

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	Introduzione	4
2	Sviluppo del sistema $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ per l'idrogenazione catalitica di CO_2 a metanolo	6
3	Sviluppo del sistema NiO-CeO_2 per l'idrogenazione catalitica di CO_2 a metano.....	12
4	Conclusioni.....	18

Indice delle figure

Figura 2.1 – Isoterme di adsorbimento (linee continue) e desorbimento (linee tratteggiate) di N_2 a $-296\text{ }^\circ\text{C}$ dei campioni CuZnAl e CuZnAlZr _x	7
Figura 2.2 – Pattern di diffrazione di raggi X dei campioni CuZnAl e CuZnAlZr _x	8
Figura 2.3 – 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	9
Figura 2.4 – Isoterme di adsorbimento (linea continua) e desorbimento (linea tratteggiata) di N_2 a $-296\text{ }^\circ\text{C}$ del campione CuZnAlZr _{powder}	10
Figura 2.5 – Pattern di diffrazione di raggi X del campione CuZnAlZr _{powder}	10
Figura 2.6 – Analisi TGA (linee continue) e DTG (linee tratteggiate) in ossigeno (rosso) e in azoto (blu) del campione CuZnAlZr _{powder}	11
Figura 2.7 – Profilo di riduzione a temperatura programmata per il campione CuZnAlZr _{powder}	11
Figura 3.1 – Isoterme di adsorbimento (linee continue) e desorbimento (linee tratteggiate) di N_2 a $-296\text{ }^\circ\text{C}$ dei campioni x _{NiO} -CeO ₂	13
Figura 3.2 – Pattern di diffrazione di raggi X dei campioni x _{NiO} -CeO ₂	13
Figura 3.3 – Isoterme di adsorbimento (linee continue) e desorbimento (linee tratteggiate) di N_2 a $-296\text{ }^\circ\text{C}$ dei campioni x _{NiO} -CeO ₂ _{a+b}	15
Figura 3.4 – Pattern di diffrazione di raggi X dei campioni x _{NiO} -CeO ₂ _{a+b}	16
Figura 3.5 – Profili di riduzione a temperatura programmata per i campioni x _{NiO} -CeO ₂ _{a+b}	16

Indice delle tabelle

Tabella 2.1 – Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti dei campioni CuZnAl e CuZnAlZr _x	6
Tabella 2.2 – Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti del campione CuZnAl _x _{powder}	9
Tabella 3.1 – Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti dei campioni x _{NiO} -CeO ₂	12
Tabella 3.2 – Conversione di CO ₂ , in diverse condizioni sperimentali, per i campioni x _{NiO} -CeO ₂	14
Tabella 3.3 – Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti dei campioni x _{NiO} -CeO ₂ _{a+b}	15

1 Introduzione

I processi di idrogenazione della CO_2 a combustibili e intermedi chimici rappresentano un sistema molto promettente per contrastare l'eccessiva concentrazione di gas serra in atmosfera e il conseguente fenomeno di surriscaldamento globale, soprattutto se l'idrogeno è prodotto da fonti rinnovabili. Tra i prodotti che possono essere ottenuti per idrogenazione della CO_2 e che vi sono il metanolo (e il dimetiletere) e il metano.

Il metanolo, utilizzabile sia come combustibile che come intermedio, viene solitamente prodotto utilizzando materiali a base di ossidi di rame e zinco, supportati su allumina, come catalizzatori per l'idrogenazione del CO. Sistemi analoghi si sono dimostrati attivi anche per l'idrogenazione della CO_2 a metanolo, e più recentemente è stato studiato l'effetto della presenza di altri ossidi (di Ce, Zr, La) nella formulazione del sistema catalitico.

L'idrogenazione di CO_2 può essere sfruttata anche per la produzione di metano, utilizzabile come carburante o gas ad uso domestico, ma anche per trattare biogas ad elevato contenuto di CO_2 , andando così ad aumentarne la concentrazione in metano e quindi migliorarne le caratteristiche. La reazione è termodinamicamente favorita da alte pressioni e basse temperature. A causa delle limitazioni cinetiche, però, per poter lavorare a temperature non troppo elevate è necessario un catalizzatore caratterizzato da una attività elevata. Sebbene i catalizzatori a base di nichel su supporti ossidici siano meno attivi di quelli a base di metalli nobili, essi sono significativamente meno costosi e pertanto risulta interessante studiare l'effetto di supporti promotori e metodi di sintesi.

L'attività di ricerca della LA2.25 ha dunque riguardato lo sviluppo di due sistemi catalitici, con l'obiettivo di produrli in quantità tali da poter essere forniti a Sotacarbo per il loro impiego negli impianti catalitici in pressione per i processi di idrogenazione della CO_2 a metanolo e a metano.

In uno studio precedente (*Catalysts* **2021**, 11, 615), svolto in collaborazione con i ricercatori di Sotacarbo, una serie di catalizzatori a base di CuO , ZnO e Al_2O_3 era stata testata per il processo di idrogenazione della CO_2 a metanolo (e dimetiletere). In particolare, a partire dal sistema catalitico $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (con rapporto molare $\text{Cu/Zn/Al} = 2/1/1$), era stato studiato l'effetto della sostituzione di una parte di Al_2O_3 con ZrO_2 e/o CeO_2 . Il metodo preparativo consisteva nella sintesi dell'idrossido doppio a strati (Layered Double Hydroxide, LDH) di opportuna composizione, dalla calcinazione del quale si otteneva il corrispondente ossido misto. I sistemi sintetizzati erano quindi stati testati – previo trattamento riducente *in situ* – in un impianto da banco in pressione (XtL) presso Sotacarbo. Tra i sistemi studiati, quello contenente ZrO_2 era risultato particolarmente interessante dal punto di vista della conversione di CO_2 , della selettività a CH_3OH e della stabilità nel corso della reazione.

Grazie alla collaborazione con Sotacarbo, ci si è proposti di approfondire lo studio sull'effetto della presenza di Zr sulle prestazioni catalitiche del sistema $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, sintetizzando una serie ossidi misti con diverso rapporto Al/Zr , mediante calcinazione dei corrispondenti idrossidi LDH. L'obiettivo finale di tale studio era l'ottimizzazione della composizione di un sistema catalitico da sintetizzare su grande scala (ca. 800 g), in modo da poter essere utilizzato – dopo una fase di formatura – nell'impianto pilota (P2G/L) presso Sotacarbo.

La scelta del metodo sintetico deriva innanzitutto dal fatto che i materiali LDH, e di conseguenza gli ossidi misti da essi ottenuti, sono caratterizzati da una dispersione omogenea dei cationi metallici, da una elevata resistenza alla sinterizzazione e da una elevata area superficiale specifica. Inoltre, la procedura sintetica appare adatta al passaggio di scala necessario per la produzione della quantità di catalizzatore richiesta da Sotacarbo.

Per quanto riguarda l'idrogenazione della CO_2 a metano, si è partiti dai risultati ottenuti in uno studio precedente (*Catal. Today* **2018**, 299, 183) su una serie di catalizzatori Ni/CeO₂ utilizzati a pressione atmosferica. Diversi sistemi NiO-CeO₂ erano stati preparati, caratterizzati e utilizzati come catalizzatori, previa riduzione *in situ* prima dell'inizio dell'alimentazione. Tale studio aveva evidenziato la superiorità del metodo soft template, rispetto all'impregnazione, per la preparazione di sistemi NiO-CeO₂ caratterizzati da un elevato sviluppo superficiale e una forte interazione tra le due fasi. La procedura sintetica 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. Il trattamento riducente effettuato prima della reazione catalitica produce infine i catalizzatori di nichel supportato su ceria.

Grazie alla collaborazione con Sotacarbo, presso i cui laboratori è presente un impianto catalitico in pressione (XtL), si è deciso di estendere lo studio sulle prestazioni catalitiche dei sistemi Ni/CeO₂, ottenuti mediante il metodo soft template, verificando l'effetto combinato del rapporto Ni/Ce, della temperatura di reazione, della velocità spaziale e della pressione di esercizio.

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

L'attività è iniziata con la sintesi di ossidi misti a diversa composizione, mediante precipitazione degli idrossidi LDH e la successiva calcinazione. Operativamente, la precipitazione dell'idrossido si ottiene miscelando lentamente, a temperatura ambiente e sotto agitazione, una soluzione dei nitrati metallici con una soluzione basica (NaOH + Na₂CO₃), regolando le portate in modo da mantenere il pH a 11. Dopo 20 h di digestione a 60 °C (sempre in agitazione), il precipitato viene recuperato per filtrazione, lavato ed essiccato (a 80 °). La successiva calcinazione (4 h a 500 °C), produce il corrispondente ossido misto. Con questa procedura sono stati inizialmente preparati l'ossido misto CuO-ZnO-Al₂O₃ (rapporto molare Cu/Zn/Al = 2/1/1, indicato nel seguito con la sigla CuZnAl) e cinque sistemi CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ con diverse composizioni (rapporto molare Cu/Zn/(Al+Zr) = 2/1/1, ma diverso rapporto Al/Zr), di seguito indicati come CuZnAlZr_x, dove la x rappresenta la frazione molare Zr/(Al+Zr) (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7).

I risultati dell'analisi mediante spettroscopia di emissione ottica (ICP-OES), riportati in Tabella 2.1, mostrano l'ottimo accordo tra la composizione nominale e quella sperimentale di tutti i sistemi sintetizzati.

Tabella 2.1 – Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti dei campioni CuZnAl e CuZnAlZr_x

Campioni	rapporti molari				S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	D _{CuO} (nm)
	Cu	Zn	Al	Zr			
CuZnAl	2.01	1.00	1.00	-	26	0.13	11
CuZnAlZr _{0.1}	2.02	1.00	0.91	0.10	43	0.33	8
CuZnAlZr _{0.2}	2.01	1.00	0.81	0.20	47	0.26	9
CuZnAlZr _{0.3}	1.99	1.00	0.72	0.29	46	0.28	9
CuZnAlZr _{0.5}	1.98	1.00	0.52	0.49	32	0.21	12
CuZnAlZr _{0.7}	1.99	1.00	0.32	0.70	40	0.18	11

Dalle isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto, riportate in Figura 2.1, è possibile evidenziare la presenza di una mesoporosità interparticellare in tutti i campioni sintetizzati. Si nota comunque che la presenza di Zr, soprattutto in quantità non elevate, favorisce lo sviluppo superficiale e la porosità dei sistemi sintetizzati. Ciò è confermato dai valori di area superficiale specifica, determinata col metodo BET (S_{BET}), e di volume poroso specifico totale (V_P), riportati in Tabella 2.1, che indicano l'effetto benefico di concentrazioni non eccessive di Zr (rapporto Zr/(Al+Zr) = 0.1-0.3 mol/mol) sulle proprietà tessiturali dei sistemi sintetizzati.

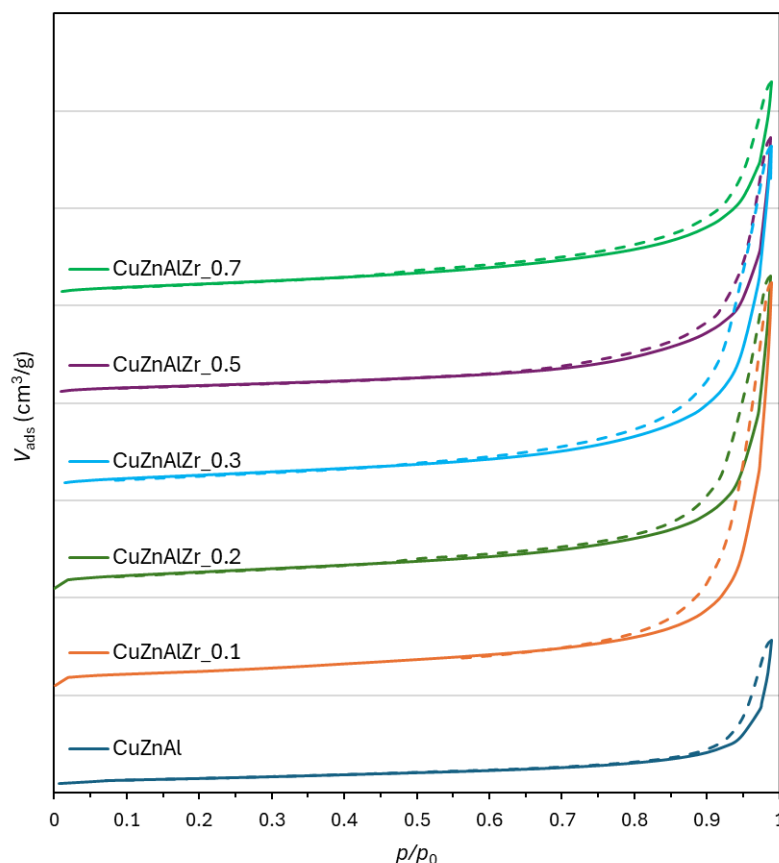


Figura 2.1 – Isotherme di adsorbimento (linee continue) e desorbimento (linee tratteggiate) di N₂ a -296 °C dei campioni CuZnAl e CuZnAlZr_x

I pattern di diffrazione di raggi X (XRD) sono riportati in Figura 2.2. I segnali più intensi (in particolare a $2\theta = 35.5^\circ$ e 38.7°) sono caratteristici della fase CuO, ma risultano sovrapposti ad altri segnali, solitamente larghi, legati alla presenza degli altri ossidi. Nei sistemi con contenuti più elevati di Zr ($Zr/(Al+Zr) = 0.5$ o 0.7) i segnali sono più stretti e compaiono anche i riflessi tipici della fase tetragonale ZrO₂. A causa della sovrapposizione con gli altri segnali, i valori relativi alla dimensione dei cristalliti di CuO (Tabella 2.1), ottenuti mediante l'equazione di Scherrer, devono essere considerati solo delle stime. È comunque possibile notare che i campioni con bassi contenuti di Zr (rapporto $Zr/(Al+Zr) = 0.1-0.3$ mol/mol), caratterizzati dal maggiore sviluppo superficiale, sono anche quelli per i quali le dimensioni dei cristalliti di CuO sono più contenute. Sottoponendo i campioni ad un trattamento in flusso di H₂ a 250 °C (analogo a quello che subiscono *in situ* prima dei test catalitici) si è osservata la comparsa dei segnali di Cu metallico, dalla cui larghezza è stato possibile stimare le dimensioni dei cristalliti dell'ordine di grandezza di 10-13 nm.

In ottimo accordo con i risultati delle caratterizzazioni (adsorbimento di N₂ e XRD), i test catalitici preliminari effettuati nell'impianto da banco XtL presso Sotacarbo, riportati nel rapporto tecnico LA2.24, hanno mostrato un effetto benefico della presenza dello zirconio, ma solo se in quantità limitate ($Zr/(Al+Zr) \leq 0.3$ mol/mol). 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 Cu/Zn/Al/Zr = 2/1/0.9/0.1.

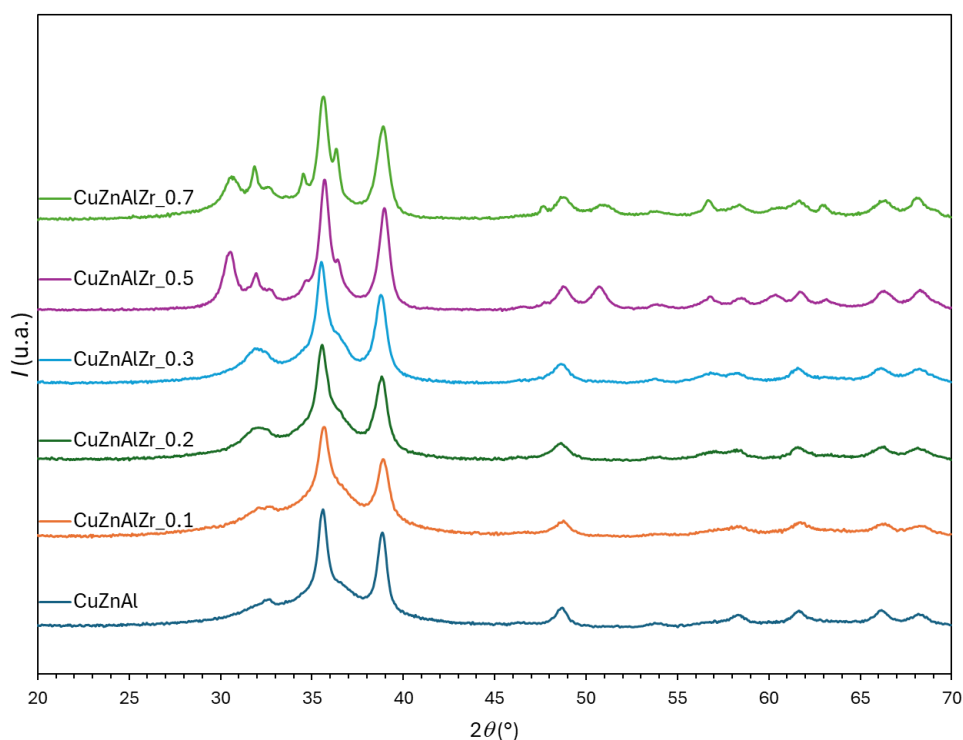


Figura 2.2 – Pattern di diffrazione di raggi X dei campioni CuZnAl e CuZnAlZr_x

Parallelamente alla fase di screening preliminare e alla conseguente selezione della composizione dell'ossido misto da sintetizzare, è stata messa a punto la procedura di sintesi, in modo da poter ottenere una quantità di ossido misto sensibilmente maggiore a quanto solitamente sintetizzato. A questo scopo, è stata assemblata l'apparecchiatura (Figura 2.3), costituita da un reattore incamiciato da 1 L, collegato ad un sistema termostatico e alimentato da due pompe peristaltiche. Il controllo della temperatura e del pH è reso possibile dall'inserimento di una termocoppia e di un elettrodo in uno dei colli del reattore, mentre la miscela di reazione viene mantenuta in agitazione magnetica. È stata inoltre messa a punto la procedura per il recupero e il lavaggio del solido precipitato, e per le successive fasi di essiccazione e calcinazione finale. La scalabilità e la riproducibilità della procedura di sintesi sono state verificate attraverso la preparazione, nella apparecchiatura precedentemente assemblata, di diversi batch di un sistema $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (con rapporto molare $\text{Cu/Zn/Al/Zr} = 2/1/0.8/0.2$). 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.

Si è quindi proceduto alla sintesi – nell'apparecchiatura appositamente assemblata – di diversi batch del sistema $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con composizione $\text{Cu/Zn/Al/Zr} = 2/1/0.9/0.1$. Dopo avere verificato la coincidenza (piccole differenze all'interno dell'errore sperimentale) delle loro caratteristiche chimico-fisiche, i diversi batch sono dunque stati miscelati, ottenendo così ca. 900 g di materiale, indicato con la sigla CuZnAlZr_0.1_powder. Questo è stato messo a disposizione di Sotacarbo per la successiva formatura e quindi l'utilizzo nell'impianto pilota P2G/L.



Figura 2.3 – 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

I risultati dell'analisi ICP-OES, dell'adsorbimento di N_2 e della diffrazione di raggi X per il sistema CuZnAlZr_0.1_powder, riportati in Tabella 2.2 e nelle Figure 2.4 e 2.5 sono in linea con quelli ottenuti per il campione con la stessa composizione sintetizzato e caratterizzato in precedenza (CuZnAlZr_0.1).

Tabella 2.2 – Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti del campione CuZnAl_x_powder

Campione	rapporto molare				S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_{CuO} (nm)
	Cu	Zn	Al	Zr			
CuZnAlZr_0.1_powder	2.01	1.00	0.92	0.10	40	0.28	12

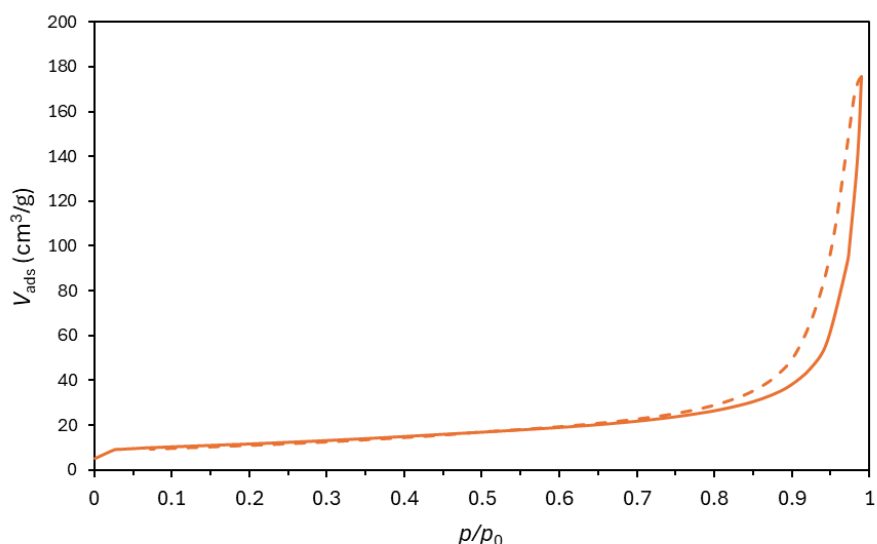


Figura 2.4 – Isotherme di adsorbimento (linea continua) e desorbimento (linea tratteggiata) di N_2 a $-296\text{ }^{\circ}\text{C}$ del campione CuZnAlZr_powder

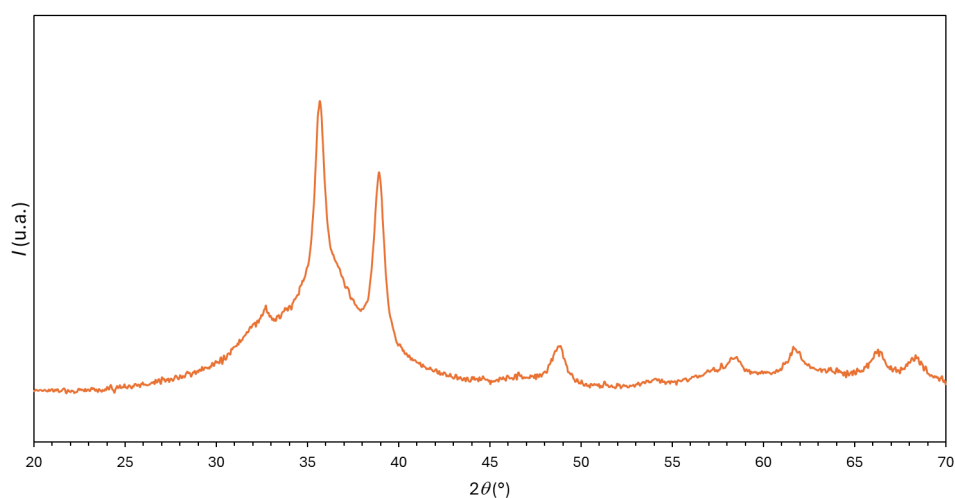


Figura 2.5 – Pattern di diffrazione di raggi X del campione CuZnAlZr_powder

Il materiale sintetizzato è stato sottoposto anche ad analisi termogravimetrica (TGA-DTG), sia in flusso di ossigeno che in flusso di azoto. Le curve TGA e DTG, riportate in Figura 2.6, indicano che in entrambi i casi le perdite in peso sono piuttosto modeste. In particolare, dopo una perdita in peso di ca. 3% nell'intervallo $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, legata alla disidratazione del campione, il materiale risulta praticamente stabile sino a ca. $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando si evidenzia una seconda perdita in peso di ca. 4%, che si completa a ca. $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ e che – in accordo con la letteratura – è attribuibile alla rimozione di specie ossicarbonato residue.

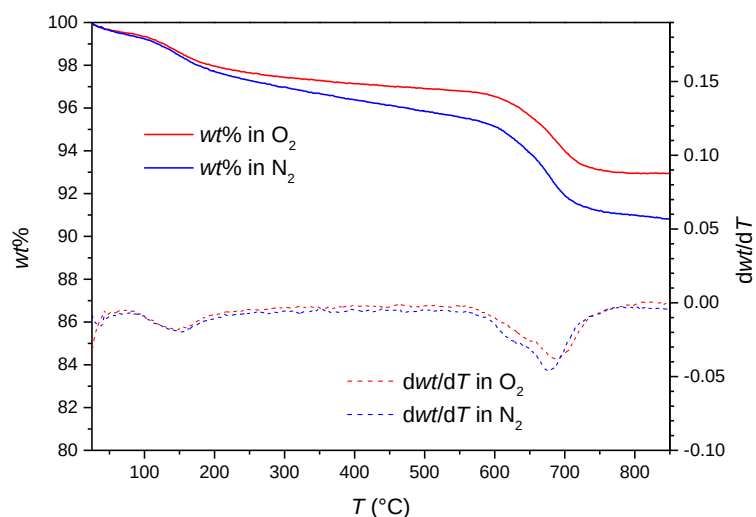


Figura 2.6 – Analisi TGA (linee continue) e DTG (linee tratteggiate) in ossigeno (rosso) e in azoto (blu) del campione CuZnAlZr_powder

I risultati della riduzione a temperatura programmata (TPR), ottenuti registrando il consumo di idrogeno al variare della temperatura da 40 a 450 °C, sono riportati in Figura 2.7. Il profilo TPR è derivato dalla sovrapposizione di almeno tre diversi contributi (uno che inizia a 200 °C e il cui massimo cade a ca. 260 °C, e due nell'intervallo di temperatura 250-350 °C), indicativi della presenza di altrettante diverse specie riducibili di ossido di rame. Il primo segnale appare particolarmente intenso, indicando quindi la presenza di una porzione significativa di specie riducibili a bassa temperatura.

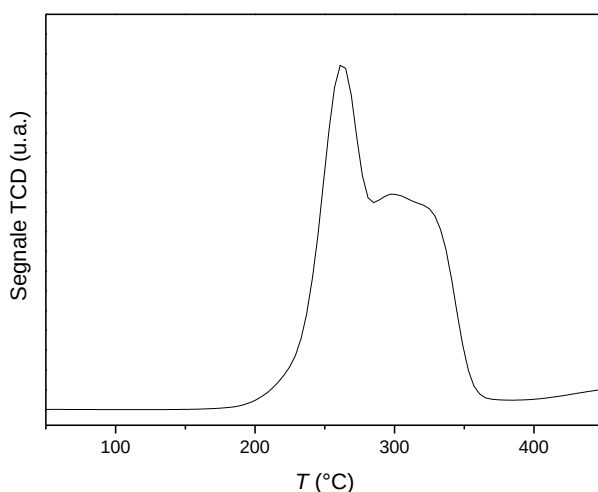


Figura 2.7 – Profilo di riduzione a temperatura programmata per il campione CuZnAlZr_powder

Le stesse tecniche chimico-fisiche sono state utilizzate per la caratterizzazione del materiale ottenuto, a partire da CuZnAlZr_powder, attraverso una fase di granulazione, effettuata presso Sotacarbo. I risultati sono riportati nel rapporto tecnico LA2.24.

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

All'inizio dell'attività è stata preparata una serie di campioni NiO-CeO₂, utilizzando il metodo soft template. I nitrati di Ni e di Ce vengono solubilizzati assieme a una opportuna quantità di agente templante cetiltrimetilammoniobromuro (CTAB) a temperatura ambiente. Dopo 30 min, si aggiunge lentamente una soluzione di NaOH sino a raggiungere pH 13. La miscela viene lasciata in agitazione per 15 h a temperatura ambiente e per ulteriori 3 h a 90 °C. Il precipitato viene dunque recuperato mediante filtrazione, lavato ed essiccato (a 110 °C). L'ossido misto si ottiene mediante la fase finale di calcinazione (4 h a 450 °C), che ha anche l'effetto di rimuovere il templante. Con questa procedura è stata preparata una prima serie di sistemi, nominati x_NiO-CeO₂, dove la x indica il rapporto molare Ni/Ce (0.5-4). Per verificare la riproducibilità del metodo di sintesi, di alcune composizioni sono stati preparati più batch.

I sistemi NiO-CeO₂ sintetizzati sono stati sottoposti ad una caratterizzazione chimico-fisica per la determinazione della composizione chimica e delle caratteristiche tessiturali e strutturali.

I risultati dell'analisi ICP-OES sono riportati nella Tabella 3.1. Essi indicano un ottimo accordo tra la composizione teorica e quella sperimentale.

Tabella 3.1 – Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti dei campioni x_NiO-CeO₂

Campioni	Ni/Ce (mol/mol)	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	D _{NiO} (nm)	D _{CeO₂} (nm)
0.5_NiO-CeO ₂	0.49	175	0.30	5	4
1.0_NiO-CeO ₂	0.98	182	0.32	8	4
2.0_NiO-CeO ₂	2.01	180	0.32	8	4
3.0_NiO-CeO ₂	2.96	186	0.35	7	4
4.0_NiO-CeO ₂	3.94	191	0.36	10	4

Le forme delle isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto, riportate in Figura 3.1, sono tipiche di materiali mesoporosi. Dai dati di adsorbimento sono stati calcolati i valori di area superficiale specifica, determinata col metodo BET (S_{BET}), e di volume poroso specifico totale (V_P). Tali valori, riportati in Tabella 3.1, indicano l'elevato sviluppo superficiale e il carattere poroso dei campioni sintetizzati con il metodo soft template.

I pattern di diffrazione di raggi X (XRD), riportati in Figura 3.2, mostrano i riflessi tipici delle fasi NiO e CeO₂. La presenza di segnali larghi indica la natura nanocristallina dei materiali sintetizzati, come confermato dai valori delle dimensioni medie dei cristalliti (D) ottenuti applicando l'equazione di Scherrer ai dati XRD e riportati in Tabella 3.1. Sottoponendo i campioni ad un trattamento in flusso di H₂ a 400 °C (analogo a quello che subiscono *in situ* prima

dei test catalitici) si osserva la comparsa dei segnali di Ni metallico, dalla cui larghezza è possibile stimare le dimensioni dei cristalliti dell'ordine di grandezza di 10-12 nm.

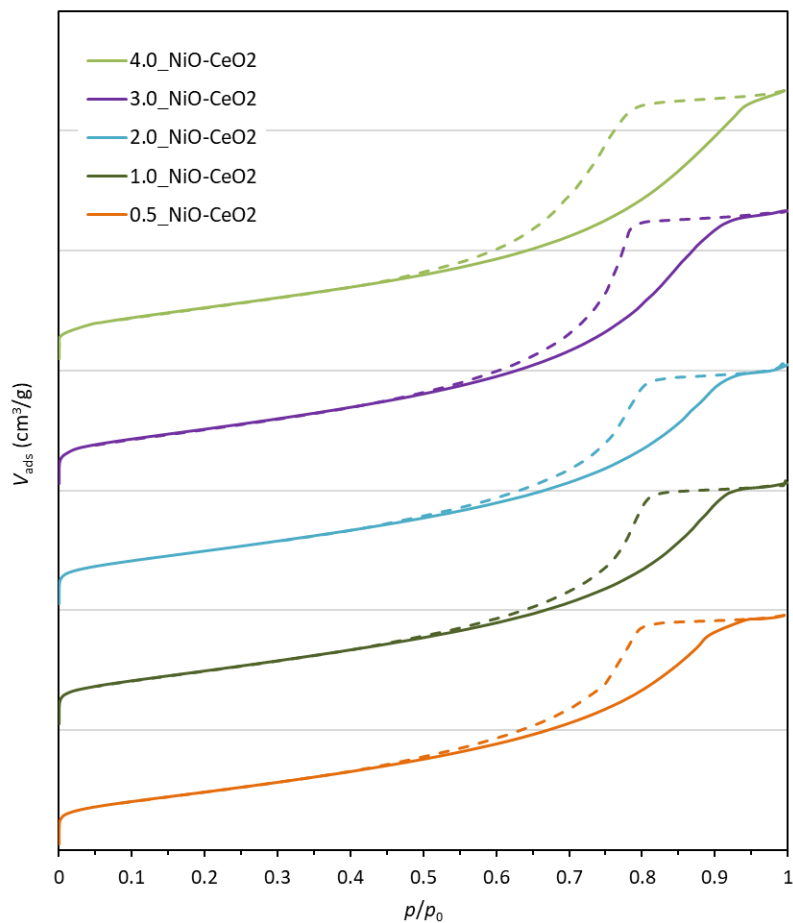


Figura 3.1 - Isotherme di adsorbimento (linee continue) e desorbimento (linee tratteggiate) di N_2 a $-296^\circ C$ dei campioni $x_NiO-CeO_2$

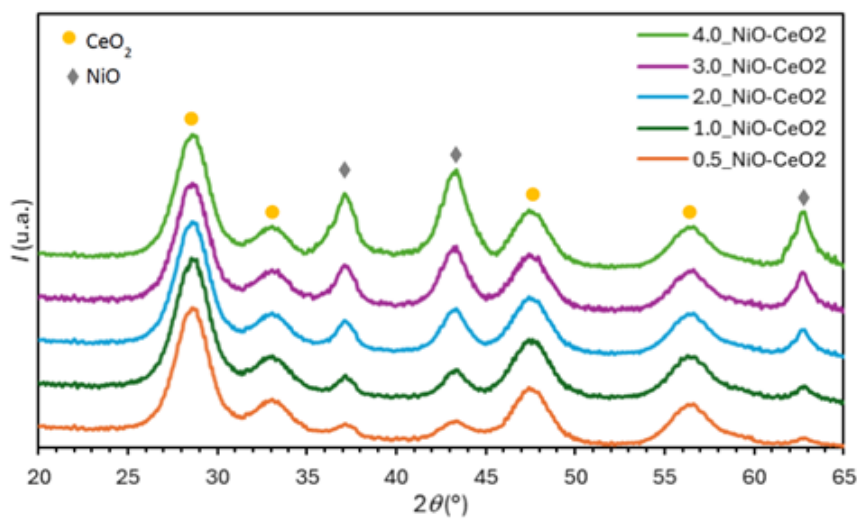


Figura 3.2 - Pattern di diffrazione di raggi X dei campioni $x_NiO-CeO_2$

Dal confronto con le caratteristiche chimico-fisiche dei campioni ottenuti ripetendo alcune sintesi, è stato possibile verificare la riproducibilità della procedura di preparativa.

Per selezionare le composizioni dei sistemi NiO-CeO₂ da preparare nelle quantità richieste da Sotacarbo per l'utilizzo nell'impianto in pressione da banco XtL, i materiali sintetizzati sono stati testati preliminarmente in un microimpianto catalitico da laboratorio a pressione atmosferica, utilizzando un microreattore tubolare a letto fisso in quarzo. I test catalitici condotti, inviando una miscela di idrogeno e CO₂ in rapporto stechiometrico (H₂/CO₂ = 4 mol/mol) dopo la riduzione *in situ* (flusso di H₂ a 400 °C per 1 h), alla temperatura di reazione T = 300 °C e alla velocità spaziale SV = 72000 Ncm³/(g_{cat} h), hanno portato a dei risultati promettenti. Tutti i catalizzatori si sono rivelati estremamente selettivi per l'idrogenazione a metano (S_{CH₄} > 99%). I valori di conversione di CO₂ (X_{CO₂}) a 6 h di reazione sono riportati in Tabella 3.2. La conversione, già superiore al 70% con il catalizzatore caratterizzato dal contenuto più basso di Ni (0.5_NiO-CeO₂), risulta ca. 85 % quando il rapporto Ni/Ce è maggiore o uguale a 1. Se la reazione viene condotta a temperatura più bassa (250 °C) o a velocità spaziale più elevata (908000 Ncm³/(g_{cat} h)), X_{CO₂} diminuisce, ma è possibile evidenziare un miglioramento delle prestazioni catalitiche con l'aumentare del rapporto Ni/Ce sino a 3. L'esecuzione di alcune prove di lunga durata ha permesso di confermare la riproducibilità dei risultati ottenuti e la notevole stabilità dei catalizzatori testati.

Tabella 3.2 – Conversione di CO₂, in diverse condizioni sperimentali, per i campioni x_NiO-CeO₂

Campioni	X _{CO₂} (mol%)	X _{CO₂} (mol%)	X _{CO₂} (mol%)
	T = 300 °C	T = 250 °C	T = 300 °C
	SV = 72 000 Ncm ³ /(g _{cat} h)	SV = 72 000 Ncm ³ /(g _{cat} h)	SV = 908 000 Ncm ³ /(g _{cat} h)
0.5_NiO-CeO ₂	72	26	12
1.0_NiO-CeO ₂	84	42	50
2.0_NiO-CeO ₂	86	53	59
3.0_NiO-CeO ₂	86	56	65
4.0_NiO-CeO ₂	86	56	64

Poiché la reazione di idrogenazione della CO₂ a metano avviene con una diminuzione del numero di moli, le prestazioni dei catalizzatori potrebbero essere ulteriormente migliorate conducendo il processo a pressioni maggiori di quella ambiente. Per l'esecuzione di queste prove è necessario utilizzare un impianto che possa lavorare ad alte pressioni, quale l'impianto da banco XtL presso Sotacarbo. In base ai risultati dello screening preliminare, le composizioni selezionate per la sintesi dei sistemi da fornire a Sotacarbo sono state quelle con rapporto Ni/Ce = 1 e 3 mol/mol. Ciò è legato al fatto che, sebbene nelle condizioni solitamente utilizzate i due sistemi mostrino praticamente lo stesso comportamento catalitico, in condizioni più severe (di T o SV) il campione contenente più nichel si dimostra migliore dell'altro. Appare dunque interessante studiare il comportamento catalitico dei due sistemi a pressioni più elevate di quella ambiente, e valutare così l'effetto combinato del contenuto di Ni, della temperatura, della pressione e della velocità spaziale.

Poiché le quantità necessarie per i test catalitici nell'impianto in pressione presso Sotacarbo sono significativamente maggiori rispetto a quelle normalmente utilizzate nel microimpianto in quarzo presente nel laboratorio di Chimica Industriale (DSCG-UniCA), per ciascuna delle due composizioni selezionate ($\text{Ni/Ce} = 1$ o 3 mol/mol), sono stati sintetizzati due batch, indicati con "a" o "b". I quattro materiali sintetizzati sono stati sottoposti ad una caratterizzazione preliminare, volta a verificare che i due sistemi con la stessa composizione avessero effettivamente caratteristiche chimico-fisiche simili tra loro e con il corrispondente materiale sintetizzato in precedenza. Dopo tale verifica, i sistemi con la stessa composizione sono stati miscelati e il materiale così ottenuto, indicato con "a+b", è stato caratterizzato e consegnato a Sotacarbo in quantità sufficiente per la conduzione dei test catalitici in pressione.

I risultati delle misure di ICP-OES, adsorbimento di N_2 e XRD (Tabella 3.3 e Figure 3.3 e 3.4) sono in ottimo accordo con quanto ottenuto per le stesse composizioni nella prima serie di sistemi NiO-CeO_2 .

Tabella 3.3 – Composizione, proprietà tessiturali e dimensioni dei cristalliti dei campioni $x\text{-NiO-CeO}_2\text{-a+b}$

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 _a+b	0.99	180	0.32	8	4
3.0_NiO-CeO ₂ _a+b	2.95	187	0.39	8	4

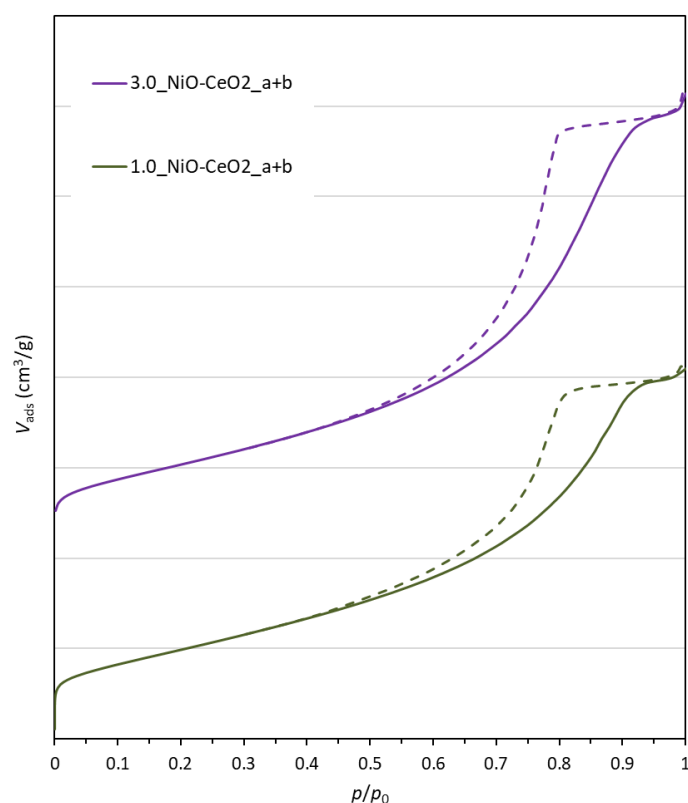


Figura 3.3 – Isotherme di adsorbimento (linee continue) e desorbimento (linee tratteggiate) di N_2 a -296 °C dei campioni $x\text{-NiO-CeO}_2\text{-a+b}$

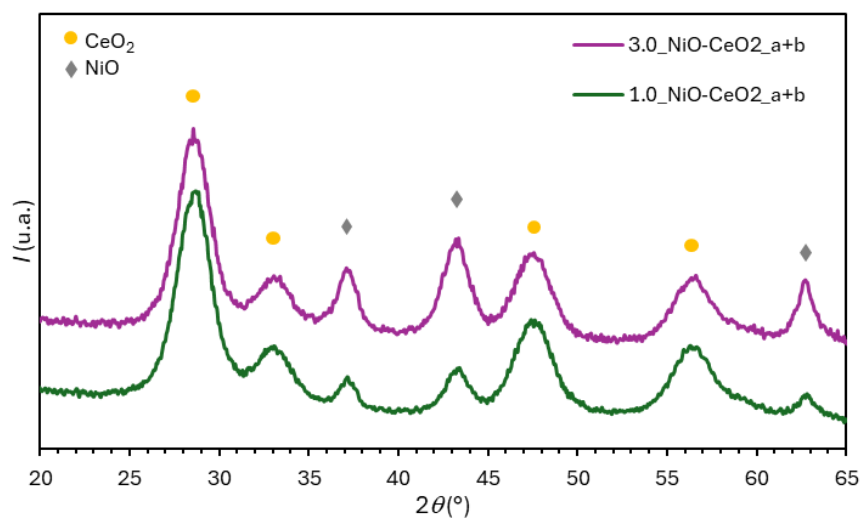


Figura 3.4 – Pattern di diffrazione di raggi X dei campioni $x\text{NiO-CeO}_2\text{-a+b}$

I due sistemi $x\text{NiO-CeO}_2\text{-a+b}$ sono stati caratterizzati anche mediante riduzione a temperatura programmata (TPR). La complessità dei segnali, riportati in Figura 3.5, indica la presenza di più specie, che consumano idrogeno a temperature diverse.

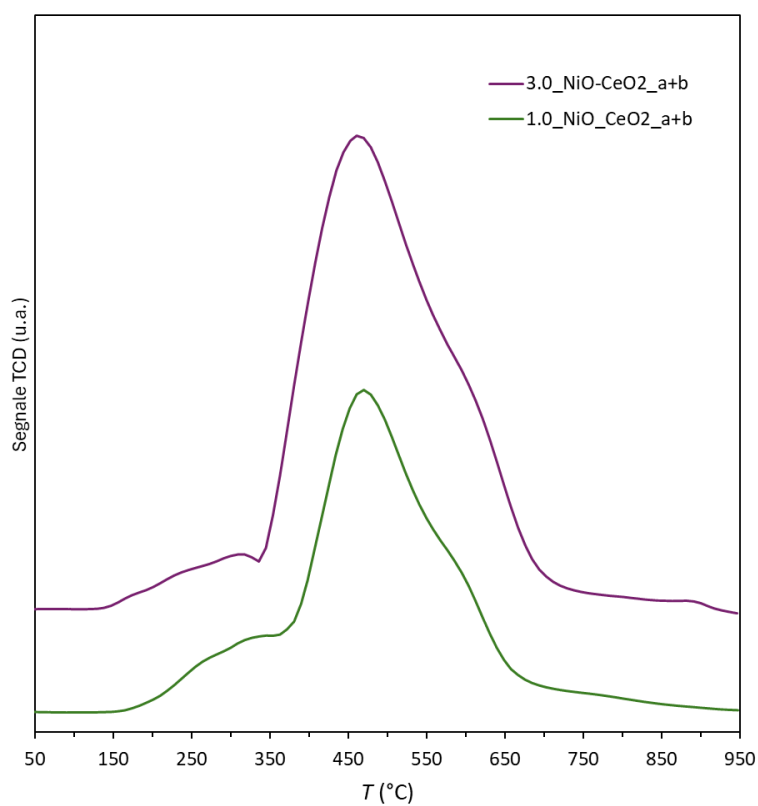


Figura 3.5 – Profili di riduzione a temperatura programmata per i campioni $x\text{NiO-CeO}_2\text{-a+b}$

In accordo con la letteratura, il consumo di idrogeno a temperature inferiori a 350 °C (picco α) può essere attribuito all'estrazione – da parte dell' H_2 – di specie ossigeno, presenti sui siti difettivi generati dalla parziale inserzione di ioni Ni^{2+} nel reticolo della ceria. I segnali a temperature più alte sono invece attribuibili alla riduzione di specie Ni^{2+} a Ni^0 metallico. È possibile distinguere due contributi (picchi β e γ), che si differenziano in relazione alle dimensioni delle particelle di NiO che vengono ridotte. Il picco β , il cui massimo è a ca. 460 °C, è legato alla riduzione di specie Ni^{2+} presenti in particelle altamente disperse sulla superficie della ceria; il picco γ appare come spalla ad alta temperatura del picco β ed è riferito alla riduzione del Ni^{2+} presente in particelle di NiO più grandi, ma comunque fortemente interagenti con la fase CeO_2 .

Tutti i contributi osservati nei profili TPR sono dunque correlabili con la notevole interazione tra le due fasi NiO e CeO_2 , a cui è legata l'attività catalitica dei sistemi sintetizzati. La presenza di specie Ni^{2+} altamente riducibili permette di ottenere – mediante il trattamento in flusso di H_2 prima della reazione catalitica – particelle di nichel, sulle quali viene adsorbito e attivato l'idrogeno nel corso della reazione. Il fatto che le particelle di NiO risultino altamente disperse o comunque fortemente interagenti con la fase CeO_2 , inoltre, garantisce che anche le particelle di Ni^0 siano di piccole dimensioni, e dunque caratterizzate da un elevato sviluppo superficiale. D'altra parte, i siti difettivi – rivelati dalle misure TPR – favoriscono l'adsorbimento della CO_2 , permettendone quindi la successiva idrogenazione.

4 Conclusioni

Il metodo utilizzato per sintetizzare gli ossidi misti $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, ottenuti per calcinazione dei corrispondenti idrossidi LDH precedentemente precipitati, si è dimostrato efficace e riproducibile per l'ottenimento di sistemi ossidici caratterizzati da un notevole sviluppo superficiale e una buona dispersione della fase CuO . Inoltre, grazie alla sua scalabilità, è risultato utilizzabile per la preparazione di grandi quantità di materiale. Le prestazioni catalitiche dei materiali sintetizzati nella idrogenazione della CO_2 a metanolo 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. Ciò ha determinato la scelta della composizione del sistema sintetizzato su larga scala e messo a disposizione di Sotacarbo per i test catalitici in pressione.

Anche il metodo soft template, utilizzato per la sintesi di sistemi NiO-CeO_2 , si è dimostrato efficace e riproducibile per la preparazione di materiali caratterizzati da un elevato sviluppo superficiale e una forte interazione tra le due fasi. L'elevato grado di dispersione del nichel, ottenuto per riduzione del corrispondente ossido prima della reazione catalitica, e la presenza di siti difettivi nella ceria, a loro volta generati dall'interazione col nichel, spiegano le ottime prestazioni catalitiche ottenute già nei test preliminari a pressione atmosferica. Le differenze nel comportamento catalitico al variare del contenuto di nichel possono essere enfatizzate o minimizzate a seconda delle condizioni sperimentali (T , SV) adottate per la conduzione delle prove catalitiche. In quest'ottica, risulta particolarmente interessante la possibilità di testare il comportamento catalitico dei sistemi sintetizzati in un impianto in pressione, grazie alla collaborazione con Sotacarbo.