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI ([www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo](http://www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo)), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
  
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

**Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a [segreteria@soc.chim.it](mailto:segreteria@soc.chim.it)**