

Ricerca di Sistema elettrico



Power to fuels: sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di
nuovi materiali (LA2.25)

D. Meloni, M.F. Sini, E. Rombi, M.G. Cutrufello



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI CAGLIARI**

Power to fuels: sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di nuovi materiali

LA2.25. Power to fuels: sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di nuovi materiali

D. Meloni, M.F. Sini, E. Rombi, M.G. Cutrufello (Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.3 - Progetto Integrato Tecnologie dell'Idrogeno

Linea di attività: 2.25

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile del Work Package: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Maria Giorgia Cutrufello, Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari [UCA-DSCG]

Mese inizio previsto: Gennaio 2023

Mese inizio effettivo: Gennaio 2023

Mese fine previsto: Dicembre 2024

Mese fine effettivo: Dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Power to fuels: sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di nuovi materiali

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti sviluppati	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	8
6	Sintesi delle attività svolte	9
7	Dettaglio delle attività svolte.....	10
7.1	Sviluppo del sistema CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ per l'idrogenazione catalitica di CO ₂ a metanolo.....	10
7.2	Sviluppo del sistema NiO-CeO ₂ per l'idrogenazione catalitica di CO ₂ a metano	13
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	15
9	Pubblicazioni scientifiche	16
10	Eventi di disseminazione	17

Indice delle figure

Figura 7.1 – Apparecchiatura assemblata in laboratorio per la produzione di quantità elevate dell'ossido misto di composizione selezionata. A: pompa peristaltica per l'alimentazione della soluzione di nitrati metallici; B: pompa peristaltica per l'alimentazione della soluzione basica; C: reattore incamiciato; D: fluido termostatico; E: elettrodo e termocoppia	11
Figura 7.2 – Profilo di riduzione a temperatura programmata per il campione $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	12
Figura 7.3 – Profili di riduzione a temperatura programmata per i campioni $x\text{-NiO-CeO}_2$	14

Indice delle tabelle

Tabella 7.1 – Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti del campione $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (rapporto molare nominale $\text{Cu/Zn/Al/Zr} = 2/1/0.9/0.1$)	12
Tabella 7.2 – Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti dei campioni NiO-CeO_2 (rapporto molare nominale $\text{Ni/Ce} = 1$ e 3)	14

1 Risultati attesi

Correlazione tra proprietà chimico-fisiche e attività catalitica.

Ottimizzazione della composizione e del metodo di sintesi dei sistemi catalitici per la produzione di metanolo o di metano.

Sintesi di almeno un sistema catalitico CuO-ZnO in quantità opportune per lo scale-up.

2 Risultati ottenuti

Messa a punto della procedura di sintesi e definizione della composizione per la preparazione di un sistema catalitico a base di CuO e ZnO per l'idrogenazione di CO₂ a metanolo, con un metodo che consente una facile scalabilità delle quantità prodotte per l'utilizzo in impianto pilota.

Messa a punto della procedura di sintesi e definizione della composizione per la preparazione di catalizzatori a base di nichel supportato per l'idrogenazione di CO₂ a metano.

Caratterizzazione chimico-fisica dei sistemi sintetizzati.

Test di catalizzatori a base di nichel supportato per l'idrogenazione di CO₂ a metano in un microimpianto catalitico da laboratorio a pressione atmosferica.

Consegna a Sotacarbo di ca. 900 g di un sistema catalitico, a base di CuO e ZnO, per l'idrogenazione di CO₂ a metanolo in impianto pilota.

Consegna a Sotacarbo di due sistemi catalitici (ca. 2.5 g ciascuno), a base di nichel supportato, per l'idrogenazione di CO₂ a metano in impianto da banco in pressione.

Studio della correlazione tra le proprietà chimico-fisiche dei sistemi sintetizzati e la loro attività catalitica.

3 Prodotti attesi

Per la LA2.25 non erano esplicitamente previsti altri prodotti oltre al Rapporto Tecnico.

4 Prodotti sviluppati

Per la LA2.25 non erano esplicitamente previsti altri prodotti oltre al Rapporto Tecnico. Come riportato nel Paragrafo 2, comunque, sono stati prodotti tre sistemi catalitici, che sono stati consegnati a Sotacarbo per i test negli impianti in pressione.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

A causa di problematiche amministrative, anche legate al ritardo nella formalizzazione del Piano Triennale, non è stato possibile acquistare con i fondi del progetto parte del materiale necessario per la sperimentazione come preventivato. Ciononostante, impiegando materiale già presente in Dipartimento e utilizzando anche altre risorse per sostenere le spese, è stato comunque possibile portare avanti la sperimentazione e raggiungere i risultati attesi.

6 Sintesi delle attività svolte

L'attività ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica di nuovi materiali per i processi di idrogenazione catalitica di CO₂ a metanolo o a metano.

Per ciascuno dei due sistemi catalitici (a base di CuO e ZnO per il metanolo e a base di nichel supportato per il metano) inizialmente è stata messa a punto la procedura di sintesi e – attraverso una fase di screening (sintesi, caratterizzazione e test catalitici preliminari) – sono state individuate le composizioni più promettenti.

Si è quindi proceduto alla sintesi di un ossido misto di Cu, Zn, Al e Zr (rapporto 2/1/0.9/0.1), ottenuto per calcinazione del corrispondente idrossido doppio a strati, e di due sistemi NiO-CeO₂ (rapporto Ni/Ce 1 e 3), preparati con il metodo soft template.

I sistemi catalitici sintetizzati sono stati caratterizzati mediante ICP-OES, fisisorbimento di N₂, XRD e TPR e sono stati consegnati a Sotacarbo in quantità sufficienti per poter essere utilizzati negli impianti P2G/L (metanolo) e XtL (metano).

7 Dettaglio delle attività svolte

L'attività di ricerca ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione di nuovi sistemi catalitici per le reazioni di idrogenazione di CO₂ a metanolo e a metano, da fornire a Sotacarbo in quantità tali da poter essere utilizzati negli impianti in pressione (P2G/L per il metanolo e XtL per il metano).

Lo sviluppo dei due sistemi catalitici, condotto in maniera analoga e parallela, è consistito in diverse fasi:

- a) messa a punto della procedura di sintesi e verifica della riproducibilità e scalabilità;
- b) sintesi e caratterizzazione preliminare di sistemi con diverse composizioni;
- c) test catalitici di screening e definizione delle composizioni dei sistemi da sintetizzare in grande quantità;
- d) sintesi delle quantità richieste per l'utilizzo negli impianti catalitici in pressione di Sotacarbo;
- e) caratterizzazione chimico-fisica mediante ICP-OES, XRD, fisisorbimento di N₂ e TPR;
- f) correlazione tra prestazioni catalitiche e caratteristiche chimico-fisiche.

7.1 Sviluppo del sistema CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ per l'idrogenazione catalitica di CO₂ a metanolo

In base ai risultati di una precedente sperimentazione (*Catalysts* **2021**, 11, 615), si è deciso di approfondire l'effetto della presenza di Zr sulle prestazioni del sistema catalitico a base di CuO, ZnO e Al₂O₃ (mantenendo il rapporto Cu/Zn/(Al+Zr) = 2/1/1).

Fase a) Il metodo di sintesi individuato consiste nella preparazione di un idrossido doppio a strati (Layered Double Hydroxide: LDH) di opportuna composizione e nella sua successiva calcinazione con formazione del corrispondente ossido misto.

Innanzitutto, è stata assemblata l'apparecchiatura (Figura 7.1) necessaria per eseguire la sintesi di una quantità di campione sensibilmente maggiore a quanto solitamente ottenuto con questo metodo sintesi ed è stata messa a punto la procedura per gestire l'alimentazione del reattore, per controllare l'agitazione, il pH e la temperatura della miscela di reazione, e per filtrare, lavare e calcinare il solido recuperato.

Successivamente sono state verificate la scalabilità e la riproducibilità della procedura di sintesi, attraverso la preparazione, nella apparecchiatura precedentemente assemblata, di diversi batch di un sistema CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ con una data composizione. Confrontando i diversi batch tra loro e con quelli ottenuti con l'apparecchiatura solitamente impiegata, le caratteristiche chimico-fisiche (composizione, struttura, tessitura) e le prestazioni catalitiche (determinate da Sotacarbo nell'impianto da banco XtL) sono risultate molto simili. Ciò ha permesso di programmare la preparazione di una elevata quantità di un sistema catalitico, da ottenere attraverso l'unione di più batch sintetizzati utilizzando l'apparecchiatura e la procedura messe a punto allo scopo.



Figura 7.1 – Apparecchiatura assemblata in laboratorio per la produzione di quantità elevate dell'ossido misto di composizione selezionata. A: pompa peristaltica per l'alimentazione della soluzione di nitrati metallici; B: pompa peristaltica per l'alimentazione della soluzione basica; C: reattore incamiciato; D: fluido termostatico; E: elettrodo e termocoppia

- Fase b) Sono stati preparati, nelle quantità solitamente ottenute, sei sistemi $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con diverse composizioni (rapporti molari $\text{Cu/Zn/Al/Zr} = 2/1/1/0$, $2/1/0.9/0.1$, $2/1/0.8/0.2$, $2/1/0.7/0.3$, $2/1/0.5/0.5$, $2/1/0.3/0.7$). I risultati dell'analisi mediante spettroscopia di emissione ottica hanno provato un ottimo accordo tra la composizione teorica e quella sperimentale. Le misure di adsorbimento fisico di azoto hanno confermato che il metodo di sintesi utilizzato permette l'ottenimento di ossidi misti con un notevole sviluppo superficiale (area superficiale specifica S_{BET} ca. $40 \text{ m}^2/\text{g}$). La diffrazione di raggi X ha rivelato la presenza di nanocristalli di CuO (dimensioni medie dei cristalliti calcolate utilizzando la formula di Scherrer: $8\text{-}12 \text{ nm}$), che dopo una fase di riduzione (analoga a quella a cui il sistema catalitico viene sottoposto nel reattore prima dell'invio dell'alimentazione) produce nanocristalli di Cu metallico di dimensioni leggermente maggiori ($10\text{-}13 \text{ nm}$).
- Fase c) I test catalitici preliminari effettuati da Sotacarbo nell'impianto da banco XtL sui sei sistemi $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ hanno mostrato un effetto benefico della presenza dello zirconio, ma solo se in quantità limitate ($\text{Al/Zr} \geq 7/3$). Sulla base dei risultati ottenuti, in previsione della produzione di un sistema catalitico nelle quantità richieste da Sotacarbo (ca. 800 g) per le prove nell'impianto pilota, è stata selezionata la composizione $\text{Cu/Zn/Al/Zr} = 2/1/0.9/0.1$.
- Fase d) Diversi batch del sistema $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con composizione $\text{Cu/Zn/Al/Zr} = 2/1/0.9/0.1$ sono stati sintetizzati nell'apparecchiatura precedentemente messa a punto e – dopo avere verificato la coincidenza delle loro caratteristiche chimico-fisiche – miscelati, ottenendo in questo modo circa 900 g di materiale che, a parte una piccola porzione utilizzata per la caratterizzazione, è stato messo a disposizione di Sotacarbo per la successiva formatura e quindi l'utilizzo nell'impianto pilota P2G/L.
- Fase e) Il sistema $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{Cu/Zn/Al/Zr} = 2/1/0.9/0.1$) finale è stato caratterizzato mediante spettroscopia ad emissione ottica (ICP-OES), adsorbimento fisico di N_2 ,

diffrazione di raggi X (XRD), analisi termogravimetrica (TGA) e riduzione a temperatura programmata (TPR). I risultati ICP-OES confermano che la composizione del materiale sintetizzato coincide con quella teorica. L'area superficiale specifica, ottenuta applicando il metodo BET ai dati di adsorbimento di N_2 è di ca. $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Nel pattern XRD i segnali più definiti sono ascrivibili alla fase CuO ; la loro sovrapposizione a segnali più larghi (dovuti alla natura amorfa o altamente dispersa degli altri ossidi) non permette un calcolo preciso delle dimensioni dei cristalliti di CuO , che comunque può essere stimata dell'ordine di grandezza dei 12 nm . La composizione, le proprietà tessiturali e le dimensioni dei cristalliti di CuO sono riportate in Tabella 7.1. I termogrammi, registrati sia in corrente di azoto che di ossigeno, hanno evidenziato una modesta perdita in peso (ca. 4 %) tra 550 e 750°C , associabile – in accordo con la letteratura – alla rimozione di specie ossicarbonato residue. Il profilo TPR (Figura 7.2) mostra la presenza di almeno tre diverse specie riducibili di ossido di rame. Le stesse tecniche chimico-fisiche sono state utilizzate per la caratterizzazione del materiale ottenuto da Sotacarbo mediante formatura della polvere dell'ossido misto.

Tabella 7.1 - Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti del campione $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (rapporto molare nominale $\text{Cu/Zn/Al/Zr} = 2/1/0.9/0.1$)

Campione	rapporto molare				S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_{CuO} (nm)
	Cu	Zn	Al	Zr			
$\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	2.01	1.00	0.92	0.10	40	0.28	12

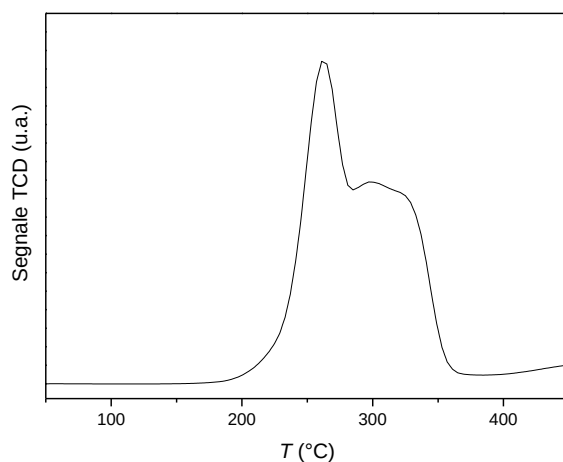


Figura 7.2 - Profilo di riduzione a temperatura programmata per il campione $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Fase f) Le prestazioni catalitiche dei materiali sintetizzati sono risultate dipendere dalle loro proprietà chimico-fisiche. In particolare, se da una parte la presenza dello zirconio garantisce un notevole sviluppo superficiale, le migliori prestazioni catalitiche sono state ottenute con un rapporto Al/Zr elevato.

7.2 Sviluppo del sistema NiO-CeO₂ per l'idrogenazione catalitica di CO₂ a metano

In base ai risultati di una precedente sperimentazione (*Catal. Today* **2018**, 299, 183), si è deciso di utilizzare l'ossido di cerio (ceria) come supporto della fase attiva nichel (ottenuta prima della reazione catalitica mediante la riduzione *in situ* dell'ossido NiO).

Fase a) Il metodo di sintesi individuato per la preparazione degli ossidi misti NiO-CeO₂ è il metodo soft template, che si è dimostrato efficace nella preparazione di ossidi binari con un elevato sviluppo superficiale e una forte interazione tra le due fasi. Esso consiste nella coprecipitazione dei precursori dei due ossidi in presenza di un agente templante; la successiva fase di calcinazione permette la rimozione del templante e la trasformazione dei precursori in ossidi.

La riproducibilità del metodo di sintesi è stata verificata mediante il confronto, sia in termini di caratteristiche chimico-fisiche (composizione, struttura, tessitura) che di prestazioni catalitiche (determinate in un microimpianto da laboratorio a pressione atmosferica) di diversi batch con la stessa composizione.

Fase b) Sono stati preparati, utilizzando il metodo soft template, cinque sistemi NiO-CeO₂ con diverse composizioni (rapporto molare Ni/Ce = 0.5-4). I risultati dell'analisi effettuata mediante spettroscopia di emissione ottica hanno provato un ottimo accordo tra la composizione teorica e quella sperimentale. Le misure di adsorbimento fisico di azoto hanno confermato che il metodo di sintesi utilizzato permette l'ottenimento di ossidi misti con un elevato sviluppo superficiale (area superficiale specifica $S_{\text{BET}} > 175 \text{ m}^2/\text{g}$). La diffrazione di raggi X ha rivelato la presenza di cristalli molto piccoli (4-10 nm) di entrambe le fasi (CeO₂ e NiO). I nanocristalli di NiO, dopo una fase di riduzione analoga a quella a cui il sistema catalitico viene sottoposto nel reattore prima dell'invio dell'alimentazione, danno origine a nanocristalli di Ni con dimensioni dell'ordine di grandezza di 10-12 nm.

Fase c) I test catalitici preliminari sono stati effettuati in un microimpianto catalitico da laboratorio a pressione atmosferica, utilizzando un microreattore tubolare a letto fisso in quarzo. Alla temperatura di reazione $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ e alla velocità spaziale $SV = 72 \text{ 000 Ncm}^3/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ h})$, le prestazioni catalitiche sono risultate molto promettenti (conversione di CO₂ > 70%, selettività a metano > 99%). Nelle condizioni sperimentali utilizzate, l'aumento di conversione di CO₂ con il contenuto di nichel risulta marcato solo per rapporti Ni/Ce ≤ 1 . Quando il rapporto Ni/Ce cresce da 1 a 3, le differenze nelle prestazioni catalitiche sono meno significative, ma possono essere evidenziate a temperature più basse o velocità spaziali più elevate. Considerando quanto osservato a pressione atmosferica, è prevedibile che conducendo la reazione catalitica in pressione si ottengano prestazioni ancora migliori e sia possibile modificare l'effetto degli altri parametri sperimentali (T e SV). Si è dunque deciso di produrre due sistemi catalitici NiO-CeO₂ (Ni/Ce = 1 e 3) nelle quantità richieste da Sotacarbo (ca. 2 g ciascuno) per le prove nell'impianto da banco in pressione.

Fase d) Per ciascuna composizione (Ni/Ce = 1 o 3), sono stati sintetizzati due batch che – dopo avere verificato la coincidenza delle loro caratteristiche chimico-fisiche – sono stati miscelati. In questo modo si è ottenuto circa 2.5 g di ciascun materiale che, a parte una piccola porzione utilizzata per la caratterizzazione, è stato messo a disposizione di Sotacarbo per i test catalitici nell'impianto da banco in pressione XtL.

Fase e) I due campioni NiO-CeO₂ sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ad emissione ottica (ICP-OES), adsorbimento fisico di N₂, diffrazione di raggi X (XRD) e

riduzione a temperatura programmata (TPR). I risultati ICP-OES confermano che le composizioni dei materiali sintetizzati coincidono con quelle teoriche. Per entrambi i sistemi, i valori di area superficiale specifica, ottenuti applicando il metodo BET ai dati di adsorbimento di N_2 , risultano nell'intervallo 180-190 g/m^2 . Nei pattern XRD sono presenti i segnali delle fasi CeO_2 e NiO , dalla larghezza dei quali è possibile calcolare (mediante la formula di Scherrer) le dimensioni dei cristalliti, che risultano comprese nell'intervallo 4-10 nm. La composizione, le proprietà tessiturali e le dimensioni dei cristalliti sono riportate in Tabella 7.2. La presenza di diversi contributi nei profili TPR (Figura 7.3) è correlabile con la notevole interazione tra i due ossidi.

Tabella 7.2 - Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti dei campioni $NiO-CeO_2$ (rapporto molare nominale $Ni/Ce = 1$ e 3)

Campioni	Ni/Ce (mol/mol)	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_{NiO} (nm)	D_{CeO_2} (nm)
1.0_ $NiO-CeO_2$	0.99	180	0.32	8	4
3.0_ $NiO-CeO_2$	2.95	187	0.39	8	4

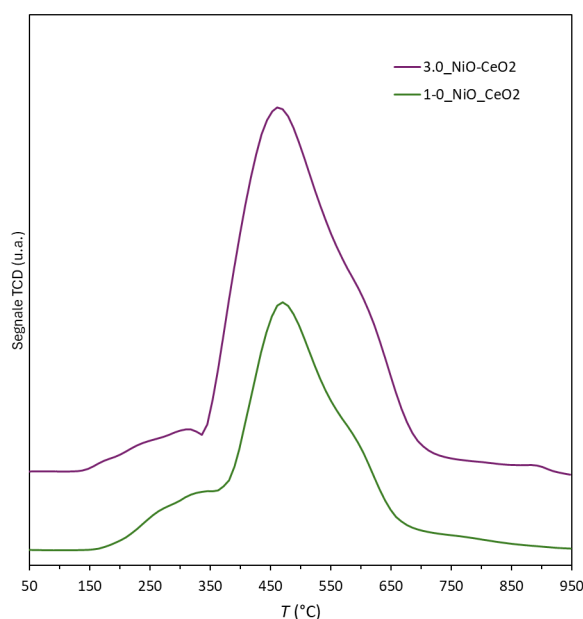


Figura 7.3 – Profili di riduzione a temperatura programmata per i campioni $x-NiO-CeO_2$

Fase f) Le ottime prestazioni catalitiche dei sistemi sintetizzati sono correlabili con il loro notevole sviluppo superficiale e con l'elevato grado di dispersione del nichel ottenuto per riduzione del corrispondente ossido. Ciò, a sua volta, è collegato alla notevole interazione tra i due ossidi che il metodo di sintesi permette di realizzare. Le differenze nel comportamento catalitico al variare del contenuto di nichel possono essere enfatizzate o minimizzate a seconda delle condizioni sperimentali (P , T , SV) adottate per la conduzione delle prove catalitiche.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non ci sono state consulenze.

9 Pubblicazioni scientifiche

È in fase di preparazione, in collaborazione con i ricercatori di Sotacarbo, un manoscritto sulla sintesi e caratterizzazione dei materiali a base di nichel supportato sull'ossido di cerio e sulle loro prestazioni catalitiche per il processo di idrogenazione della CO_2 a metano, da sottoporre per la pubblicazione in una rivista scientifica internazionale.

10 Eventi di disseminazione

Partecipazione al “18th ICC - International Congress on Catalysis” (Lione, Francia, 14-19/07/2024): discussione con ricercatori italiani e stranieri su metodi di preparazione dei catalizzatori, tecniche di caratterizzazione e applicazione in processi di idrogenazione della CO₂.

Partecipazione all'evento “SHARPER - European Sharper Night” (Cagliari, 27/09/2024): presentazione divulgativa incentrata sui processi di idrogenazione della CO₂ dal titolo “CO₂: *come un problema può diventare un'opportunità*”.

Partecipazione al “IV Workshop del Progetto Integrato Tecnologie dell'Idrogeno” (Roma e MS Teams, 19-20/12/2024): presentazione dei principali risultati della LA 2.25.