



Gabriella Garbarino

DICCA Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale
Università degli Studi di Genova
gabriella.garbarino@unige.it

LA CATALISI ETEROGENEA VERSO IL 2030

La catalisi eterogenea in fase gas gioca un ruolo cruciale nella conversione di sostanze rinnovabili e/o di scarto a combustibili o intermedi chimici di largo interesse industriale. Considerando lo scenario presente, uno dei temi di maggiore rilevanza è certamente quello del possibile utilizzo di CO₂, vista l'ampia gamma di composti producibili e il potenziale impatto di queste nuove tecnologie.

Il dinamismo della ricerca scientifica nell'ambito della catalisi è uno degli aspetti più intriganti. Negli anni, la comprensione approfondita dei fenomeni, dei meccanismi di reazione e il design di catalizzatori nanostrutturati o *single atom catalysts* [1], hanno portato allo sviluppo di nuovi sistemi catalitici e alla formulazione di materiali caratterizzati da una sempre più elevata complessità. Tra le recenti applicazioni della catalisi eterogenea, si può annoverare lo sviluppo di catalizzatori che simulano efficacemente il "meccanismo di azione" enzimatico [2]. Alla luce di queste considerazioni, se guardiamo al XX secolo, la ricerca si era principalmente interessata alla conversione di intermedi chimici derivanti da risorse fossili: si pensi alla produzione di idrogeno, metanolo, ammoniaca e processi della petrolchimica, guidando lo sviluppo di una serie di tecnologie industriali per la produzione di *commodities*, *pseudo-commodities* e prodotti della chimica fine. Attualmente, considerando che circa il 90% dei processi industriali coinvolge l'impiego di un catalizzatore, il segmento industriale della produzione di catalizzatori ha un valore complessivo di mercato che si attesta all'intorno dei 35,5 miliardi USD (dato 2020) con una previsione di crescita di circa il 5%, valutato come CAGR, entro il 2030, arrivando ad un valore di mercato previsto di 57,5 miliardi USD [3]. Oggi, nell'ambito dello sviluppo della cosiddetta chimica industriale verde, la catalisi gioca un ruolo fondamentale nella conversione di sostanze di scarto derivanti dall'industria o nel possibile utilizzo di risorse rinnovabili da inserirsi nella filiera produttiva industriale.

Queste tematiche sono state portate all'attenzione del pubblico e della comunità scientifica mediante l'agenda 2030 [4] per lo sviluppo sostenibile e includono sfide anche per il settore della catalisi: in particolare gli obiettivi 6, 7, 9, 13 saranno un riferimento per i prossimi anni.

Il binomio risorse rinnovabili e catalisi è sempre stato oggetto della mia attività di ricerca rivolta allo sviluppo di nuovi catalizzatori eterogenei, a base di metalli di transizione non nobili, per processi gas/solido, al fine di affrontare, talvolta anticipando, le sfide sopra menzionate.

Più specificamente, negli anni, sono stati progettati e sviluppati catalizzatori e processi catalitici mirati:

- i) alla produzione di idrogeno tramite processo di steam reforming di (bio)etanolo;
- ii) all'abbattimento di "catrami", noti come tars, grazie ad un'unità catalitica di purificazione operante ad alta temperatura per incrementare la qualità del syngas prodotto;
- iii) all'impiego di bioetanolo come materia prima per la produzione di etilene, acetaldeide, acetone e idrocarburi;
- iv) cattura e utilizzo della CO₂ per la produzione di metano e altri composti chimici (ossigenati e non) di interesse industriale, come combustibili, solventi, intermedi e "octane boosters".

Tutte le tematiche descritte possono essere inquadrare negli obiettivi di sostenibilità prima citati. Inoltre, ho sempre cercato di sviluppare materiali catalitici a base di elementi il cui approvvigionamento

A Gabriella Garbarino è stato assegnato il Premio "Robert K. Grasselli" 2021 dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi della SCI.

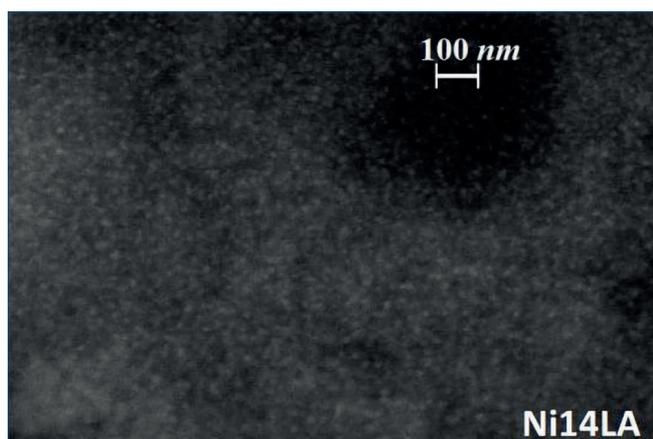


Fig. 3 - Micrografia del catalizzatore Ni-La/Al₂O₃ prima del test catalitico nell'idrogenazione della CO₂ [10]

- lo studio dei meccanismi reazione e disattivazione;
- lo sviluppo di materiali “dual function” che consentano l'adsorbimento e la successiva idrogenazione nei sistemi DAC.

In questo campo, lo sviluppo di catalizzatori Ni/Al₂O₃ con formulazioni modificate mediante l'aggiunta di promotori, quali lantanio [10, 11], manganese [12], vanadio [13], calcio [13] e silicio [11], ha consentito di incrementare le prestazioni catalitiche a bassa temperatura e ridurre la selettività a CO.

Considerando l'addizione di lantanio a sistemi “classici” Ni/Al₂O₃ è possibile ottenere un incremento delle prestazioni a bassa temperatura in funzione del carico di promotore e di ridurre la selettività a CO nell'intervallo di temperature 250-350 °C, di interesse industriale. Inoltre, l'addizione di lantanio non impedisce l'interazione del nichel con il supporto ma, a carichi intermedi, produce una sua distribuzione omogenea e l'ottenimento di nanoparticelle di Ni con dimensioni di 6-7 nm [9]; questo produce da un lato un *doping* con cationi basici che consentono di agire come riserve di reagenti durante la reazione e dall'altro un catalizzatore con un accurato design delle dimensioni delle particelle. Questo secondo aspetto è di fondamentale importanza poiché particelle con dimensioni maggiori favoriscono la produzione di maggiori quantità di CO e la deposizione di carbonio incapsulante [14]. Per il sistema promosso con lantanio, le migliori prestazioni catalitiche hanno consentito di raggiungere rese a metano ragguardevoli (i.e., 90% a 350 °C) e ulteriori migliorie sono attuabili mediante la formulazione di catalizzatori includenti il silicio nel supporto di partenza, che consente di inibire eventuali reazioni tra il lantanio ed il supporto con produzione di fasi perovskitiche [10]. Nel “viaggio” verso il 2030, la catalisi eterogenea

continuerà ad affrontare sfide tecnologiche importanti mediante lo sviluppo di catalizzatori e processi che contribuiranno al raggiungimento degli obiettivi indicati dall'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile, in particolare per la conversione di sostanze rinnovabili e/o di scarto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Li, M. Flytzani Stephanopoulos, Y. Xia, *Chem. Rev.*, 2020, **120**(21), 11699.
- [2] B.-H. Lee, S. Park *et al.*, *Nature Materials*, 2019, **18**, 620.
- [3] <https://www.alliedmarketresearch.com/catalysts-market> (accessed 14th December 2021).
- [4] <https://sdgs.un.org/goals> (accessed 14th december 2021).
- [5] <https://i2.wp.com/www.euchems.eu/wp-content/uploads/2021/11/Endangered-ElementsCarbon-Updated.png?ssl=1> (accessed 15th December 2021).
- [6] International Energy Agency, Putting CO₂ to Use. Energy Rep. 2019.
- [7] T. Tabanelli, D. Bonincontro *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Ch. 7, 2019, **178**, 125.
- [8] <https://www.carbonrecycling.is/> (accessed 15th December 2021).
- [9] K. Yaccato, R. Carhart *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, **296**, 30.
- [10] G. Garbarino, C. Wang *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, **248**, 286.
- [11] P. Riani, I. Valsamakis *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, **284**, 119697.
- [12] W.L. Vrijburg, G. Garbarino *et al.*, *J. Catalysis*, 2020, **382**, 358.
- [13] G. Garbarino, P. Kowalik *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Research*, 2021, **60**(18), 65
- [14] G. Garbarino, P. Riani *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 11557.

Heterogeneous Catalysis: Road to 2030

Gas-phase heterogeneous catalysis plays a crucial role in the development of processes in the hard topic of the conversion of renewables and wastes to fuels and chemical intermediates. In this scenario, CO₂ utilization can be certainly considered as one of the “hottest” topics for the variety of producible compounds and in the challenges to develop and formulate new catalysts.