



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE
XX ciclo del Dottorato di Ricerca in Nanotecnologie
A.A. 2005-2007

Design of Nanostructured Catalysts
for H₂ Production and CO₂ Hydrogenation

Dottoranda
Loredana De Rogatis

Coordinatore del collegio dei docenti
Chiar.mo prof. Maurizio Fermeglia
Università degli Studi di Trieste

Supervisore/Relatore
Chiar.mo prof. Paolo Fornasiero
Università degli Studi di Trieste

Correlatore
Dr. Erik Vesselli
Università degli Studi di Trieste

Abstract

In a sustainable energy economy, hydrogen will become very important as it is considered one of the key energy carriers in terms of energy content, as fuel for transportation (in combination with fuel cell technology) and intermediate in the conversion of renewable energy sources.

The aim of this work was the design of novel nanostructured catalysts for hydrogen production from both methane and methanol-ethanol/water streams. Special interest was also focused on the CO₂ hydrogenation reaction, as a potential chemical route to its valorization and to mitigate its greenhouse effect.

Active catalysts, resistant to the sinterization under severe reaction conditions, were developed through a simple and low cost synthetic route, which was based on the encapsulation of pre-formed Rh nanoparticles into porous oxides. This procedure reduces the mobility of the metal particles at high temperature. The embedded catalysts, tested for the methane partial oxidation, presented higher thermal stability with respect to a reference catalyst obtained by conventional incipient wetness impregnation. In order to obtain a better understanding of the interaction between Rh nanoparticles and the alumina support in the embedded catalysts, an X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) study on three model embedded Rh systems was performed.

The extension of the embedding approach to Ni/Cu-based systems was also handled.

In addition, Ni(x%)Cu(y%)/Al₂O₃ catalysts with different Ni and Cu contents were synthesized using the conventional impregnation method. All the samples were tested towards the steam reforming of methanol and ethanol, and the partial oxidation of methane. Neither copper nor nickel alone supported on alumina appeared as suitable catalysts for ethanol steam reforming at low temperatures (T < 500 °C). The activity of the bimetallic systems, during the first run-up experiment, was not very different from the monometallic Ni sample. Furthermore, the Ni:Cu ratio did not seem to affect the product distribution. On the other hand, the bimetallic systems showed more promising catalytic activity in the methanol steam reforming. Finally, the formation of metal alloys between Cu and Ni, after high temperature reduction, led to a strongly decrease of coke deposition under methane partial oxidation conditions, increasing the life-time of the catalyst.

On Ni(x%)Cu(y%)/Al₂O₃ samples, CO₂ hydrogenation was also investigated. All the catalysts did not show the ability to activate the CO₂ molecule, as well as the corresponding unsupported systems. No CO was observed if hydrogen was not introduced into the stream. These results are in good agreement with the data obtained on Ni single crystal (Ni(110)), under Ultra High Vacuum (UHV) conditions. In this case, stable hydrogenation intermediates/products were observed during the reaction by means of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Temperature Programmed Desorption (TPD) experiments and High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS) in the -180/230 °C temperature range. The evolution of the surface species and their concentrations as a function of the annealing temperature were examined. This work was supported by parallel DFT calculations, in order to model both experimentally and theoretically the CO₂ hydrogenation reaction.

Sommario

In vista di uno sviluppo energetico sostenibile, l'idrogeno diverrà molto importante in quanto è considerato uno dei vettori energetici chiave in termini di contenuto energetico, quale combustibile per celle a combustibile nel settore dei trasporti e quale intermedio nella conversione delle fonti rinnovabili. Lo scopo del presente lavoro è stato quello di sviluppare nuovi catalizzatori per la produzione di idrogeno sia a partire da metano che da soluzioni metanolo-etanolo/acqua. Particolare attenzione è stata anche rivolta alla reazione di idrogenazione della CO_2 , quale potenziale via chimica per la valorizzazione della molecola e strumento per mitigare l'effetto serra legato alle emissioni antropiche di anidride carbonica.

Sono stati sviluppati catalizzatori attivi e resistenti alla disattivazione che altrimenti avviene normalmente durante le drastiche condizioni di reazione. Attraverso una metodologia di sintesi semplice e a basso costo, sono state inglobate nanoparticelle di Rh pre-formate all'interno di un ossido poroso, al fine di ridurre la mobilità ad alta temperatura delle particelle di metallo e quindi di prevenire la sinterizzazione della fase attiva. I catalizzatori così preparati ($\text{Rh}(1\%)\text{@Al}_2\text{O}_3$) e testati nell'ossidazione parziale del metano, hanno mostrato una stabilità termica superiore rispetto all'analogo sistema preparato mediante la classica tecnica di impregnazione. Al fine di comprendere meglio l'interazione delle nanoparticelle di Rh con il supporto nei sistemi *embedded*, è stato condotto uno studio mediante spettroscopia di fotoemissione (XPS) su tre sistemi modello.

E' stata studiata la possibilità di estendere tale approccio a metalli non nobili, quali Ni e Cu. Per confronto, sono stati sintetizzati mediante classica impregnazione, catalizzatori $\text{Ni}(x\%)\text{Cu}(y\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ con contenuto di Ni e Cu differente. Sono state studiate le reazioni di steam reforming del metanolo e etanolo, e di ossidazione parziale del metano.

Sia il rame che il nichel supportati su Al_2O_3 non si sono dimostrati dei catalizzatori adatti per lo steam reforming dell'etanolo a bassa temperatura ($T < 500$ °C). Inoltre, l'attività dei sistemi bimetallici non risulta apprezzabilmente differente da quella dei corrispondenti campioni monometallici. Il rapporto molare Ni:Cu non sembra influenzare la distribuzione dei prodotti. L'attività dei sistemi bimetallici si è invece dimostrata promettente nel caso dello steam reforming del metanolo. La formazione di una lega tra Ni e Cu in seguito a riduzione ad alta temperatura, riduce la formazione di coke durante l'ossidazione parziale del metano, portando a un significativo miglioramento del tempo di vita del catalizzatore.

E' stata infine studiata l'idrogenazione della CO_2 sui campioni $\text{Ni}(x\%)\text{Cu}(y\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Tutti i campioni non si sono mostrati abili nell'attivare la molecola. Analogo comportamento è stato riscontrato sui corrispondenti sistemi non supportati. Infatti, non si osserva alcun prodotto di reazione / decomposizione a bassa / media temperatura a meno che l'idrogeno non sia contemporaneamente presente. Tali risultati sono in perfetto accordo con i dati ottenuti sulla superficie di un cristallo singolo Ni(110) in condizioni di ultra alto vuoto. In questo caso, stabili intermedi di idrogenazione sono stati individuati durante la reazione tramite la spettroscopia di fotoemissione (XPS), il desorbimento a temperatura programmata (TPD) e la spettroscopia vibrazionale (HREELS) nell'intervallo di temperatura -180/230 °C. L'evoluzione delle specie coinvolte e la loro concentrazione in funzione della temperatura è stata anche analizzata. Questo lavoro è stato supportato da calcoli DFT al fine di modellizzare sia sperimentalmente che teoricamente la reazione di idrogenazione della CO_2 .