



Silvia Bordiga
Dipartimento di Chimica, NIS Centro Interdipartimentale
e di Riferimento INSTM
Università di Torino
silvia.bordiga@unito.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.5.56>

IL METANOLO: UN VETTORE ENERGETICO SU CUI PUNTARE IN QUESTA FASE DI TRANSIZIONE?

Il metanolo è da molti considerato una molecola strategica per stoccare in maniera indiretta energia rinnovabile in energia chimica. Infatti, se il metanolo fosse prodotto dall'idrogenazione della CO₂ tramite l'uso di idrogeno verde, si avrebbe un apporto al contenimento delle emissioni di CO₂, derivanti dalla combustione di risorse fossili. Inoltre, il metanolo potrebbe essere il target di elezione per una reazione di ossidazione parziale di bio-metano proveniente da fonti disperse (non da un giacimento di gas naturale), riducendo l'impatto delle reazioni di "steam reforming" e "water gas shift".

Grazie al lavoro dell'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) [1], dagli anni Novanta disponiamo di rapporti periodici che ci forniscono l'analisi di moltissimi dati ambientali raccolti, permettendoci di avere una visione globale sui cambiamenti climatici in atto. Dal sesto ed ultimo rapporto dell'IPCC [2], è chiaro che il contenimento dell'aumento di temperatura al di sotto dei 2 °C entro il 2100, richiede azioni profonde sulla riduzione delle emissioni di gas serra e, in particolare, della CO₂. I timori per gli effetti del cambiamento climatico stanno accelerando le azioni volte alla riduzione delle emissioni di CO₂ mediante la sostituzione delle fonti fossili, rivolgendosi a vettori energetici più compatibili con l'uso di fonti energetiche rinnovabili. In questo contesto, il trasporto elettrico e l'idrogeno sembrano essere i vettori di elezione, anche se nascondono non poche limitazioni e controindicazioni, sollecitando lo sviluppo di soluzioni, se non alternative, per lo meno complementari [3-5]. Per quanto riguarda l'idrogeno, l'elevato contenuto energetico per unità di peso, deve fare i conti con la sua bassissima densità, che impone l'impiego di altissime pressioni, per poter raggiungere una densità energetica volumetrica di interesse per

le applicazioni su larga scala. A titolo di esempio, consideriamo che ottenere la stessa densità energetica volumetrica del metano a 10 °C e 70 bar richiede per l'idrogeno una pressione di 320 bar a parità di temperatura. A parte le difficoltà derivanti dalla bassissima densità dell'idrogeno, bisogna anche considerare la sua alta permeabilità in molti materiali, che ne limita considerevolmente l'impiego nelle normali reti di distribuzione, richiedendo forti investimenti per l'uso di materiali totalmente inerti ed impermeabili. Queste considerazioni, che riguardano gli aspetti di trasporto e stoccaggio, si sommano a difficoltà e costi con cui l'idrogeno è prodotto da fonti rinnovabili tramite l'elettrolisi dell'acqua (processo che richiede moltissima energia ed è giustificabile solo se l'energia elettrica impiegata non può essere usata o immagazzinata diversamente). Nel caso in cui si consideri sostenibile la produzione di idrogeno tramite l'elettrolisi, è opinione di molti ricercatori che al posto di usare l'idrogeno come carrier energetico, sia preferibile scegliere dei vettori energetici liquidi (idrocarburi) in modo da assicurare una densità energetica volumetrica maggiore. Se in questo modo si potesse considerare l'uso di CO₂, come fonte di carbonio,

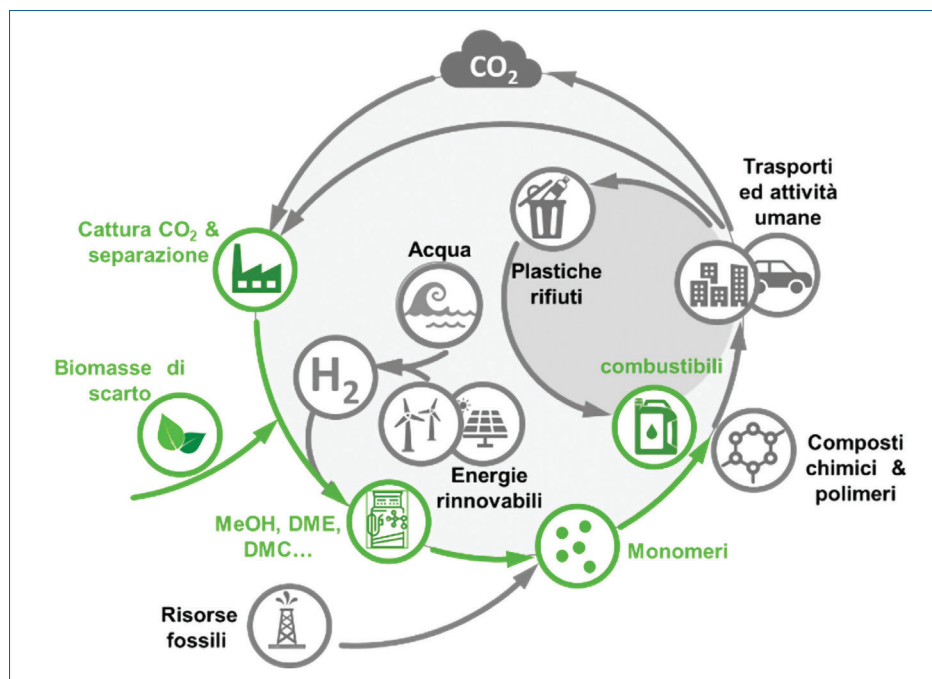


Fig. 1 - Il ciclo del carbonio antropogenico. In verde sono evidenziate le parti che interessano la sintesi e l'uso del metanolo, visto come un vettore energetico

si chiuderebbe il ciclo in pareggio, nel momento in cui l'idrocarburo prodotto venisse sottoposto a combustione [4, 5].

La Fig. 1 rappresenta un ciclo del carbonio integrato in cui in verde sono state evidenziate le parti che interessano più specificatamente la molecola del metanolo. Il metanolo diverrebbe così una molecola “snodo”, sia per l'approvvigionamento di energia sia come punto di partenza per la sintesi di un'ampissima varietà di molecole organiche. Il metanolo è stato proposto come vettore energetico di elezione dal premio Nobel per la Chimica Olah circa vent'anni fa, prima in un articolo e poi in un intero libro [6, 7]. Secondo Olah, il metanolo è un vettore di energia liquida facile da maneggiare, trasportare e stoccare. In particolare, il settore dei trasporti potrebbe usare il metanolo senza quasi cambiare nulla nelle infrastrutture. Grazie al suo alto numero di ottani, il metanolo è un ottimo sostituto della benzina per i motori a combustione interna (ICE), può essere utilizzato nelle celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC), o per alimentare turbine a gas. Per semplice disidratazione, dal metanolo si ottiene il dimetil etere (DME), che è un eccellente sostituto del carburante diesel e può essere usato come gas per uso domestico,

sostituendo il gas di petrolio liquefatto (GPL) ed il gas naturale liquefatto (GNL). Infine, oltre che essere usato come carburante, il metanolo è anche un conveniente punto di partenza per produrre olefine leggere (etilene, propilene) e praticamente qualsiasi idrocarburo di sintesi. Il metanolo può essere prodotto, oltre che da fonti fossili tramite l'uso del gas di sintesi, da biomasse, tramite dei processi fermentativi oppure, ancora, dalla CO₂, che così verrebbe consumata e aiuterebbe a chiudere il ciclo del carbonio “in pareggio”. Seppur concettualmente semplice, questo approccio risulta molto complesso, considerando

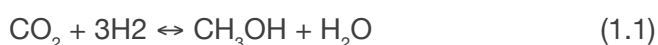
che la CO₂ deve essere anzitutto raccolta e resa disponibile ad alta concentrazione e purezza.

Alcune tecnologie per la cattura di CO₂, sia post che pre-combustione, sono disponibili già da molto tempo, ma una loro applicazione su vasta scala è limitata a causa dei costi elevati, sia di investimento che di mantenimento e di consumo energetico. Fino ad ora le stazioni operative o in fase di installazione fanno riferimento a fonti di emissione particolarmente ingenti, come le centrali termiche a carbone e a gas e ai processi industriali dove la decarbonizzazione è difficile da implementare, come in acciaierie, cementifici etc. [8] In tutti i casi, una volta catturata, la CO₂ dovrebbe essere trasportata dalla sede di raccolta a quella di utilizzo, con un ulteriore dispendio di energia.

Più interessante sembra essere l'uso della CO₂ presente nell'aria, perché in questo caso, l'atmosfera sarebbe il mezzo deputato al trasporto della CO₂ dal luogo in cui è emessa a quello in cui sarà catturata ed usata. Il rovescio della medaglia consiste nel fatto che la quantità di CO₂ nell'aria è circa 350 volte più bassa di quanto sia al camino di una centrale termica a carbone (centinaia di ppm contro 10-15%). Inoltre, va considerata la presenza di altre molecole che possono competere con CO₂

per i siti di adsorbimento e che potrebbero essere in una percentuale molto maggiore (l'acqua, per esempio, che in genere è presente nell'aria dall'1 al 6%), rendendo più difficile lo sviluppo di materiali per la cattura della CO₂, che siano selettivi ed a basso impatto ambientale. Al momento l'attività di ricerca è molto attiva [9, 10], ma non è disponibile nessun prodotto commerciale. Una volta catturata la CO₂, la si deve combinare con idrogeno ottenuto dall'acqua. La reazione, nota dagli anni 1920-1930, quando si produceva metanolo da CO₂ e H₂, ottenuti come sottoprodotti da processi fermentativi, può essere condotta ricorrendo al catalizzatore costituito da Cu su ZnO su Al₂O₃, comunemente usato per la sintesi di metanolo dal gas di sintesi (CO ed H₂ in rapporto 1:3). Il primo processo commerciale che trasforma la CO₂ in metanolo è stato sviluppato in Islanda, sfruttando per la produzione di idrogeno l'abbondante energia geotermica e idroelettrica [11]. Per una più ampia diffusione di questa tecnologia, serve un sistema che possa mettere a disposizione la CO₂, accompagnato da una buona disponibilità di idrogeno prodotto da foto- o elettrolisi [12, 13].

L'idrogenazione catalitica dell'anidride carbonica a metanolo è descritta da tre possibili reazioni in fase gassosa (1.1), (1.2), (1.3):



$$\Delta H_0 = -48,97 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_0 = +41,16 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_0 = -90,14 \text{ kJ/mol}$$

La prima reazione consiste nell'idrogenazione della CO₂ a metanolo (esotermica, favorita termodinamicamente a bassa temperatura); la seconda è la reazione di "reverse water-gas shift" (RWGS), (endotermica e favorita, dunque, ad alta temperatura), mentre l'ultima è la reazione di idrogenazione del CO a metanolo (esotermica). Questo processo viene normalmente condotto ad alta pressione (tra 50 e 100 bar) e a temperature tra 220 e 280 °C. Per inibire la reazione di RWGS, si cercano catalizzatori sempre più attivi in modo da poter lavorare a più basse temperature [14, 15]. Al fine di riuscire ad

umentare la conversione della CO₂ a metanolo, una strategia messa in atto in molti studi piuttosto recenti, è quella di combinare la reazione di sintesi di metanolo con la reazione di conversione del metanolo ad altri idrocarburi a più alto valore aggiunto, come, per esempio, il propilene [16]. Se per la sintesi del metanolo servono catalizzatori a base di leghe metalliche o di ossidi misti, la conversione del metanolo in propilene richiede un catalizzatore a base di zeoliti acide a pori piccoli (come, per esempio, le zeoliti tipo SAPO-34 o similari) ed una temperatura superiore a 350 °C, mentre la pressione è in genere quella atmosferica [17, 18]. Per ridurre la temperatura di esercizio della reazione, si sta cercando di sviluppare zeoliti caratterizzate da centri acidi più forti di quelli conferiti dalla presenza del silicio all'interno del reticolo delle zeoliti SAPO, per esempio introducendo eteroatomi come il Mg o il Co [19, 20].

La diversa natura chimica dei catalizzatori e le diverse condizioni di T e P ottimali per le due reazioni, implicano che la combinazione delle due reazioni sia tutt'altro che semplice e debbano essere trovate condizioni di esercizio che consentano una mediazione tra le esigenze dei due processi. Per questa ragione sono attualmente in corso molti studi che verificano le prestazioni di molteplici combinazioni di catalizzatori, sia per la sintesi del metanolo che per la sua conversione.

Fortunatamente si è verificato che non è necessario avere un unico catalizzatore che presenti entrambe le funzionalità; è, infatti, sufficiente avere i due catalizzatori intimamente mescolati, in modo che lavorino in sinergia. Naturalmente, una volta che i catalizzatori sono stati testati come tali, è necessario un ulteriore passaggio, sottoponendo le fasi attive dei catalizzatori a un processo di formatura, a dare un catalizzatore tecnico pronto all'uso industriale. Anche questo passaggio è molto delicato e richiede un attento lavoro di ottimizzazione [21].

Nella Fig. 2 è illustrato quanto ottenuto preparando un estruso a base di Zeolite SAPO-34, una lega ZnPd supportata su ZrO₂.

Grazie all'uso combinato di varie tecniche spettroscopiche è stato possibile seguire l'evoluzione delle specie di superficie nel catalizzatore tecnico. Lo studio ha evidenziato che il processo di forma-

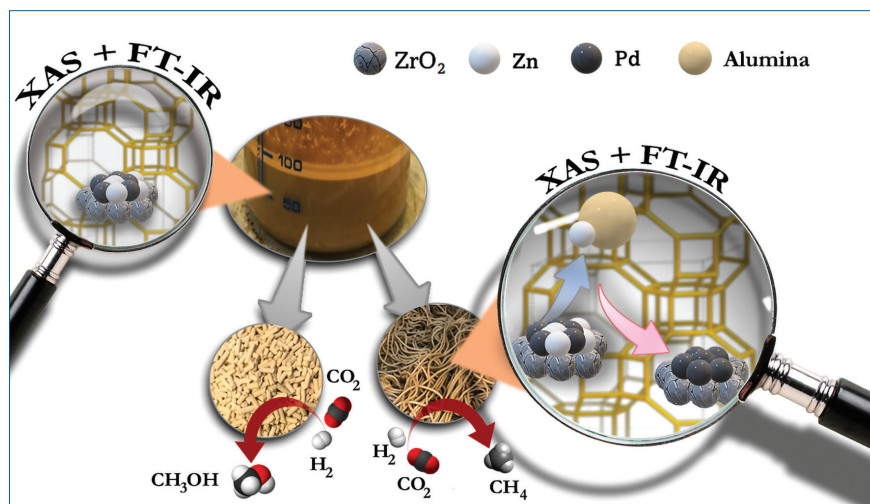


Fig. 2 - Una rappresentazione idealizzata del catalizzatore bi-funzionale PdZn/ZrO₂ e SAPO-34 [21]

tura (estrusione o pellettizzazione) causa un'irreversibile migrazione delle specie Zn dalla lega al supporto, con un conseguente peggioramento delle prestazioni catalitiche [21]. A fronte di queste osservazioni, sono stati condotti studi specifici per monitorare la volatilità dello zinco, sia nel caso fosse presente in leghe tipo ZnPd che in ossidi misti come ZnZrO_x. Per ovviare a questo inconveniente, sono in fase di studio altri sistemi bicomponente che escludono la specie zinco. Naturalmente ciascuno di questi è poi considerato in combinazione con diverse zeoliti acide, al fine di individuare la migliore combinazione delle due fasi.

Infine, il metanolo potrebbe essere il target di elezione per una reazione di ossidazione parziale di bio-metano proveniente da fonti disperse (non da un giacimento di gas naturale). Per procedere in questa direzione, si deve sviluppare un processo che non richieda altissime pressioni e temperature, ora necessarie nel passaggio iniziale per ottenere il gas di sintesi (CO e H₂) con la reazione di "steam reforming".

In questo caso la difficoltà risiede nel fatto che la reazione di conversione diretta del metano a metanolo ad opera di ossigeno molecolare, è una reazione esotermica (spontanea) ma con una barriera di

attivazione piuttosto alta poiché il legame C-H è molto stabile (438,8 kJ/mol). Il fatto poi che il metanolo sia molto più reattivo verso l'ossigeno che il metano, rende molto probabile la sua ulteriore conversione in CO e CO₂ [22-24].

Al momento, la reazione condotta con catalizzatori di sintesi ha dato risultati significativamente inferiori a quanto si osserva nel caso dei sistemi enzimatici, che però, purtroppo, sono estremamente fragili e quindi non implementabili in un sistema di produzione industriale [25, 26]. Sia gli enzimi mono-ossigenasi solubili che quelli di membrana sono oggetto di studio già da molti anni, ma, al momento, non è ancora stata svelata completamente, né per gli uni né per gli altri, la struttura del centro cataliticamente attivo ed il loro meccanismo di reazione. Nel caso dell'enzima

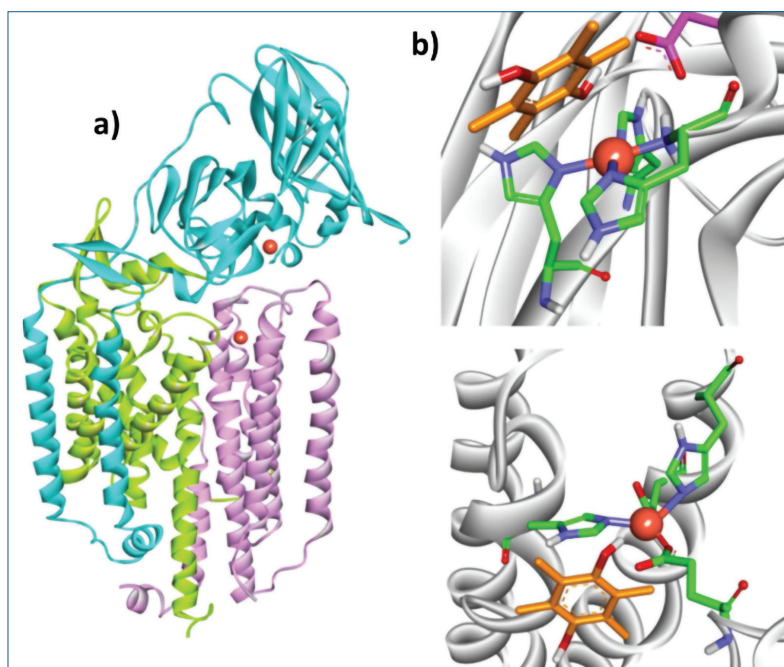


Fig. 3 - a) Schema dell'enzima Methylocystis, pMMO (Protein Data Bank (PDB) code 4PI2), le tre sub-unità PmoA, PmoB e PmoC sono evidenziate rispettivamente in verde, ciano e rosa; b) ottimizzazione QM/MM-MD del legame del durochinolo nel sito CuB (sopra) e nel sito CuC (sotto). La proteina è illustrata in grigio chiaro, mentre i residui principali sono rappresentati con le bacchette colorate (C: verde, N: blu, O: rosso; l'anello del durochinolo è in arancione) [29]

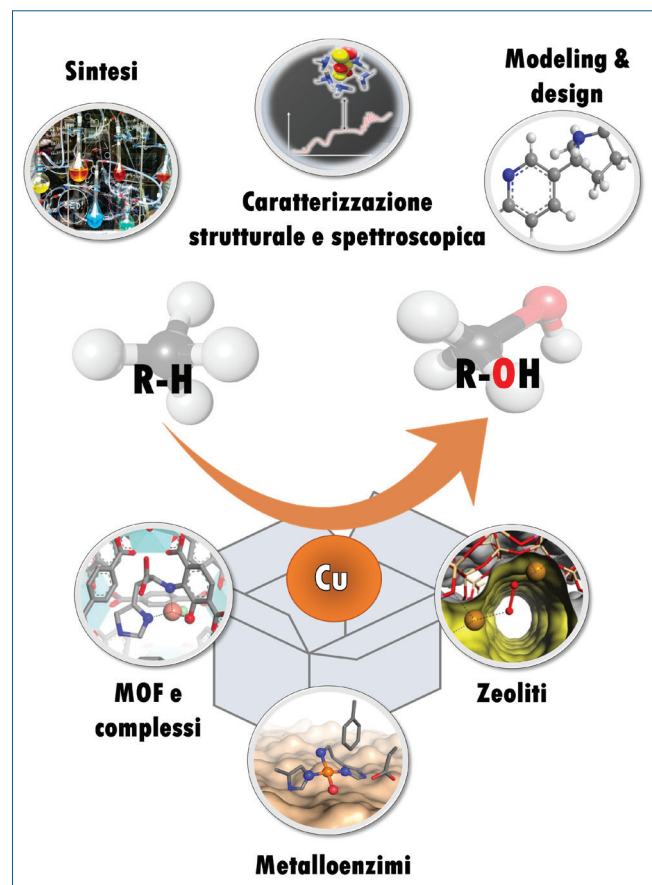


Fig. 4 - Graphical abstract del progetto ERC-synergy CUBE (<https://www.cube-synergy.eu/>)

di membrana pMMO, studi recenti hanno rivelato che ciascuna sub-unità (PmoA, PmoB, and PmoC) contiene specie rame monomeriche [27, 28]. Inoltre, si è proposto un meccanismo di attivazione di O_2 molecolare che coinvolge altri gruppi funzionali nell'intorno delle specie rame e che porta alla formazione di una molecola di H_2O_2 *in situ*, che evolve in specie radicaliche che sono attive verso la conversione di CH_4 a CH_3OH [29] (Fig. 3).

Altri studi si stanno rivolgendo alla modifica di enzimi più robusti ma non attivi verso la conversione di idrocarburi semplici in specie mono ossigenate [30]. Tra questi va citata la famiglia delle mono-ossigenasi litiche dei polisaccaridi (LPMO), enzimi noti per la loro capacità di idrolizzare la cellulosa e la chitina [31].

Contemporaneamente si stanno sviluppando moltissimi sistemi di natura sintetica: i) sia molecolari, per reazioni che si svolgono in soluzione, ii) sia ma-

teriali che lavorano in fase eterogenea con reazioni di tipo gas solido o liquido-solido, nel caso in cui il substrato sia un idrocarburo a catena più lunga. La ricerca è molto ampia, prendendo anche in considerazione l'uso di ossidanti diversi dell'ossigeno molecolare (H_2O_2 , perossidi organici, N_2O). In molti casi i catalizzatori di sintesi cercano di mimare la struttura locale dei centri enzimatici, tipicamente costituiti da 1 o 2 atomi di rame o ferro, circondati da atomi di ossigeno o azoto [23, 30-33], in altri casi prendono spunto da specie molecolari usate in altri ambiti, che hanno mostrato buone capacità redox [34] (Fig. 4).

Tra i sistemi di sintesi più studiati, ci sono certamente le zeoliti al rame o al ferro [23, 24, 26, 30, 35-38]. In questi sistemi, la strategia usata per garantire una buona selettività verso il metanolo, evitando le reazioni di sovraossidazione, è stata quella di lavorare con un sistema di "loop chimico", dove, in una prima fase, si generano le specie "oxo" attive (tramite un trattamento in ossigeno ad alta temperatura, circa 500 °C), a cui segue una fase in cui si fa reagire il substrato organico (a temperatura inferiore, circa 200 °C) dando origine a intermedi stabili (come per esempio alcossidi), che, in un ultimo passaggio, possono essere idrolizzate per dare il prodotto di interesse, per esempio il metanolo, se il substrato era il metano.

Ringraziamenti

Ringrazio il MUR (Dipartimenti di Eccellenza 2023-2027, CUP: D13C22003520001, progetto CH4.0) e la Comunità Europea (Horizon 2020, programma RIA G.A.: 837733, progetto COZMOS e ERC-Synergy, G.A.: 856446, progetto CUBE) per il supporto economico. Ringrazio tutti i colleghi, collaboratori e studenti (di ieri e di oggi) per l'entusiasmo con cui mi affiancano e sono protagonisti nella ricerca; ringrazio Elena Groppo, Pierfrancesco Ticali e Natale Porcaro per le Fig. 1, 2 e 4.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), istituito nel 1988 dalla World Meteorological Organization (WMO) e dallo United Nations Environment Programme (UNEP), è il principale organismo



- internazionale per la valutazione dei cambiamenti climatici.
- [2] <https://ipccitalia.cmcc.it/ar6-sesto-rapporto-di-valutazione/>
- [3] <https://www.aidic.it/PositionPaperMobilit%C3%A0Idrogeno.pdf>
- [4] G. Garcia-Garcia, M. Cruz Fernandez *et al.*, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 995.
- [5] <https://www.aidic.it/PositioPaperMetanolo.pdf>
- [6] G.A. Olah, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2005, **44**, 2636.
- [7] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 3rd Ed., Wiley 2018.
- [8] R.L. Siegelman, E.J. Kim, J.R. Long, *Nature Materials*, 2021, **20**, 1060.
- [9] E.S. Sanz-Perez, C.R. Murdock *et al.*, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 11840.
- [10] X. Shi, H. Xiao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 6984.
- [11] A.M. Shulenberg, F.R. Jonsson *et al.*, *Process for Producing Liquid Fuel from Carbon Dioxide and Water*, US Pat. Appl. 2007/0244208 A1, 2007.
- [12] R. Marschall, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021, **25**, 243.
- [13] J. Zhang, Q. Zhang, X. Feng *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1808167 (19 pages).
- [14] M. Bawker, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 4238.
- [15] R. Guil-López, N. Mota *et al.*, *Materials*, 2019, **12**, 3902.
- [16] <https://www.aspire2050.eu/cozmos>
- [17] P. Ticali, D. Salusso *et al.*, *Cat. Sci. Tech.*, 2021, **11**, 1249.
- [18] A. Ramirez, P. Ticali *et al.*, *JACS-Au*, 2021, **1**, 1719.
- [19] J. Xie, D.S. Firth *et al.*, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 1520.
- [20] A. Airi, A. Damin *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**, 2775.
- [21] P. Ticali, D. Salusso *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**, 5218.
- [22] R.A. Periana, D.J. Taube *et al.*, *Science*, 1993, **259**, 340.
- [23] M. Mao, L. Liu, Z. Liu, *Molecules*, 2022, **27**, 7146.
- [24] P. Del Campo, C. Martinez, A. Corma, *Chem. Soc. Rev.* 2021, **50**, 8511.
- [25] C.W. Koo, A.C. Rosenzweig, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 3424.
- [26] M.A. Newton, A.J. Knorpp *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 1449.
- [27] M.O. Ross, F. MacMillan *et al.*, *Science*, 2019, **364**, 566.
- [28] C.W. Koo, F.J. Tucci *et al.*, *Science*, 2022, **375**, 1287.
- [29] W. Peng, X. Qu *et al.*, *Nature Catalysis*, 2021, **4**, 266.
- [30] <https://www.cube-synergy.eu/>
- [31] G. Vaaje-Kolstad, B. Westereng, *et al.*, *Science*, 2010, **330**(6001), 219.
- [32] C.E. Elwell, N.L. Gagnon *et al.*, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 2059.
- [33] J. Baek, B. Rungtaweivoranit *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**(51), 18208.
- [34] B. Centrella, G. Dapiano *et al.*, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 14439.
- [35] M.H. Groothaert, P.J. Smeets *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1394.
- [36] B.E.R. Snyder, M.L. Bols *et al.*, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 2718.
- [37] M. Ravi, V.L. Sushkevich *et al.*, *Nat. Catal.*, 2019, **2**, 485.
- [38] D.K. Pappas, A. Martini *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 15270.

Methanol: an Energy Vector to Focus on in this Transitional Phase?

Methanol is considered by many to be a strategic molecule for indirectly storing renewable energy as chemical energy. In fact, if methanol was produced through the hydrogenation of CO₂ using green hydrogen, it would also contribute to the containment of CO₂ emissions resulting from the combustion of fossil resources. Moreover, methanol could be the preferred target for a partial oxidation reaction of bio-methane from dispersed sources (not from a natural gas reservoir), reducing the impact of “steam reforming” and “water gas shift” reactions.