



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Valorizzazione di CO₂ mediante metanazione e dry reforming su Ni e Ru supportati su CeO₂ e su silice mesoporosa KCC-1

S. Tuti, U. Pasqual Laverdura, E. Marconi, S. Lo Mastro, S. Casciardi



Report RdS/PTR2020/081

VALORIZZAZIONE DI CO₂ MEDIANTE METANAZIONE E DRY REFORMING SU Ni E Ru SUPPORTATI SU CeO₂ E SU SILICE MESOPOROSA
KCC-1

Simonetta Tuti, Umberto Pasqual Laverdura, Eleonora Marconi, Sergio Lo Mastro
(Roma Tre)
Stefano Casciardi (INAIL)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 3 - Sviluppo di tecniche e soluzioni impiantistiche per l'efficientamento di processi industriali ad alta e bassa temperatura

Linea di attività: LA 3.15 – Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori eterogenei per la valorizzazione della CO₂

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work package (LA3.8-3.17, LA3.29): Stefano Stendardo, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori eterogenei per la valorizzazione della CO₂"*

Responsabile scientifico ENEA: Stefano Stendardo

Responsabile scientifico ROMA TRE: Dott.ssa Simonetta Tuti

Si ringrazia la Dott.ssa Marina Grandinetti per il suo contributo nella realizzazione delle sintesi dei materiali.

Indice

| | |
|---|----|
| SOMMARIO ESECUTIVO | 6 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 8 |
| 2 SISTEMA NI,RU/CEO ₂ : DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI | 10 |
| 2.1 SINTESI IDROTERMALE “ONE-POT” DEI CATALIZZATORI NI/NANOROD-CEO ₂ | 10 |
| 2.1.1 Sintesi di nanorod-CeO ₂ e nanocubo-CeO ₂ | 10 |
| 2.1.2 Sintesi dei catalizzatori Ni/nanorod-CeO ₂ | 10 |
| 2.2 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI NI/NANOROD-CEO ₂ | 11 |
| 2.2.1 Analisi della composizione chimica tramite FE-SEM-EDS..... | 11 |
| 2.2.2 Caratterizzazione H ₂ -TPR: riducibilità del nichel e del cerio | 11 |
| 2.2.3 Caratterizzazione H ₂ -TPD: dispersione del nichel | 13 |
| 2.2.4 Caratterizzazione strutturale XRD | 15 |
| 2.2.5 Caratterizzazione morfologica FE-SEM..... | 16 |
| 2.2.6 Caratterizzazione morfologica BET e BJH | 19 |
| 2.3 ATTIVITÀ CATALITICA PER IL DRY REFORMING DI CO ₂ | 20 |
| 2.3.1 Attività e selettività in funzione della temperatura | 20 |
| 2.3.2 Stabilità dei catalizzatori | 25 |
| 2.3.3 Caratterizzazione FE-SEM dei campioni Ni/nanorod-CeO ₂ dopo TOS..... | 25 |
| 2.4 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI RU/CEO ₂ | 26 |
| 2.4.1 Sintesi “one pot” del catalizzatore Ru/CeO ₂ (NN) | 26 |
| 2.4.2 Caratterizzazione morfologica FE-SEM del campione Ru/CeO ₂ (NN) | 27 |
| 2.4.3 Sintesi “one pot” di catalizzatori Ru/CeO ₂ a partire da diversi precursori | 27 |
| 2.4.4 Caratterizzazione XRD | 28 |
| 2.4.5 Caratterizzazione BET e BJH..... | 29 |
| 2.4.6 Caratterizzazione H ₂ -TPR riducibilità del rutenio..... | 31 |
| 2.4.7 Caratterizzazione H ₂ -TPD: dispersione del rutenio | 32 |
| 2.4.8 Caratterizzazione FE- SEM e EDS..... | 34 |
| 2.5 ATTIVITÀ CATALITICA DI RU-CEO ₂ (NN) PER LA REAZIONE DI METANAZIONE DI CO ₂ | 35 |
| 2.5.1 Attività e selettività | 35 |
| 2.5.2 Stabilità in tempo di flusso (TOS) | 37 |
| 3 SISTEMA NI/KCC-1: DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI | 38 |
| 3.1 SINTESI DI SILICE KCC-1..... | 38 |
| 3.1.1 Metodologie di sintesi | 38 |
| 3.1.2 Chemiometria..... | 39 |
| 3.1.1 Sintesi di KCC-1 effettuate | 40 |
| 3.1.2 Standard commerciali..... | 42 |
| 3.2 SINTESI DI CATALIZZATORI NI/KCC-1 | 43 |
| 3.2.1 Funzionalizzazione di KCC-1 con gruppi amminici | 43 |
| 3.2.2 Addizione del nichel..... | 43 |
| 3.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI KCC-1 E NH ₂ -KCC-1..... | 43 |
| 3.3.1 Caratterizzazione morfologica BET e BJH | 43 |
| 3.3.2 Risultati dell’analisi chemiometrica..... | 45 |
| 3.3.3 Caratterizzazione morfologica SEM e TEM | 47 |
| 3.3.4 Caratterizzazione FTIR..... | 50 |
| 3.3.5 Caratterizzazione TG-DTA dei campioni funzionalizzati..... | 52 |
| 3.3.6 Caratterizzazione H ₂ -TPR e H ₂ -TPD..... | 53 |
| 3.4 ATTIVITÀ CATALITICA PER LA REAZIONE DI METANAZIONE | 55 |
| 4 CONCLUSIONI | 57 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 59 |
| 6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI | 61 |

Indice dei simboli

| | |
|---------------------------|--|
| ΔH°_{298k} | <i>Entalpia di reazione in condizioni standard 298 K e 1 atm</i> |
| ΔG° | <i>Energia libera di Gibbs in condizioni standard 298 K e 1 atm</i> |
| d_{Me}^{TPD} | <i>Dimensione delle particelle del metallo attivo</i> |
| D_{Me}^{TPD} | <i>Percentuale di dispersione del metallo sulla superficie del catalizzatore</i> |
| f | <i>Fattore geometrico per una particella sferica</i> |
| W_{Me} | <i>Percentuale in peso di metallo nel catalizzatore</i> |
| ρ_{Me} | <i>Densità del metallo</i> |
| η | <i>Quantità di idrogeno adsorbito sulla superficie del metallo</i> |
| N_A | <i>Numero di Avogadro</i> |
| S_f | <i>Fattore stechiometrico per il chemisorbimento di idrogeno</i> |
| A_{Me} | <i>Superficie di un atomo di metallo</i> |
| M_{Me} | <i>Massa atomica del metallo</i> |
| d_i^{XRD} | <i>Dimensione dei cristalliti calcolata con l'equazione di Scherrer</i> |
| K | <i>Fattore di forma adimensionale, con un valore vicino all'unità</i> |
| λ | <i>Lunghezza d'onda dei raggi X</i> |
| β | <i>Larghezza del picco di diffrazione a metà intensità massima,</i> |
| θ | <i>Angolo di Bragg</i> |
| $(A.S.)^{norm}$ | <i>Area specifica normalizzata</i> |
| $(A.S.)$ | <i>Area specifica</i> |
| X_i | <i>Conversione della specie reagente i</i> |
| Y_i | <i>Resa del prodotto i</i> |
| Sel_i | <i>Selettività del prodotto i</i> |
| $\%i^0$ | <i>Frazione molare della specie i in entrata al reattore</i> |
| $\%i$ | <i>Frazione molare della specie i in uscita dal reattore</i> |
| F^0 | <i>Portata in ingresso al reattore</i> |
| F | <i>Portata in uscita dal reattore</i> |
| C_{bal} | <i>Bilancio in massa del carbonio</i> |
| r_i | <i>Velocità di reazione della specie i</i> |
| m | <i>Massa del catalizzatore</i> |
| TOF | <i>Frequenza di turnover</i> |
| E_a^{app} | <i>Energia di attivazione apparente</i> |

Sommario esecutivo

I processi di valorizzazione di CO₂ sono stati inseriti nel Piano Triennale 2019-2021 dell'accordo di programma sulla Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale tra Ministero dello Sviluppo Economico (MSE) ed ENEA. In questo ambito, il progetto stipulato con il Dipartimento di Scienze dell'Università degli Studi Roma Tre ha riguardato la sintesi e lo studio di catalizzatori attivi per reazioni di valorizzazione di CO₂, costituiti da metalli di transizione (Ni e Ru) supportati su ossido di cerio con morfologia nano-rods (r-CeO₂) e nano-cubi (c-CeO₂) e su ossido di silicio meso-poroso con struttura dendritica, noto come KCC-1. In particolare, sono state testate le attività per la reazione di reforming a secco di metano con CO₂ (DRM, *dry reforming di metano*) e la reazione di metanazione di CO₂ (reazione di Sabatier). Il processo DRM con CO₂ permette di produrre syn-gas (miscela di H₂ e CO) con un rapporto stechiometrico 1:1, quindi particolarmente attraente per la sintesi di composti organici tramite il processo Fisher-Tropsch, mentre la metanazione permette di produrre gas naturale sintetico (SNG, *Synthetic Natural Gas*) ed ha importanti prospettive di applicazione nello stoccaggio delle energie rinnovabili tramite il processo Power to Gas. Entrambe le reazioni hanno come svantaggio di poter causare la disattivazione del catalizzatore per sintering o coking della superficie.

Esperimenti condotti e risultati salienti ottenuti in questa ricerca:

- Sintesi idrotermale "one-pot" di catalizzatori con diverso contenuto nominale di Ni (2 wt.%, 4 wt.%, 8 wt.%, 12 wt.% in peso) supportato su nanorod-ceria: Ni/r-CeO₂ (§2.1.2).
- Caratterizzazione dei campioni: Ni/r-CeO₂ mediante XRD, H₂-TPR, H₂-TPD, BET, BJH, FE-SEM, EDS. L'analisi BET ha mostrato che la presenza del nichel causa una riduzione di area superficiale del materiale (da circa 100 a 28 m²g⁻¹) (§2.2.6). L'analisi TPR ha mostrato che la presenza del nichel stabilizza lo stato di ossidazione della ceria, ma non perturba la formazione della morfologia nanorods. L'analisi TPR e TPD ha mostrato che il nichel è totalmente ridotto a nichel metallico (100 % di riduzione) nel pretrattamento di attivazione e che il nichel ridotto è omogeneamente disperso su tutti i campioni: la dimensione delle particelle di nichel metallico cresce con il contenuto di nichel da 2,2 a circa 36 nm (§2.2.2 e §2.2.3). I diffrattogrammi dei campioni Ni/r-CeO₂ ridotti hanno mostrato picchi di CeO₂ cubica, con la stessa posizione, intensità e larghezza a metà picco dei campioni calcinati, indicando un'elevata resistenza alla sinterizzazione del supporto r-ceria (§2.2.4).
- Studio dell'attività catalitica di Ni/r-CeO₂ per la reazione di dry reforming di metano con CO₂ (DRM). I catalizzatori con contenuto di nichel pari al 4-12 wt.% sono risultati molto attivi (conversione 70-82%), molto selettivi (rapporto H₂/CO = 1.0-1.1) e stabili a 800 °C (§2.4). È stata determinata l'energia apparente di reazione e la frequenza di turnover al variare del contenuto di metallo. La reazione DRM su Ni/CeO₂ si è rivelata sensibile alla struttura (*structure sensitive*), dipendendo in attività, stabilità e selettività dalla dimensione delle particelle di Ni. Dopo i test funzionali a 800 °C per 15 ore, l'analisi FE-SEM ha mostrato quantità limitate di coke. Il campione più concentrato (Ni = 12 wt.%), mostrando bassa selettività verso la formazione di CO, si presenta come un promettente candidato per la reazione di metanazione di CO₂. Inoltre, la buona stabilità termica del supporto, che mantiene la morfologia in presenza di alto contenuto di nichel (12 wt.%), limita il processo di sintering del metallo, e rende il sistema un candidato anche per reazioni catalitiche ad alta temperatura (> 800 °C), come la RWGS (§2.4).
- Sintesi idrotermale "one-pot" di catalizzatori Ru (3% in peso) supportato su ceria, preparati a partire da diversi sali precursori: nitrosil-nitrato di Ru(III), cloruro di Ru(III), nitrato di Ce(III) e ammonio-nitrato di Ce(IV) (§2.5.1).
- Caratterizzazione dei campioni Ru/CeO₂ mediante XRD, H₂-TPR, H₂-TPD, BET, BJH, FE-SEM, EDS. La presenza del rutenio ostacola la formazione di nanorods, favorendo la formazione di nanocubi o di generiche particelle, dimostrando che la morfologia ottenibile con il metodo "one pot", è condizionata sia dalla natura del metallo che dalla natura dei sali precursori. La frazione riducibile di rutenio è risultata inferiore al 100 % su tutti i campioni, suggerendo che il Ru interagisca fortemente con il Ce. La presenza di Ru stabilizza lo stato di ossidazione della ceria superficiale e ne aumenta l'area superficiale. La natura dei precursori influenza le proprietà redox e la dispersione del metallo. Il campione Ru/Ce(NA), preparato a partire da nitrosil-nitrato di

rutenio(III) e ammonio-nitrato di cerio(IV) ha mostrato la massima dispersione pari a 75 % e la più alta area superficiale pari a $156 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (§2.4.5). Il campione Ru/Ce(NN), preparato a partire da nitrosil-nitrato di Ru(III) e nitrato di Ce(III), ha mostrato la massima riducibilità pari a 100-54 %, area superficiale pari a $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (§2.4.5) e alta dispersione 54 % (§2.4.6).

- Studio dell'attività catalitica di Ru/c-CeO₂(NN). Il catalizzatore Ru/Ce(NN) è risultato molto attivo e molto selettivo per la reazione di metanazione di CO₂ (§2.5.1). Sono state determinate l'energia di attivazione apparente e gli ordini di reazione apparenti. Il campione si è mostrato stabile durante i test funzionali ad alta temperatura (500 °C) (§2.5.2). La buona attività catalitica del catalizzatore Ru/c-CeO₂, anche a temperature inferiori (i.e. 500 °C), rende possibile un suo utilizzo in reattori al plasma freddo, in cui poter far avvenire la valorizzazione del carbonio mediante la reazione di DRM. La realizzazione di un banco PAC (*Plasma-Assisted Catalysis*) per la valorizzazione della CO₂ è oggetto della linea LA 3.10 del WP3.1 della linea 1.6 dell'attuale piano triennale PTR19-21.
- Sintesi delle particelle KCC-1 mediante due diverse metodologie: idrotermale e a riflusso, al variare dei parametri sperimentali: composizione acquosa/organica del solvente e tempo di nucleazione. La sintesi idrotermale è stata portata avanti mediante un approccio DoE (Design of Experiment) con due principali parametri operativi: tempo di nucleazione (h) e composizione del solvente H₂O/C₆H₁₂ (%). Due sono state le funzioni obiettivo da ottimizzare: l'area superficiale misurata (A.S.) del materiale sintetizzato e la resa della sintesi definita come percentuale di massa sperimentale di composto ottenuto rispetto alla massa teorica. Tramite il DoE, è stato dimostrato come per ottenere particelle con una elevata area superficiale, utile per la dispersione del Ni, e con una buona resa della sintesi, si deve produrre una microemulsione con lieve eccesso di fase organica e mantenere un tempo di nucleazione compreso in un intervallo di 12-20 ore (§3.3.2).
- Caratterizzazione delle particelle sintetizzate a confronto con uno standard KCC-1 commerciale, tramite BET, porosimetria BJH, FE-SEM, TEM. Le particelle sintetizzate sono risultate sferiche, dotate di struttura dendritica, alta area superficiale, omogenee in dimensione e con dimensioni comprese tra 200 e 700 nm in funzione del tempo di nucleazione compreso tra 4 e 24 h (§3.3.3).
- Addizione del nichel (10 wt.%) per impregnazione di KCC-1 con nichel nitrato. È stata studiata la possibilità di aumentare l'interazione nichel/supporto attraverso una funzionalizzazione della superficie della silice con gruppi amminici (§3.2.1). L'analisi FTIR confermava l'efficacia del trattamento di funzionalizzazione, con la presenza dei gruppi amminici sulla superficie di tutti i campioni (§3.3.4). La stabilità termica della funzionalizzazione è stata studiata con TG-DTA (§3.3.5). Le proprietà redox e la dispersione del nichel sono state analizzate con esperimenti H₂-TPR e H₂-TPD (§3.3.6).
- Test catalitici per la reazione di metanazione sono stati effettuati su catalizzatori Ni/KCC-1 preparati a partire da KCC-1 commerciale, nell'intervallo di temperatura 200-500 °C, con miscela reagente in rapporto stechiometrico CO₂:H₂ = 1:4 e velocità spaziale GHSV = 300 L g⁻¹ h⁻¹. I materiali hanno favorito conversioni di CO₂ pari a 50-55 %, confrontabili con sistemi Ni/SiO₂ di letteratura, ma bassa selettività per CH₄ corrispondente a 40-70 %, mostrandosi come potenziali catalizzatori per la reazione RWGS. La funzionalizzazione superficiale con gruppi amminici ha migliorato attività e selettività del catalizzatore. La caratterizzazione ha messo inoltre in luce l'alta dispersione del nichel, e dunque la possibilità futura di migliorare attività e selettività aumentando la quantità di nichel supportato fino a 15-20 % (§3.4). Alla luce di questi risultati, la ricerca può proseguire testando l'attività catalitica di campioni Ni/KCC-1 con carico di Ni maggiore del 10 wt.%, per incrementare l'attività e aumentare la selettività per il metano. Gli stessi catalizzatori potranno inoltre essere testati anche come catalizzatori per la valorizzazione del carbonio contenuto in CO₂ e CH₄ mediante reazione di reforming a secco (DRM).

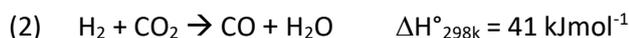
1 Introduzione

Ridurre le emissioni di CO₂ mediante prevenzione, segregazione o riciclaggio è necessario e urgente per limitare gli effetti serra causati dall'alta concentrazione di CO₂ nell'atmosfera. Due tra i più interessanti processi di valorizzazione di CO₂ sono: 1) la dissociazione di CO₂ mediante reforming di metano a secco con formazione di syn-gas (CO e H₂); 2) l'idrogenazione di CO₂ per produrre composti chimici di interesse industriale o combustibili come metano o metanolo.

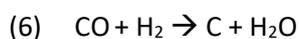
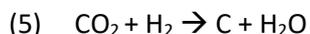
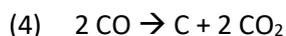
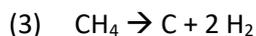
Il reforming a secco del metano, detto anche dry reforming di metano (DRM) (Eq. 1) è la reazione del metano con il diossido di carbonio per produrre H₂ e CO (syngas)



La reazione DRM è un modo efficiente per la valorizzazione di entrambi i gas serra, CH₄ e di CO₂ [1-4], poiché il syn-gas prodotto ha un rapporto H₂/CO = 1 richiesto per la sintesi di idrocarburi e idrocarburi ossigenati tramite la reazione di Fisher Tropsch. La produzione industriale di syn-gas con il DRM di metano è ostacolata principalmente dai seguenti aspetti: i) la concomitanza della reazione inversa di spostamento del gas d'acqua (reverse water gas shift: RWGS) (Eq. 2) che, consumando H₂ e producendo CO, abbassa il rapporto H₂/CO a valori inferiori all'unità;

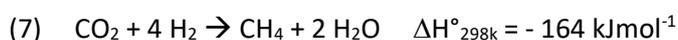


ii) la disattivazione del catalizzatore e l'ostruzione del reattore a causa di depositi carboniosi formati dal cracking del metano (Eq. 3), dalla disproporzione di CO (reazione di Boudouard) (Eq. 4) e dalle reazioni di riduzione di CO₂ e CO (Eq. 5, Eq.6):



La reazione DRM è endotermica e viene generalmente realizzata a temperature maggiori di 650 °C al fine di ottenere una elevata conversione dei reagenti, sfavorire termodinamicamente il cracking del metano e la reazione di Boudouard, e sopprimere la RWGS a causa della bassa concentrazione residua di CO₂. L'applicazione industriale della reazione ha un forte interesse verso lo sviluppo di catalizzatori con elevata resistenza alla deposizione di carbone e con adeguata stabilità termica alle alte temperature. I catalizzatori a base di metalli nobili come Pt, Ru e Rh mostrano alta attività, selettività e stabilità limitando la deposizione di coke, ma, a causa della loro scarsa reperibilità e dei costi elevati, risultano non competitivi. Tra i metalli di transizione, il nichel è il più attivo, ma anche il più soggetto alla formazione di carbonio, grazie alla sua capacità di attivare il legame C-H. La dimensione delle particelle sembra inoltre influenzare la quantità e la morfologia del carbone depositato: le particelle più piccole hanno infatti una bassa attività catalitica verso il cracking del legame C-H limitando la deposizione del carbone sulla superficie, mentre le particelle più grandi, sembrano favorire la crescita di carbone grafite nano-tubolare che, pur non coprendo la superficie del nichel, provoca il distacco della particella di Ni dal supporto, riducendo le zone di interfaccia metallo/supporto. Pertanto, la stabilizzazione ad alte temperature di nanoparticelle di Ni molto piccole potrebbe aumentare la stabilità del catalizzatore [5-7]. Anche il supporto può favorire la gassificazione del carbonio, contribuendo alla maggiore stabilità del catalizzatore.

La riduzione di CO₂ per produrre metano (reazione di Sabatier o metanazione) (Eq. 7) è una reazione esotermica e termodinamicamente favorita ($\Delta G^\circ = -131 \text{ kJ/mol}$) ma cineticamente limitata, essendo un processo a otto elettroni:



In presenza di catalizzatore la reazione avviene al di sopra dei 200 °C, e generalmente, viene studiata nell'intervallo di temperatura 200–500 °C, per limitare la reazione inversa di spostamento del gas d'acqua

(RWGS) (Eq. 2) che produce CO ed è favorita ad alta temperatura. La reazione di metanazione sta attualmente riscuotendo una rinnovata attenzione per la sua potenziale applicazione nel processo di stoccaggio dell'energia rinnovabile noto come Power to Gas (PtG) [8]. Con il processo PtG, l'eccesso di elettricità prodotta da fonti di energia rinnovabile come quella solare o eolica, di entità variabile ed intermittente, viene utilizzato per decomporre l'acqua in idrogeno e ossigeno mediante elettrolisi. L'H₂ prodotto può essere fatto reagire con CO₂ per produrre metano sintetico (SGN), il quale sostituendo il metano fossile naturale, contribuisce alla riduzione delle emissioni di gas serra.

Molti catalizzatori, basati su diversi metalli nobili o di transizione (Ru, Rh, Ir, Pd, Ni, Fe, Co), mostrano buona attività catalitica per la reazione di metanazione e sono stati studiati negli ultimi anni [8-11]. Il rutenio risulta essere il metallo più attivo e altamente selettivo, ma può essere soggetto a disattivazione per sintering o per ossidazione del metallo da parte di CO₂. I catalizzatori a base di Ni sono materiali ampiamente studiati a causa della loro alta attività, elevata selettività e basso costo, ma possono essere disattivati per deposizione di carbonio dovuta alla reazione Boudouard e alla riduzione di CO e CO₂ (Eq. 4, Eq. 5, Eq. 6). Anche nella reazione di metanazione, la dimensione delle particelle metalliche può influenzare la selettività e la stabilità del catalizzatore.

Nei processi catalitici, il supporto ossidico della fase metallica attiva deve possedere una buona resistenza chimica e meccanica e un'elevata area superficiale al fine di favorire la dispersione della fase attiva: i sistemi più studiati sono Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, e i corrispondenti ossidi misti CeO₂-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, MgAl₂O₄, CeO₂-ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂.

L'ossido di cerio CeO₂ è uno dei supporti più studiati. Esso viene utilizzato in molte reazioni di ossidazione catalitica, grazie alla sua capacità di immagazzinare e rilasciare ossigeno dai siti Ce³⁺/Ce⁴⁺ sulla superficie. Si ritiene infatti che le proprietà redox di CeO₂ possano influenzare l'attivazione sia dell'anidride carbonica che del metano. I catalizzatori a base di CeO₂ mostrano eccellente attività e stabilità catalitica, attribuite sia alle proprietà redox che alla capacità di disperdere fortemente il metallo. L'ossido di cerio, utilizzato in catalisi, è generalmente preparato per precipitazione da sali di nitrato e si presenta in forma di generiche nanoparticelle, ma tramite procedure più controllate esso può essere preparato in particolari morfologie: nano-bacchette (nano-rods), nano-cubi o nano-ottaedri, la cui natura sembra influire sulle prestazioni catalitiche. Ni/nanorod-CeO₂ ha mostrato una maggiore attività e resistenza al coke rispetto ad altre morfologie nel reforming a secco di metano o di metanolo [12-15]. Una possibile spiegazione per le migliori proprietà catalitiche è stata individuata nel fatto che i nanorods presentano sulla superficie due specifici piani cristallini (100) e (110) [12,15].

L'ossido di silicio è stato ampiamente utilizzato come supporto per catalizzatori data la sua stabilità termica e chimica, e l'alta area superficiale. L'utilizzo di nuove tecniche di sintesi che prevedono l'impiego di surfattanti ha recentemente permesso la preparazione di materiali a base di silice con particolari architetture, come strutture multi-guscio (multi-shell), strutture con pori uniformi (*ordered mesoporous*), particelle cave (*hollow*), particelle cave con pori gerarchici nel guscio (*hollow with hierarchical pores*), strutture con strutture lamellari, o dendritiche (KCC-1), floreali o radiali [16-18]. La sintesi di particelle nano e meso porose con morfologia specifica sta avendo nuove applicazioni in una ampia varietà di settori, e la richiesta di particelle con differenti dimensioni e morfologie è in continuo aumento a causa dell'interesse industriale per questa nuova tipologia di materiale. L'interesse in catalisi per questi materiali è principalmente dovuto alle loro micro e meso strutture, che permettono alle molecole attive di diffondere efficacemente nell'ampia superficie interna.

La morfologia KCC-1 risulta molto promettente per l'utilizzo come supporto in catalisi per la possibilità di disperdere sulla superficie una grande quantità di siti catalitici attivi grazie alla alta area superficiale con accessibilità elevata rispetto ai materiali di silice mesoporosa convenzionali. Infatti, grazie ai canali orientati radialmente, i reagenti sono in grado di accedere facilmente ai siti attivi all'interno dei canali. Le proprietà di questo materiale possono essere regolate variando le dimensioni e la morfologia delle particelle.

In questo lavoro è stata studiata la possibilità di effettuare una sintesi delle particelle KCC-1 senza l'utilizzo di un reattore a microonde, come generalmente riportato in letteratura, ma attraverso una bomba idrotermale o mediante un trattamento in riflusso. Per ottimizzare la sintesi, al fine di ottenere particelle con morfologia KCC-1 dotate di alta area superficiale e alta resa, è stato effettuato uno studio sistematico

secondo i principi del Design of Experiment, (DoE) per studiare gli effetti del tempo di nucleazione e del rapporto tra fase acquosa e fase organica, sull'area superficiale delle particelle e sulla resa della sintesi cioè la percentuale di massa sperimentale di composto ottenuto rispetto alla massa teorica.

Abbiamo inoltre cercato di migliorare l'interazione nichel/supporto attraverso la funzionalizzazione della superficie con gruppi amminici. I catalizzatori sono stati testati per la reazione di metanazione di CO₂.

2 Sistema Ni,Ru/CeO₂: descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi idrotermale "one-pot" dei catalizzatori Ni/nanorod-CeO₂

I catalizzatori Ni/nanorod-CeO₂, con differenti percentuali in peso di nichel pari circa a 2 wt.%, 4 wt.%, 8 wt.%, 12 wt.%, (% in peso = (massa Ni/massa campione) x 100) sono stati preparati mediante sintesi idrotermale "one-pot" come descritto in dettaglio nei paragrafi successivi.

La sintesi della ceria in morfologia nanorods (r-CeO₂) richiede un trattamento idrotermale della soluzione dei sali precursori, a 100-110 °C per 24 ore. Il trattamento idrotermale viene effettuato in un reattore in acciaio con contenitore interno in teflon, inserito in un forno a temperatura T per un tempo determinato (Figura 1). Il metodo di sintesi idrotermale "one-pot" dei catalizzatori Me/r-CeO₂ consiste nell'aggiunta del metallo (Me) direttamente durante la sintesi dell'ossido di cerio nanorod, attraverso una co-precipitazione dei precursori del metallo e del supporto. Il vantaggio del metodo consiste nella possibilità di utilizzare una procedura rapida e semplice di sintesi del catalizzatore Me/r-CeO₂, in alternativa all'aggiunta di metallo all'ossido CeO₂ precedentemente sintetizzato in morfologia nanorod; la difficoltà del metodo consiste nel fatto che la presenza del metallo potrebbe perturbare la cristallizzazione della morfologia nanorod.

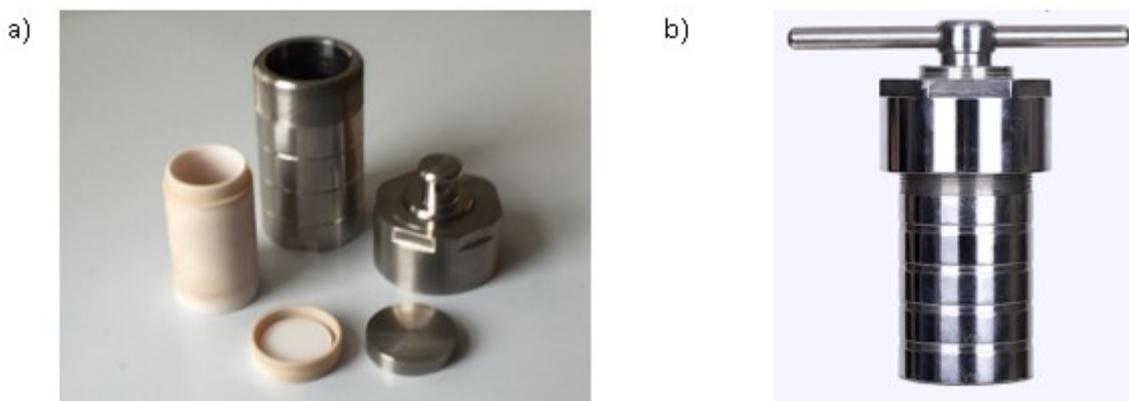


Figura 1. Reattore in acciaio con camera interna in teflon: componenti separate (a) e assemblato (b).

2.1.1 Sintesi di nanorod-CeO₂ e nanocubo-CeO₂

La sintesi della ceria pura in configurazione nanorods (r-CeO₂) o nanocubi (c-CeO₂) è ottenuta variando la temperatura del trattamento idrotermale. Il nitrato di cerio (III) esaidrato è stato disciolto in acqua distillata sotto agitazione. La precipitazione completa del sale è stata ottenuta aggiungendo goccia a goccia una soluzione NaOH 12 M fino a raggiungere pH = 8, e mantenendo la sospensione in agitazione per 30 minuti. La sospensione ottenuta (idrossido di cerio) è stata quindi riscaldata a 110 °C, per ottenere r-CeO₂, o a 180 °C, per ottenere c-CeO₂, in condizioni idrotermali in un reattore in acciaio con camera interna in Teflon, inserito in un forno a muffola (rampa di riscaldamento pari a 10 °C min⁻¹) e mantenuta alla temperatura finale per 24 ore. Il campione è stato poi estratto dal forno e raffreddato; la polvere precipitata durante il trattamento idrotermale è stata filtrata e lavata, prima con acqua e poi con etanolo, fino a pH neutro (pH = 6-7). Il precipitato è stato quindi essiccato all'aria a 110 °C e infine calcinato in aria a 500 °C per 5 ore nel forno a muffola (rampa di riscaldamento 10 °C min⁻¹).

2.1.2 Sintesi dei catalizzatori Ni/nanorod-CeO₂

Quantità stechiometriche di nitrato di cerio (III) esaidrato e di nitrato di nichel (II) esaidrato, corrispondenti a 2 wt.%, 4 wt.%, 8 wt.%, 12 wt.%, (massa nichel x 100/massa catalizzatore) sono state sciolte in 40 ml di acqua sotto agitazione. La precipitazione completa dei sali è stata ottenuta aggiungendo goccia a goccia una soluzione NaOH 12 M fino a raggiungere pH = 8, quindi agitando la sospensione per 30 minuti. La sospensione è stata quindi riscaldata a 110 °C per 24 ore in condizioni idrotermali in un reattore in acciaio con rivestimento in Teflon. La polvere precipitata è stata filtrata e lavata, prima con acqua e poi con etanolo, fino a pH neutro (pH = 6-7). La polvere umida è stata essiccata all'aria e infine calcinata a 500 °C per 5 ore in un forno a muffola (rampa di riscaldamento 10 °C min⁻¹). I catalizzatori Ni/r-CeO₂ sono stati indicati per brevità con la sigla xNiCe, dove x è la composizione chimica nominale (wt.%) del nichel.

2.2 Caratterizzazione dei campioni Ni/nanorod-CeO₂

2.2.1 Analisi della composizione chimica tramite FE-SEM-EDS

La composizione chimica dei campioni è stata analizzata mediante spettroscopia dispersiva di energia EDS (Brucker Flash S666) (Figura 2) e riportata nella Tabella 1. I valori ottenuti confermavano con buona approssimazione la composizione nominale. L'analisi è stata effettuata su una serie di punti di diametro di 10 x 10 μm² del campione di polvere, e la composizione percentuale atomica è stata calcolata come valore medio.

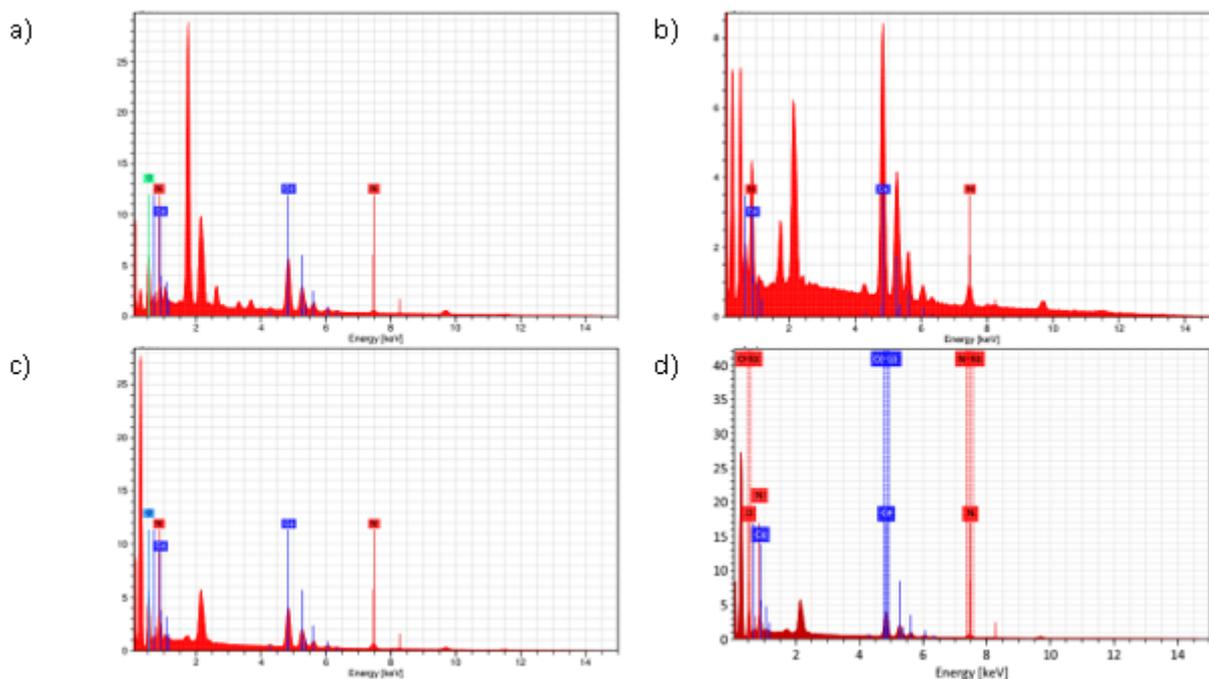


Figura 2. Spettro EDS dei campioni 2NiCe (a), 4NiCe (b), 8NiCe (c) e 12NiCe (d).

Tabella 1: composizione chimica dei campioni da analisi FE-SEM-EDS

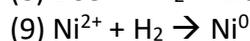
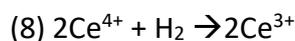
| Nome breve | Contenuto nominale (wt.%) | Composizione EDS (wt.%) | |
|------------|------------------------------|----------------------------|------|
| | | Ni | Ce |
| 2NiCe | 2 | 1.7 | 84.3 |
| 4NiCe | 4 | 5.4 | 83.1 |
| 8NiCe | 8 | 8.4 | 81.6 |
| 12NiCe | 12 | 13.4 | 73.9 |

2.2.2 Caratterizzazione H₂-TPR: riducibilità del nichel e del cerio

Poiché la specie attiva per il dry reforming è il nichel in fase metallica, abbiamo studiato il processo di riduzione del nichel ossido nei campioni calcinati, con esperimenti di riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR) condotti con un apparato in flusso Thermo Scientific TPDRO1100. La riduzione a temperatura programmata fornisce informazioni sulla riducibilità del catalizzatore e sulla forza dell'interazione chimica metallo/supporto. Il campione (0,050 g) è stato pretrattato in una miscela flusso 5% O₂/He (20 cm³ min⁻¹) a 300 °C per 30 min. La riduzione è stata realizzata facendo fluire una miscela 5% H₂/Ar (30 cm³ min⁻¹) a 50 °C e innalzando la temperatura fino a 500 °C, con una velocità di riscaldamento di 10 °C min⁻¹, e mantenendo la temperatura finale per 1 ora. Il consumo e il desorbimento di H₂ sono stati misurati con un rivelatore a termoconduttività a TCD, calibrato dalla riduzione di una massa nota di CuO (purezza 99,99% Sigma Aldrich). Prima di fluire nel rivelatore, l'H₂O prodotta nella reazione è stata rimossa in una trappola con soda-lime.

La riduzione a temperatura programmata dei catalizzatori xNiCe e del supporto puro r-CeO₂ è stata eseguita fino a 500 °C. I profili corrispondenti sono riportati in Figura 3a. Su r-CeO₂ puro, la riduzione superficiale Ce(IV) → Ce(III), (Eq. 8), inizia sopra i 300 °C e continua fino a 500 °C. Il consumo di idrogeno, per il supporto puro, corrisponde ad una riduzione di circa il 20 % del Ce(IV)(Figura 3a curva 1).

I profili H₂-TPR dei campioni xNiCe mostrano picchi di riduzione in due regioni di temperatura sopra e sotto i 350 °C. Picchi al di sotto di 350 °C, meno intensi, sono assegnati alla riduzione di piccole particelle di NiO o ad una piccolissima frazione di Ni(II) in soluzione solida con CeO₂, Ni–O–Ce. Questo picco non viene osservato sul supporto CeO₂ puro, suggerendo che esso sia correlato alla presenza di nichel, che può facilitare la riduzione superficiale di CeO₂. Il picco a 380 °C, più intenso, è assegnato alla riduzione di particelle di NiO disperse su ceria; la debole spalla sopra i 400 °C è assegnata a una piccola frazione di NiO avente una forte interazione con il supporto. Il consumo sperimentale totale di idrogeno aumentava con il contenuto di nichel (Tabella 2). Il consumo teorico di idrogeno per la riduzione del Ni (Eq. 9) corrisponde al rapporto molare H₂/Ni = 1.



Considerando che tutto il nichel nel campione calcinato sia inizialmente NiO e assumendo che esso si sia completamente ridotto nel trattamento, come suggerito dalla forma e dalla posizione dei picchi attribuiti al nichel, la differenza tra il consumo totale sperimentale di idrogeno e quello totale teorico, equivalente al numero di moli di nichel, è attribuita alla riduzione del cerio, e consente di valutare la percentuale di Ce(IV) ridotto a Ce(III). Il rapporto tra idrogeno consumato e moli di nichel metallico (H₂/Ni), la percentuale di riduzione del Ni, il consumo di H₂ per la riduzione di Ce⁴⁺ e la percentuale di Ce³⁺ sono riportati nella Tabella 2. Il consumo sperimentale di idrogeno era molto maggiore di 1 solo per il campione più diluito 2NiCe, corrispondente a una riduzione del 20 % della ceria, mentre era molto vicino al valore 1 per i campioni con maggiore contenuto di Ni, e corrispondeva ad un massimo di 2,9 % di riduzione della ceria. Questo è in accordo con il fatto che il campione meno concentrato in nickel, ha mantenuto una superficie elevata di 73 m²g⁻¹, mentre gli altri campioni hanno mostrato un notevole decremento della superficie (vedi paragrafo §2.2.6).

I campioni ridotti sono stati raffreddati in idrogeno fino a temperatura ambiente e l'idrogeno chemisorbito è stato quantificato nel successivo esperimento H₂-TPD.

Tabella 2. Riducibilità del nichel e dell'ossido di cerio

| campione | Ni mmol g ⁻¹ | Ce mmol g ⁻¹ | H ₂ consumato mmol g ⁻¹ | H ₂ /Ni mol/mol | H ₂ consumato in riduzione Ce(IV) mmol g ⁻¹ | Ni ⁰ (%) | Ce ³⁺ (%) ⁽¹⁾ |
|----------|----------------------------|----------------------------|---|-------------------------------|---|------------------------|--|
| 2NiCe | 0.29 | 5.71 | 0.87 | 3.00 | 0.58 | 100 | 20 |
| 4NiCe | 0.92 | 5.54 | 0.98 | 1.06 | 0.08 | 100 | 2.9 |
| 8NiCe | 1.44 | 5.24 | 1.46 | 1.02 | 0.02 | 100 | 1.0 |
| 12NiCe | 2.28 | 4.90 | 2.26 | 1.00 | 0.0 | 100 | 0.0 |

⁽¹⁾ Ce(IV) ridotto a Ce(III) (espresso come percento sul totale)

2.2.3 Caratterizzazione H₂-TPD: dispersione del nichel

La misura della quantità di H₂ adsorbito sul nichel ridotto fornisce informazioni sulla dimensione delle particelle e sulla dispersione del metallo sul supporto dopo il trattamento di riduzione, un fattore che influenza direttamente l'attività catalitica. Gli esperimenti di chemisorbimento e desorbimento di idrogeno a temperatura programmata (H₂-TPD) sono stati condotti con lo stesso apparato di flusso utilizzato per gli esperimenti TPR. Il campione (0,050 g), preridotto nell'esperimento H₂-TPR, è stato raffreddato fino a 50 °C in flusso di idrogeno (30 cm³ min⁻¹) per favorire il chemisorbimento di idrogeno. Il campione è stato poi riscaldato in flusso di argon (30 cm³ min⁻¹, velocità di riscaldamento 20 °C min⁻¹) da 50 °C fino a 500 °C, ottenendo il desorbimento dell'idrogeno chemisorbito sulla superficie.

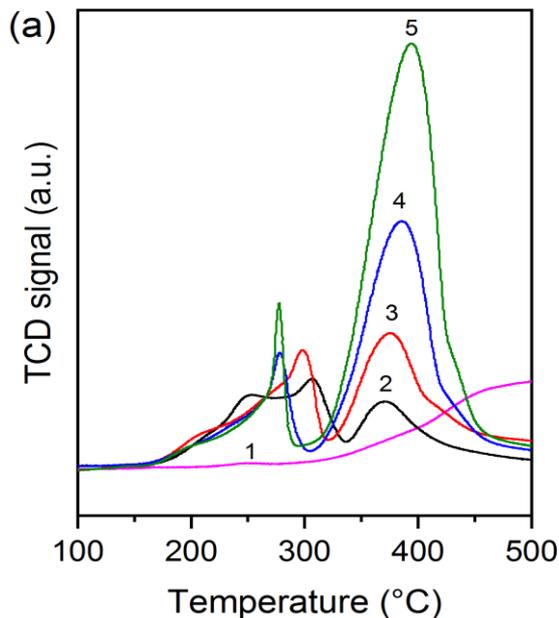


Figura 3 a. Riduzione in rampa di temperatura (H₂-TPR) dei campioni: nanorod-CeO₂ (1), 2NiCe(2), 4NiCe (3), 8NiCe(4), 12NiCe (5).

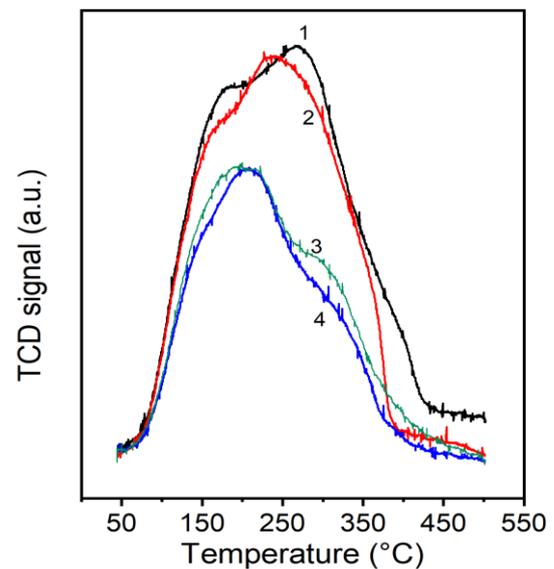


Figura 3 b. Desorbimento di idrogeno in rampa di temperatura (H₂-TPD) dei campioni: 2NiCe(1), 4NiCe (2), 8NiCe(3) 12NiCe (4).

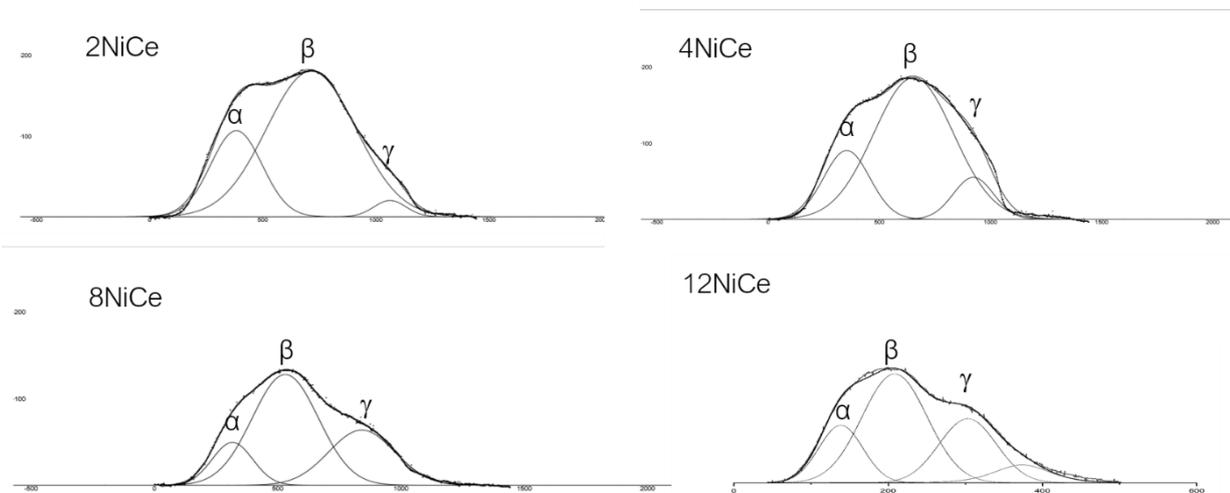


Figura 4. peak fitting dei profili H₂-TPD dei campioni Ni/CeO₂

Nella Figura 3b sono riportati i profili H₂-TPD dei campioni NiCe. Il picco di desorbimento è costituito da una componente (α) a bassa temperatura (75-250 °C) attribuita a idrogeno adsorbito su atomi di nichel, e due o più componenti a temperatura maggiore di 250 °C (β e γ), attribuite a idrogeno adsorbito su CeO₂ come ossidrilie per effetto di spill-over. Si osserva che all'aumentare del contenuto di nichel, sia la componente del picco di desorbimento α che le componenti attribuite all'adsorbimento sul supporto diminuiscono di intensità. Dalla deconvoluzione dei picchi (peak fitting) (Figura 4) è possibile ricavare l'area della componente α corrispondente a H₂ adsorbito sul nichel, da cui possiamo ottenere una stima della dimensione delle particelle di nichel attivo, $d_{Ni}^{TPD}(nm)$ e della dispersione del nichel, $D_{Ni}(\%)$, in base alle equazioni (Eq.10, Eq.11), assumendo come stechiometria di chemisorbimento Ni:H = 1:1

$$(10) d_{Ni}^{TPD}(nm) = \frac{f \cdot W_{Ni}}{\rho_{Ni} \cdot \eta \cdot N_A \cdot S_f \cdot A_{Ni}} \times 10^5$$

$$(11) D_{Ni}(\%) = \frac{\eta \cdot S_f \cdot M_{Ni}}{W_{Ni}} \times 10^4$$

dove $f = 6$, fattore geometrico per una particella sferica;

W_{Ni} = % in peso di Ni;

ρ_{Ni} = 8.9 g/cm³ densità del Ni;

η = H₂ adsorbito (mol/g);

N_A = 6.023×10²³;

$S_f = 2$, fattore stechiometrico per il chemisorbimento di H₂ (H₂ mol/Ni mol);

A_{Ni} = 6.51×10⁻¹⁶ cm² area superficie occupata da atomo di nichel;

M_{Ni} = massa atomica del Ni: 58.69 g/mol;

Nella Tabella 3 sono riportati i dati e i parametri ottenuti. Come atteso, la dimensione delle particelle di nichel aumenta con il contenuto di nichel da 2,2 a 35,8 nm. In accordo con l'aumento del diametro delle particelle, la corrispondente dispersione di nichel diminuisce da 45,8 % a 2,8 %.

Tabella 3. H₂ desorbito, dispersione e dimensione delle particelle di nichel

| campione | Area picco | | | H ₂ adsorbito | | | |
|----------|------------|---------|----------|----------------------------------|---|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | α | β | γ | totale $\mu\text{mol g}^{-1}$ | Ni-H $\mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{Ni}}^{\text{TPD}}$ (nm) | $D_{\text{Ni}}^{\text{TPD}}$ (%) |
| 2NiCe | 15563 | 43531 | 30169 | 267,8 | 65,98 | 2,2 | 45,8 |
| 4NiCe | 23549 | 83985 | 12540 | 255,2 | 50,05 | 9,2 | 10,9 |
| 8NiCe | 10245 | 43214 | 21404 | 163,2 | 22,33 | 32,6 | 3,1 |
| 12NiCe | 4886 | 13667 | 9473 | 183,5 | 32,09 | 35,8 | 2,8 |

2.2.4 Caratterizzazione strutturale XRD

I diffrattogrammi ai raggi X delle polveri (XRD) sono stati registrati utilizzando un diffrattometro Scintag X1 dotato di una sorgente Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), in configurazione Bragg-Brentano $\theta - \theta$, nell'intervallo $2\theta = 20 - 80$ con incrementi di $0,05^\circ$ e tempo di acquisizione 3 s. Le dimensioni dei cristalliti NiO, Ni⁰ e CeO₂ sono state stimate dalle riflessioni: NiO (200), Ni (111) e CeO₂ (111) utilizzando l'equazione di Scherrer.

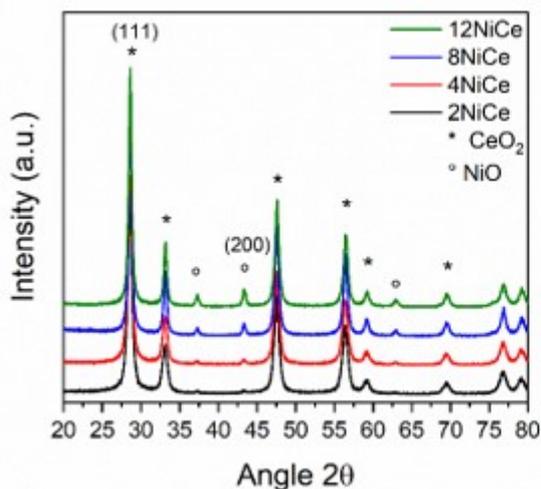
$$(12) d_i^{\text{XRD}} = K\lambda/\beta \cos \theta$$

dove K è il fattore di forma adimensionale, con un valore vicino all'unità, λ la lunghezza d'onda dei raggi X, β è l'ampliamento del picco di diffrazione alla metà dell'intensità massima dopo aver sottratto l'allargamento strumentale, e θ l'angolo di Bragg.

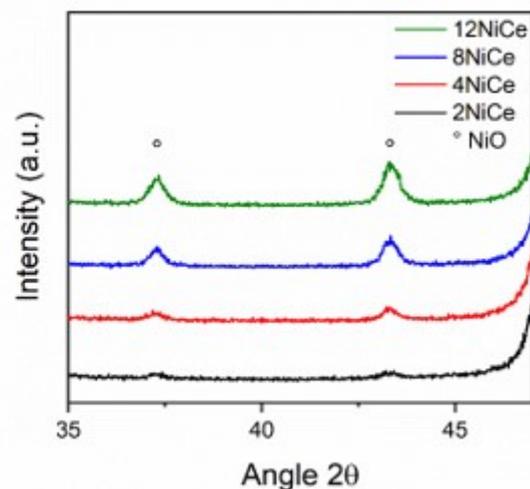
I campioni sono stati analizzati sia dopo calcinazione che dopo riduzione. Tutti i catalizzatori calcinati hanno mostrato i principali picchi di diffrazione a $2\theta = 28,6^\circ$ (111), $33,1^\circ$ (200), $47,6^\circ$ (220), $56,4^\circ$ (311), tipici della fase cubica fluorite di CeO₂ (scheda JCPDS 81-0792), e diffrazioni deboli a $2\theta = 37,3^\circ$ (111), $43,5^\circ$ (200), $62,0^\circ$ (222), assegnate alla fase cubica NiO (scheda JCPDS 78-0643) (Figura 4 a, b). L'intensità dei picchi di NiO aumenta con il contenuto di Ni.

Non si osservano shift delle riflessioni di CeO₂ con valori maggiori di $\Delta(2\theta) = 2$, suggerendo che l'eventuale incorporazione di ioni Ni(II) nel reticolo di CeO₂, con formazione di una soluzione solida, è molto limitata. La dimensione media dei cristalliti di CeO₂, $d_{\text{CeO}_2}^{\text{XRD}}$, aumenta con il contenuto di nichel da circa 12 nm fino a 18-20 nm (Tabella 4). La dimensione media dei cristalliti di NiO, $d_{\text{NiO}}^{\text{XRD}}$, calcolata dalla riflessione (200), aumenta da 14 nm per il campione 2NiCe fino a 18-21 nm per i campioni 4NiCe, 8NiCe e 12NiCe (Tabella 4).

a)



b)



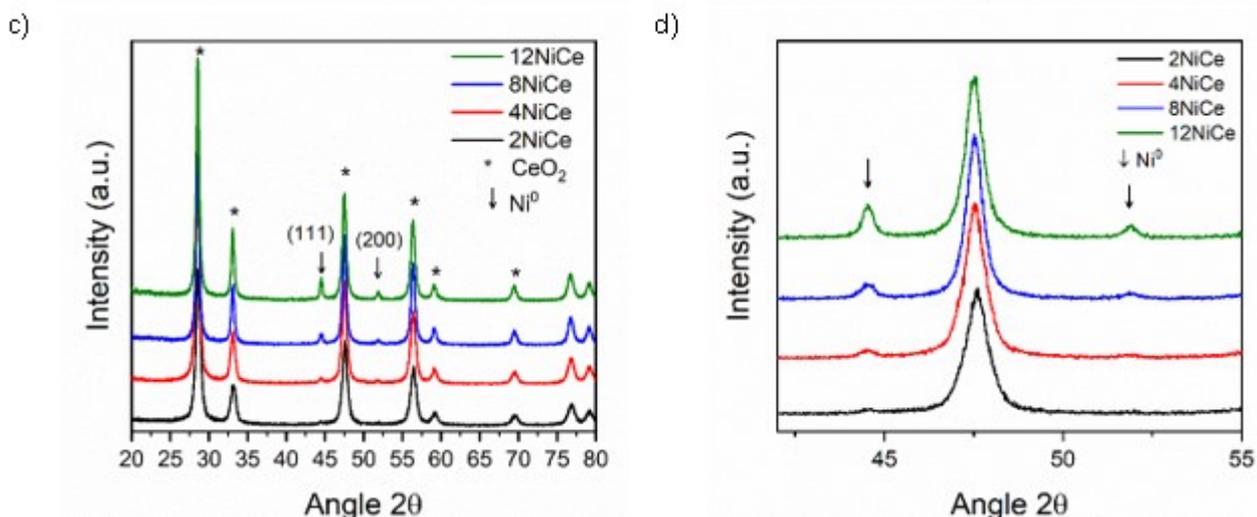


Figura 5. Spettri di diffrazione XRD dei catalizzatori calcinati (a, b), ridotti in H₂ a 500 °C (c, d): range 2θ= 20-80 (a, c), e in dettaglio 42-55 (b, d)

I diffrattogrammi dei campioni Ni/r-CeO₂ ridotti, (Figura 4 b,c) hanno mostrato: i) i picchi di CeO₂ con struttura di fluorite cubica, con la stessa posizione, intensità e larghezza a metà picco (FWHM), dei campioni calcinati, indicando un'elevata resistenza alla sinterizzazione del supporto r-ceria; ii) due deboli picchi di diffrazione a 2θ = 44,5 ° e 51,8 ° assegnati ai piani cristallografici (111) e (200) della fase cubica a faccia centrata del Ni⁰ (JCPDS 04-850); iii) l'assenza della fase NiO. Questi risultati confermano che NiO è stato completamente ridotto a Ni⁰ metallico durante la riduzione a 500 °C per 1 ora. L'intensità dei picchi di Ni⁰ cresce con il contenuto di Ni.

La dimensione media dei cristallini di Ni⁰, d_{Ni}^{XRD}, nei campioni ridotti (Tabella 4) è molto simile alla dimensione dei cristalliti di NiO prima della riduzione del campione, d_{NiO}^{XRD}, senza evidenza di sinterizzazione, suggerendo una forte interazione nichel/supporto. Solo per il campione più concentrato (Ni = 12 wt.%) la dimensione dei cristallini di nichel aumenta da 18 nm per NiO su campione calcinato, fino a 27 nm per Ni⁰ dopo la riduzione, evidenziando una limitata sinterizzazione.

Tabella 4. Analisi XRD dei campioni calcinati e ridotti: dimensione dei cristalliti

| campioni | calcinati | | ridotti | |
|----------|---|---|---|--|
| | d _{CeO₂} ^{XRD} (nm) | d _{NiO} ^{XRD} (nm) | d _{CeO₂} ^{XRD} (nm) | d _{Ni} ^{XRD} (nm) |
| 2NiCe | 12 | 14 | 12 | 15 |
| 4NiCe | 13 | 21 | 13 | 19 |
| 8NiCe | 20 | 20 | 20 | 21 |
| 12NiCe | 18 | 18 | 18 | 27 |

2.2.5 Caratterizzazione morfologica FE-SEM

La morfologia dei campioni NiCe ridotti è stata studiata utilizzando un microscopio elettronico a scansione di emissioni di campo FE-SEM (Zeiss Sigma 300 VP).

Le immagini FE-SEM dei catalizzatori NiCe mostrano la formazione della morfologia nanorods (Figura 6). Nel campione più concentrato 12NiCe si osserva tuttavia che i nanorods presentano un certo grado di fusione in grani.

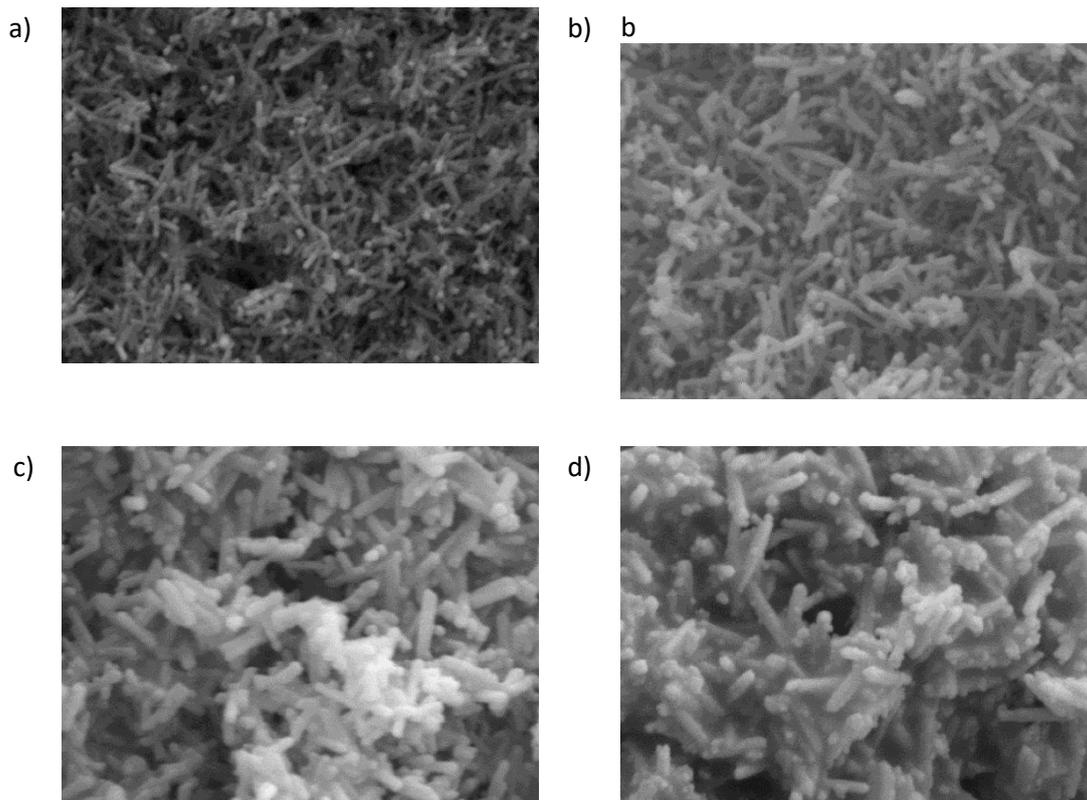
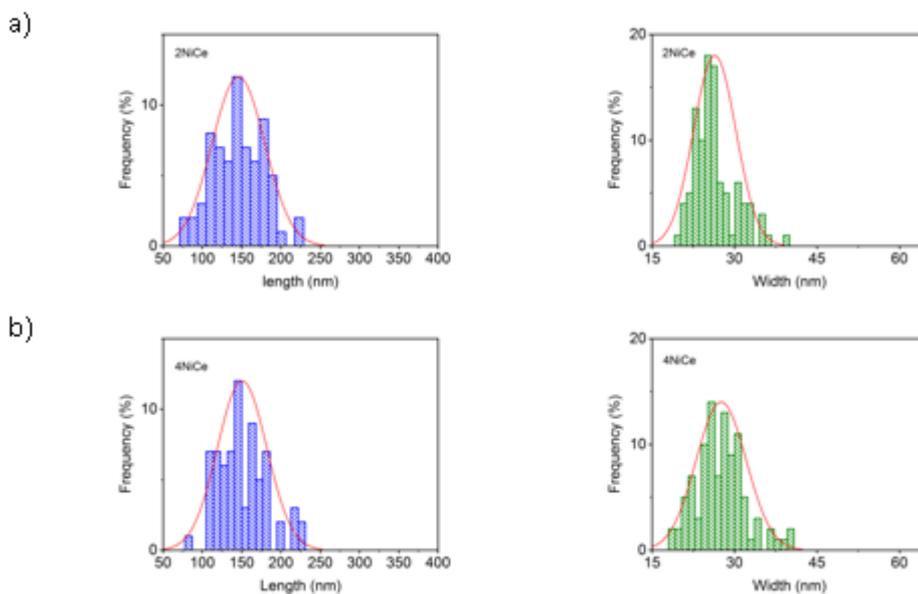


Figura 6. Immagini FE-SEM dei campioni 2NiCe (a) , 4NiCe (b), 8NiCe (c), 12NiCe (d).

Le distribuzioni della larghezza e della lunghezza dei nanorods, relative a circa 100 nanorods, sono riportate nella Figura 7. I relativi valori medi di lunghezza e larghezza sono riportati nella Tabella 5. Sia la lunghezza che la larghezza media aumentano all'aumentare del contenuto di nichel in accordo con la diminuzione della superficie specifica (vedi in seguito analisi BET). Tutti i campioni mostrano un rapporto lunghezza-larghezza dei nanorods, maggiore di 5 indicando una anisotropia strutturale ben sviluppata e caratteristica della morfologia a bacchetta.



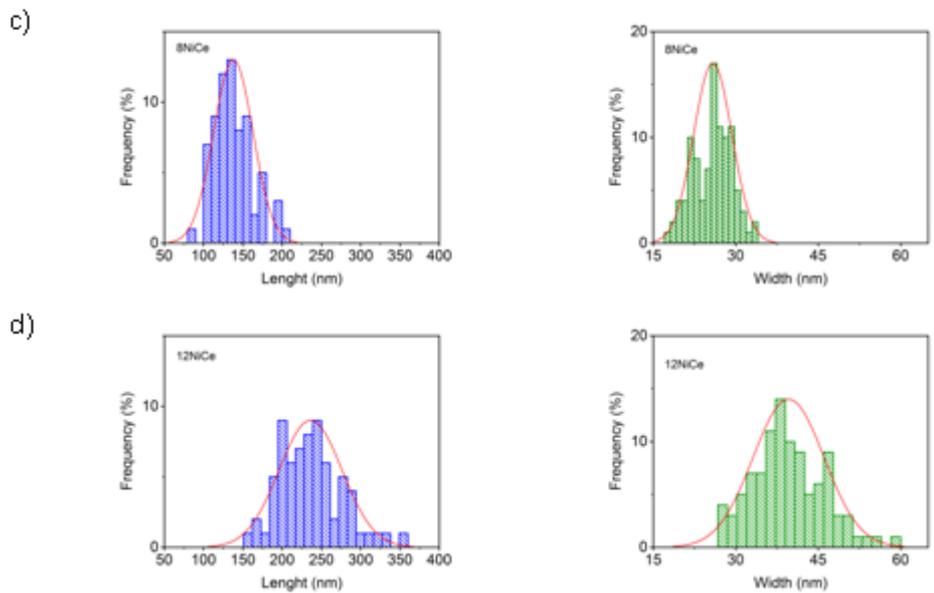


Figura 7. Distribuzione della Lunghezza e larghezza dei nanorods nei campioni 2NiCe (a), 4NiCe (b), 8NiCe (c), 12NiCe (d).

Tabella 4. Morfologia dei nanorods nei campioni NiCe ridotti

| | lunghezza (nm) | larghezza (nm) | lunghezza/larghezza |
|--------|-------------------|-------------------|---------------------|
| 2NiCe | 146 | 26 | 5.5 |
| 4NiCe | 151 | 28 | 5.4 |
| 8NiCe | 138 | 26 | 5.3 |
| 12NiCe | 236 | 40 | 6.0 |

La dispersione del nichel sul supporto r-CeO₂ è stata studiata mediante analisi Energy Dispersive X-ray Spectrometry EDS (elemental mapping) dopo il trattamento di riduzione (Figura 8 a, b). Le immagini mostrano la distribuzione degli atomi di cerio (blu) e degli atomi di nichel (magenta). Il nichel appare uniformemente disperso su tutti i campioni. In Figura 8b è riportato il campione 12NiCe con distribuzione degli atomi di cerio (magenta) e degli atomi di nichel (verde). L'immagine suggerisce la presenza di alcune limitate zone di maggiore aggregazione del nichel dovute a un certo grado di sinterizzazione del metallo.

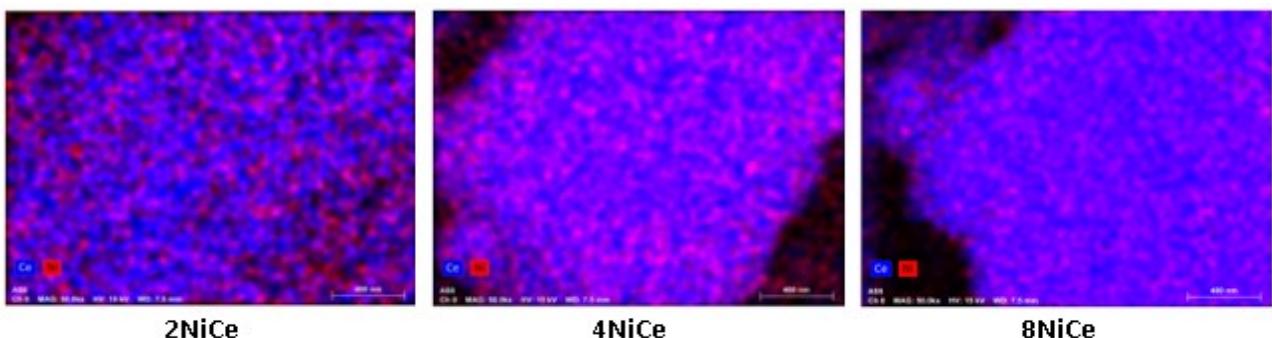


Figura 8 a. Analisi EDS: mappa elementare del cerio (magenta) e del nichel (blu) sui campioni NiCe

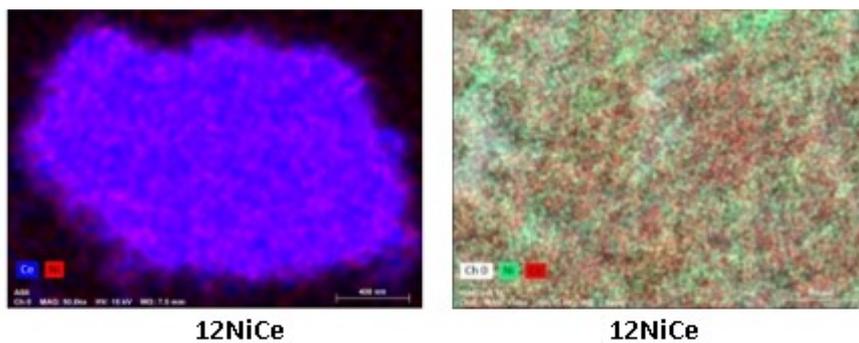


Figura 8 b. Analisi EDS: mappa elementale del campione 12NiCe utilizzando due diversi ingrandimenti e diversi

2.2.6 Caratterizzazione morfologica BET e BJH

Le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N₂ sono state ottenute ad una temperatura di 77 K usando un apparecchio Micromeritics Gemini V. La superficie è stata calcolata con il metodo Brunauer–Emmett–Teller (BET) nell'intervallo di pressione di equilibrio 0,05 < P/P° < 0,5. La distribuzione della dimensione dei pori è stata ottenuta dal ramo di desorbimento dell'isoterma usando il metodo Barrett–Joyner–Halenda (BJH) e il volume totale dei pori è stato calcolato dal punto di adsorbimento massimo a P/P° = 0,99. Prima dell'adsorbimento di N₂, il campione è stato trattato in flusso di He a 350 °C per 1 ora.

I catalizzatori ridotti hanno mostrato una isoterma di adsorbimento e desorbimento classificata come Tipo II, con ciclo di isteresi di tipo H1, con i due rami verticali quasi paralleli, caratteristici di agglomerati uniformi e di distribuzioni ristrette delle dimensioni dei pori, tipici di materiale non poroso o macroporoso (Figura 9a). Sono state misurate l'area specifica (A.S.) e l'area specifica normalizzata (A.S.^{norm}), quest'ultima ottenuta sottraendo la massa di nichel supportato secondo l'equazione (Eq. 13):

$$(13) \quad (A.S.)^{norm} = (A.S.)/(1 - W_{Ni})$$

Le proprietà morfologiche dei campioni ridotti sono riportate nella Tabella 5. L'area specifica di nanorod-ceria è di 90-116 m²g⁻¹. L'area specifica dei catalizzatori NiCe diminuisce notevolmente in funzione del contenuto di nichel, da 73 m² g⁻¹ del campione 2NiCe a 28 m² g⁻¹ del campione 12NiCe. Anche l'area specifica normalizzata diminuisce da 74 a 32 m² g⁻¹, suggerendo che l'aggiunta di nichel abbia causato il blocco dei pori. In accordo, il volume dei pori diminuisce da 0,49 a 0,21 cm³ g⁻¹. Al contrario, il diametro dei pori, compreso tra 30 e 39 nm, appare non dipendente dal contenuto di nichel, suggerendo che la sintesi del catalizzatore in un singolo stadio "one pot" non modifichi molto la porosità della ceria. I profili di distribuzione della dimensione dei pori (Pore Size Distribution, PSD), riportati nella Figura 8b, hanno mostrato una piccola frazione di pori piccoli con diametro 3–6 nm, assegnati alla struttura di r-CeO₂, e una larga frazione di pori grandi nell'intervallo 20–90 nm, assegnati all'agglomerazione del materiale. La quantità di pori piccoli è circa la stessa in tutti i campioni, mentre la quantità di pori nell'intervallo 20-90 nm varia notevolmente.

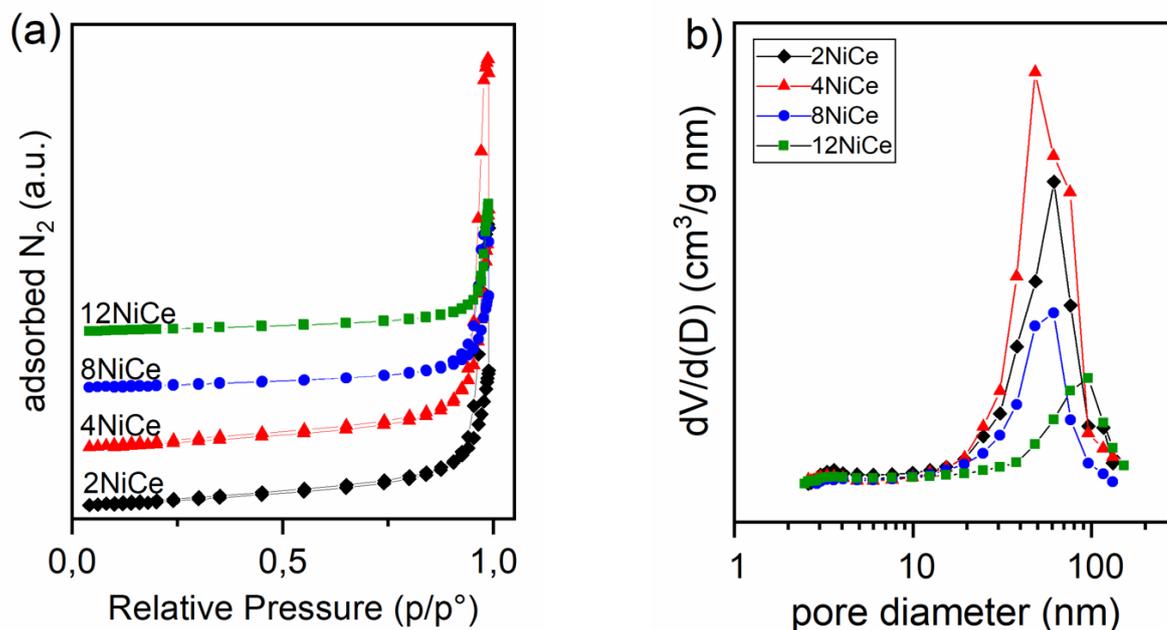


Figura 9. Isotherme di adsorbimento e desorbimento di N₂ (a) e distribuzione del diametro dei pori (PSD) (b).

Tabella 5. Morfologia BET e BJH dei campioni ridotti

| | A.S. (m ² g ⁻¹) | A.S. ^{norm} (m ² g ⁻¹) | Volume pori (cm ³ g ⁻¹) |
|--------------------|---|---|---|
| r-CeO ₂ | 90-116 | - | 0.40 |
| 2NiCe | 73 | 74 | 0.49 |
| 4NiCe | 65 | 69 | 0.68 |
| 8NiCe | 34 | 37 | 0.28 |
| 12NiCe | 28 | 32 | 0.21 |

2.3 Attività catalitica per il dry reforming di CO₂

2.3.1 Attività e selettività in funzione della temperatura

L'attività per il dry reforming del metano con CO₂ è stata testata in un reattore al quarzo a letto fisso (6 mm di diametro, 300 mm di lunghezza) inserito in un forno tubolare e collegato ad un apparato di flusso a pressione atmosferica con quattro regolatori di flusso di massa indipendenti (170A MKS). La temperatura del letto catalitico è stata misurata da un filamento di termocoppia inserito nel reattore a contatto con il catalizzatore. La miscela di gas è stata analizzata mediante gascromatografo Agilent 7820 dotato di colonna Molecular Sieve X13 (per separare H₂, N₂, CO, CH₄), colonna Hayesep Q (per separare CO₂) e rivelatore di termoconduttività (TCD). Uno schema semplificato dell'apparato di flusso è riportato in Figura 10.

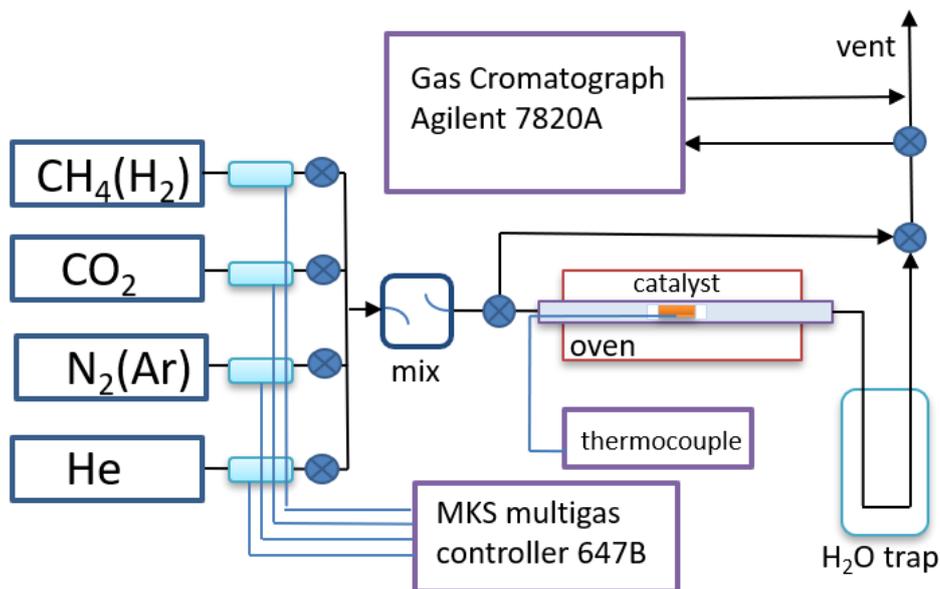


Figura 10. Schema semplificato della linea in flusso per test di catalisi

Il campione (40 mg) pressato a 4 tonnellate e macinato in un mortaio di agata, è stato miscelato con 100 mg di carburo di silicio, introdotto nel reattore e ridotto in-situ con flusso H₂/Ar 50 vol.% (100 cm³ min⁻¹), aumentando la temperatura da RT fino a 800 °C, con una rampa di 10 °C min⁻¹, e mantenendolo poi a 800 °C per 1 ora. Quindi, la miscela reagente in rapporto stechiometrico CO₂:CH₄:N₂:He = 20:20:20:140 vol.% e portata totale 200 cm³ min⁻¹, è stata immessa nel reattore a 800 °C. Il GHSV, cioè la quantità di gas che entra nel reattore per unità di tempo e per unità di volume del catalizzatore, era 300 L g⁻¹ h⁻¹. Il test catalitico è stato eseguito nell'intervallo di temperatura 800-545 °C con decrementi di temperatura di 50 °C. Le conversioni percentuali di CH₄ e di CO₂ (X_i %) sono state calcolate in base all'equazione (Eq. 14) e le rese percentuali (Y %) in base alle equazioni (Eq. 15 e Eq. 16), usando N₂ come standard interno, dove %i⁰ e %N₂⁰ sono le concentrazioni in entrata dei reagenti (i = CH₄ or CO₂) e di N₂, e %i e %N₂ sono le concentrazioni in uscita dal reattore.

$$(14) \quad X_i(\%) = \left(1 - \frac{\%i\%N_2^0}{\%i^0\%N_2}\right) \times 100$$

$$(15) \quad Y_{CO}(\%) = \left(\frac{\%CO}{\%CO_2 + \%CO + \%CH_4}\right) \times 100$$

$$(16) \quad Y_{H_2}(\%) = \left(\frac{\%H_2}{2\%CH_4^0}\right) \times 100$$

Il bilancio del carbonio è calcolato in base alla reazione (Eq. 17), dove F⁰ e F sono il flusso totale in entrata e in uscita dal reattore, rispettivamente:

$$(17) \quad C_{bal} = \frac{F(\%CO_2 + \%CO + \%CH_4)}{F^0(\%CO_2^0 + \%CH_4^0)} \times 100$$

Il rapporto H₂/CO è calcolato come rapporto molare.

La velocità di reazione per il consumo di CH₄ (-r_{CH₄}) è calcolata con l'equazione (Eq. 18) dove F⁰_i è il flusso in entrata di CH₄ e m (g) è la massa di catalizzatore.

$$(18) \quad -r_i(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{F_i^0 \cdot X_i}{m}$$

L'energia di attivazione apparente, E_a , è stata calcolata in base l'equazione di Arrhenius (Eq. 19), dove R è la costante del gas ($8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T è la temperatura di reazione in Kelvin e C è il logaritmo naturale del fattore pre-esponenziale.

$$(19) \quad \ln(r) = -\frac{E_a}{RT} + C$$

Le conversioni di CH_4 e di CO_2 e la produzione percentuale di H_2 e CO , assieme al bilancio del carbonio in funzione della temperatura nell'intervallo da 450-525 a 825 °C, sono riportate in Figura 11 a, b, c, d. La reazione DRM ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) è endotermica, quindi favorita alle alte temperature; pertanto, la conversione dei reagenti aumentava con la temperatura. I prodotti di reazione erano esclusivamente CO e H_2 . Come atteso, a causa del verificarsi della reazione RWGS che produce CO e consuma entrambi CO_2 e H_2 , la conversione di CO_2 era sempre di poco maggiore della conversione del metano a tutte le temperature. Il bilancio del carbonio era pari a $100 \pm 4 \%$ a tutte le temperature, suggerendo una limitata deposizione di carbone sulla superficie.

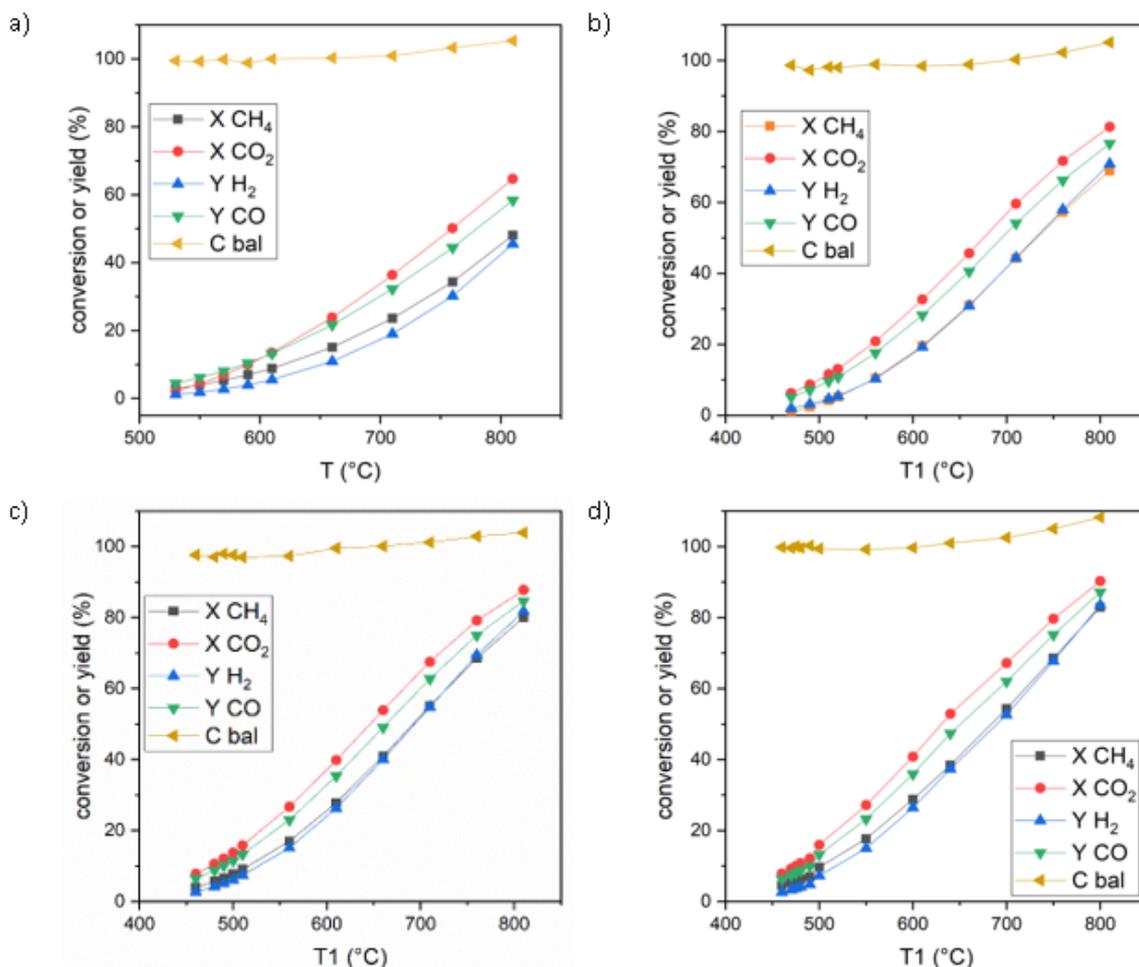


Figura 11. Conversione di CH_4 (%); conversione di CO_2 (%), produzione di H_2 (%), produzione di CO (%), e bilancio di carbonio (%) in funzione della temperatura, per i campioni 2NiCe (a), 4NiCe (b), 8NiCe (c), 12NiCe (d). Il totale del carbonio nel flusso in uscita supera il 100 % a valori alti di temperatura a causa delle incertezze nella misura sperimentale al variare della pressione in uscita.

Nelle Figura 12 a e b, sono riportate le conversioni di CO_2 e di metano e il rapporto H_2/CO , dei campioni con diverso contenuto di nichel. La conversione cresce con il contenuto di nichel: a 800 °C, X_{CH_4} è pari a 60 % sul campione 2NiCe e pari a 82 % sul campione 12NiCe.

Essendo la concomitante reazione RWGS esotermica, essa è ostacolata al crescere della temperatura e, di conseguenza, la selettività della reazione DRM, definita come il rapporto H_2/CO , aumentava con la temperatura. Ad 800 °C la selettività aveva valori compresi tra 0.8 e 1.1 in funzione del contenuto di nichel (Figura 12 c). La selettività era maggiore, ma circa uguale, nei campioni più concentrati (8 e 12wt. %), contenenti cristallini di Ni di maggiori dimensioni.

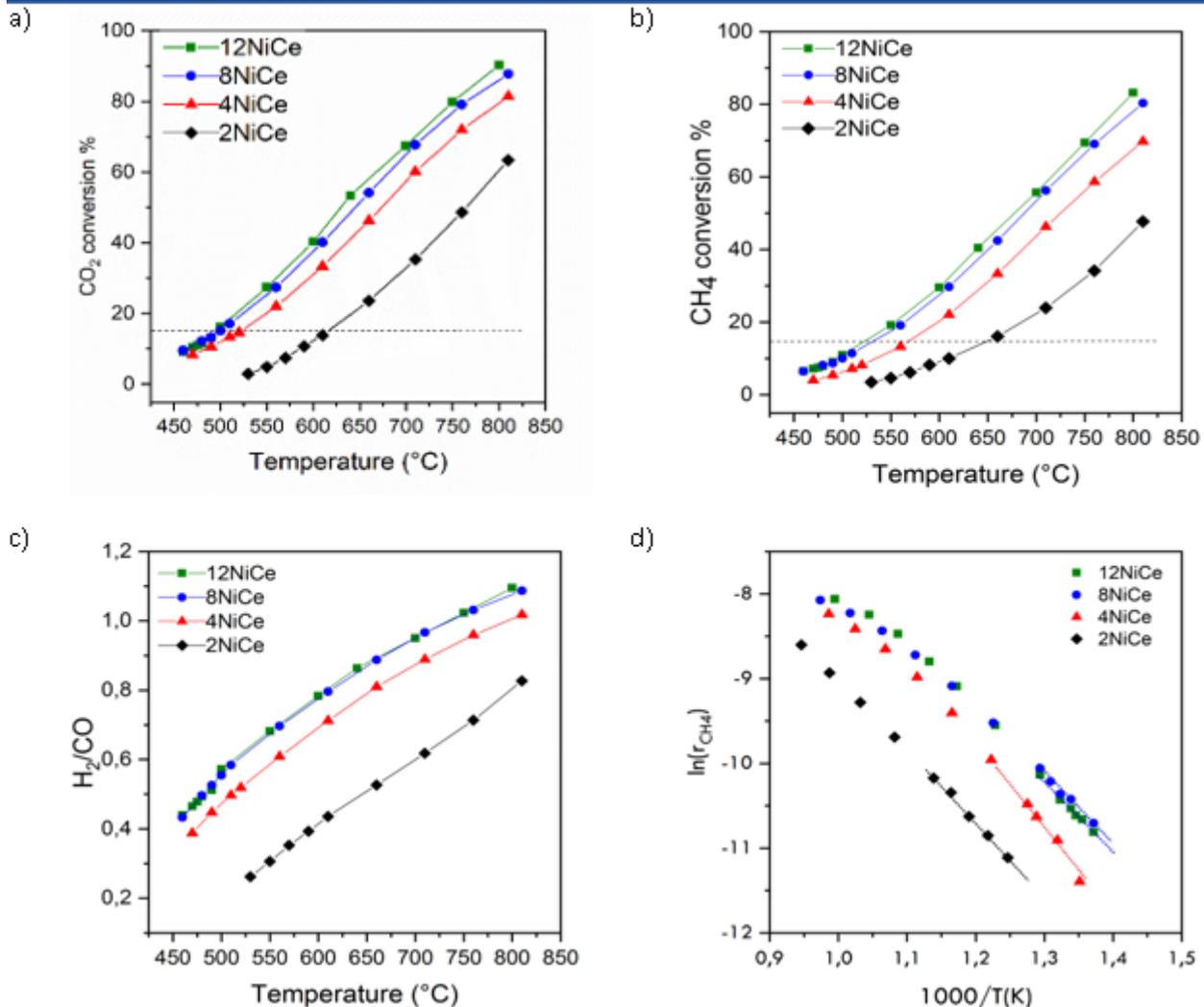


Figura 12. Confronto dell'attività catalitica dei catalizzatori NiCe con diverso contenuto di nichel: conversione di CO₂ (a), conversione di CH₄ (b) e rapporto H₂/CO (c): i punti al di sotto della linea tratteggiata (conversione 15%) sono stati utilizzati per calcolare le velocità nel plot di Arrhenius; plot di Arrhenius: $\ln(r_{CH_4})$ in funzione dell'inverso della temperatura assoluta (d).

Nella Figura 12d sono riportate le curve del logaritmo naturale della velocità di reazione del metano in funzione di $1000/T$, relative ai diversi campioni. Esse risultano lineari per valori di conversione di metano fino a circa 30-40 %. I valori dell'energia di attivazione sono stati calcolati in base alla pendenza delle rette ($y = a + bx$) in condizioni lontane dall'equilibrio, vale a dire per valori di conversione inferiori al 15 %, e sono riportati in Tabella 6. L'energia di attivazione per la reazione DRM risultava indipendente dal contenuto di metallo ed assumeva valori in totale accordo con i valori riportati in letteratura.

Tabella 6. Energia di attivazione apparente sui catalizzatori Ni-CeO₂

| | Coeff. angolare b | Ea app (kJ mol) |
|--------|-------------------|-----------------|
| 2NiCe | -8.64 | 71.8 |
| 4NiCe | -10.42 | 86.6 |
| 8NiCe | -8.13 | 67.6 |
| 12NiCe | -8.85 | 73.5 |

Dalla conversione di metano abbiamo calcolato la frequenza di turnover (TOF), cioè il numero di molecole di metano formate per secondo per sito reattivo, a tre diverse temperature, 600 °C, 650 °C e 700 °C. Il TOF è stato calcolato utilizzando il valore di dispersione del nichel sulla superficie ottenuto dall’analisi TPD, con la formula (Eq. 20):

$$(20) \text{ TOF } (s^{-1}) = \frac{F_{CH_4} X_{CH_4} M_{Ni}}{m D_{Ni} W_{Ni}} \times 10^4$$

Dove F_{CH_4} = portata di CH₄ (mol s⁻¹); X_{CH_4} = conversione di CH₄ (%) e m è la massa di catalizzatore (g).

Il TOF è stato calcolato a partire dalla conversione di CH₄, poiché CH₄ non è coinvolto in altre reazioni concomitanti, come nel caso di CO₂. Nella Figura 13, il TOF è stato messo in relazione con le dimensioni medie delle particelle, valutate dagli esperimenti di desorbimento di idrogeno (TPD), per valutare se la dimensione della particella influenzi l’attività specifica degli atomi di nichel che la compongono, cioè se la reazione sia sensibile alla struttura (*structure sensitive*). La frequenza di turnover cresceva con la dimensione delle particelle fino ad un contenuto di nichel pari a 8 wt.%, corrispondente ad una dimensione media delle particelle di nichel pari a circa 33 nm e diminuiva nel campione più concentrato (12 wt.%). I dati mostrano che l’attività per atomo di nichel aumentava con la dimensione delle particelle fino a 33 nm. Una possibile spiegazione per questo comportamento è che le nanoparticelle più piccole siano maggiormente soggette alla ossidazione ad opera di CO₂ e possano quindi seguire un diverso meccanismo di reazione. In accordo, le particelle più piccole mostravano una maggiore attività per la RWGS, con maggiore produzione di CO, e di conseguenza minore selettività H₂/CO (Figura 12 c). Per il campione più concentrato (12 wt.%), possiamo ipotizzare che la crescita del volume della particella abbia comportato una diminuzione dei siti attivi esposti in superficie.

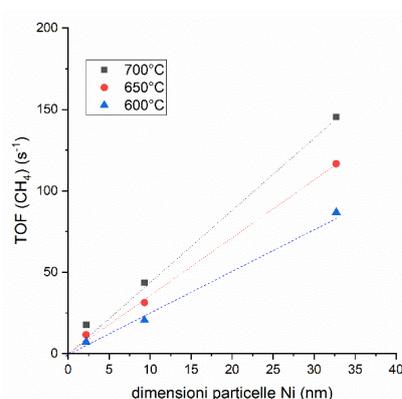


Figura 13. Frequenza di turnover per la conversione di metano a 600, 650 e 700 °C in funzione delle dimensioni medie delle particelle, calcolate con TPD, nei campioni 2NiCe, 4NiCe e 8NiCe.

Stabilità dei catalizzatori

La stabilità catalitica nel tempo di tutti i campioni è stata testata a 800 °C con esperimenti TOS (*time on stream*) condotti per 15 ore. Le conversioni di metano e diossido di carbonio in funzione del tempo, sono state riportate in Figura 14 a e b, rispettivamente. Sui campioni con contenuto di nichel maggiore o uguale a 4wt.%, l'attività si manteneva costante durante le 15 ore, mentre sul catalizzatore con contenuto 2 wt.% l'attività decadeva progressivamente nel tempo. Questa disattivazione può essere spiegata con una progressiva ossidazione delle particelle più piccole, e con una maggiore affinità per la formazione di carbone superficiale dovuta alla minore quantità di H atomico chemisorbito.

Il meccanismo generalmente accettato della reazione DRM su catalizzatori a base di Ni, prevede i seguenti passi: i) la deidrogenazione di CH₄ su siti Ni⁰ per generare specie CH_x* e atomi di carbonio reattivo C* sulla superficie; ii) l'attivazione di CO₂ su Ni⁰ o sul supporto CeO₂ che produce ossigeno reattivo di superficie, iii) la reazione del carbonio C* con l'ossigeno per produrre CO.

Il coke si può formare mediante la conversione di atomi di C* in specie di carbonio meno reattive, che possono incapsulare la superficie di Ni⁰ o possono formare filamenti di carbonio che crescono al di sotto della particella di Ni⁰, causando il distacco del nickel dal supporto. Per verificare l'eventuale formazione di carbone sulla superficie i campioni testati nell'esperimento TOS sono stati analizzati tramite FE-SEM.

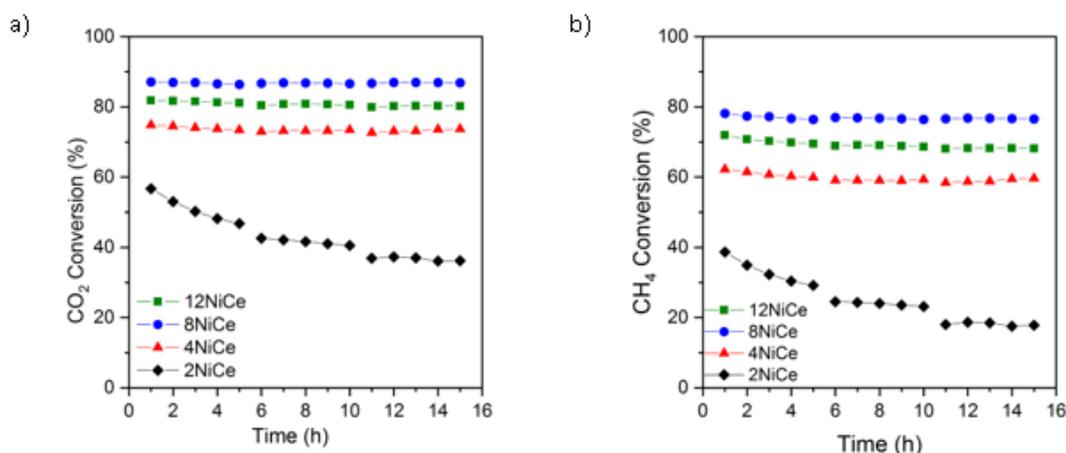


Figura 14. Esperimento TOS: conversione di CO₂ (a) e di CH₄ (b) in funzione del tempo di flusso (ore) a 800 °C.

2.3.2 Caratterizzazione FE-SEM dei campioni Ni/nanorod-CeO₂ dopo TOS

I campioni usati negli esperimenti TOS sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione a emissione di campo FEG-SEM (LEO 1530 - ZEISS) per analizzare: gli effetti sulla morfologia del tempo di esercizio (15 ore) alla massima temperatura 800 °C, e la eventuale formazione di residui carboniosi. Per effettuare l'analisi, i campioni sono stati dispersi in alcool isopropilico mediante un bagno ad ultrasuoni e depositati su un film di grafite. Si osserva che soltanto il campione con il più alto contenuto di nichel (12 wt.%) ha per lo più conservato la struttura nanorods della ceria, mentre i campioni più diluiti (2-8 wt.%) hanno subito importanti fenomeni di frattura con distruzione della morfologia nanorod e formazione di frammenti di forma cuboidale, anche con superfici piane.

Il carbone con struttura nanotubolare è presente su tutti i campioni. Il campione concentrato (Ni = 12 wt.%) sembra presentare una maggiore presenza di nanotubi di carbonio. La quantità di carbone, sia tubolare che amorfo, potrà essere quantificata con futuri esperimenti TG-DTA.

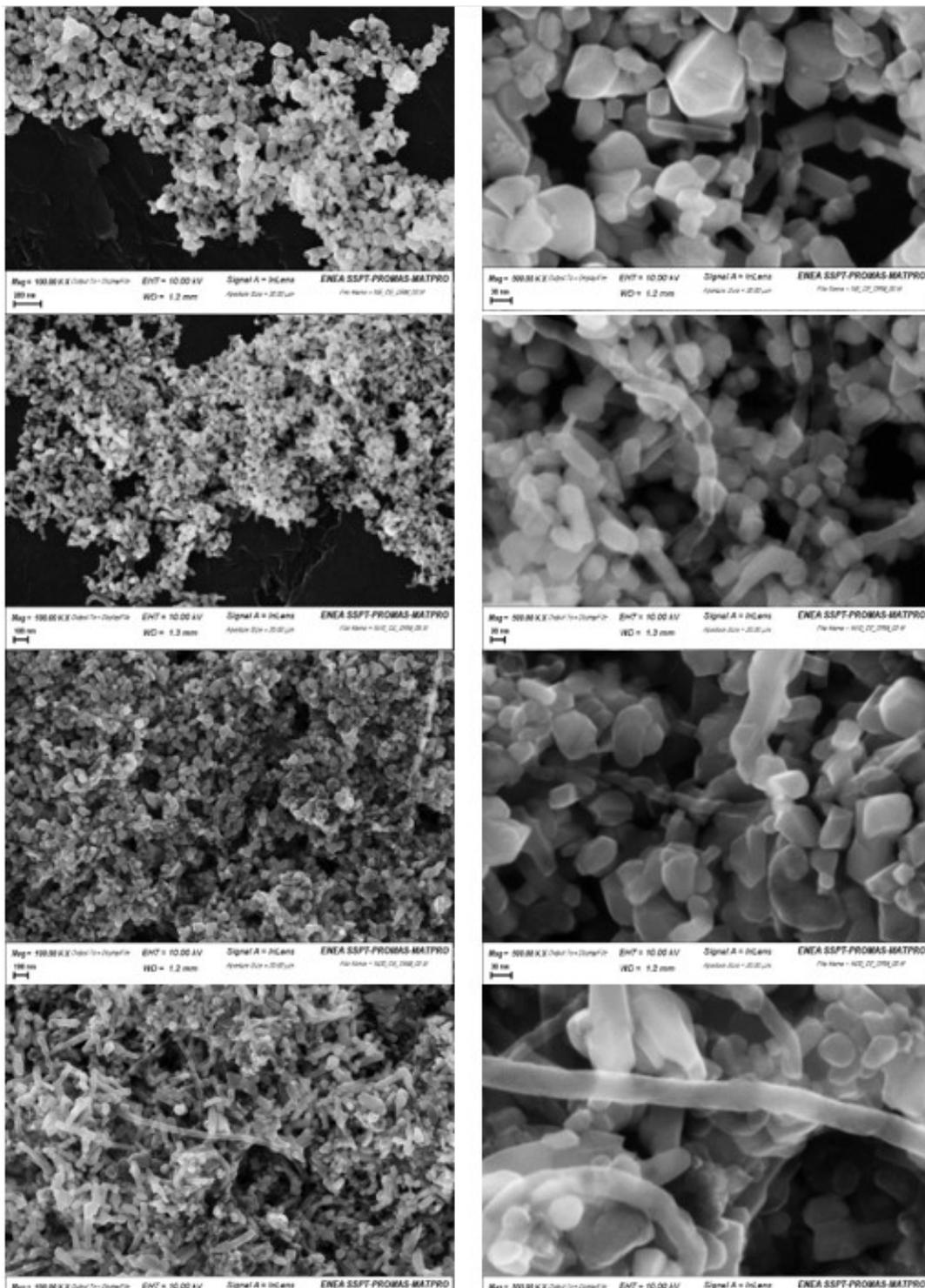


Figura 15. FE-SEM analisi dei campioni NiCe usati nel TOS per 15 ore: ingrandimento 100K x e 500K x.

2.4 Sintesi e caratterizzazione dei campioni Ru/CeO₂

2.4.1 Sintesi “one pot” del catalizzatore Ru/CeO₂(NN)

Il campione Ru/CeO₂ è stato preparato con procedura identica a quella usata per il sistema Ni/nanorod-CeO₂, riportata nel paragrafo 2.1.2. Quantità stechiometriche di nitrato di cerio(III) esaidrato e di nitrosil nitrato di rutenio(III), RuNO(NO₃)₂, corrispondenti a un rapporto molare Ru/Ce = 0.05 pari a circa 3 wt.% (massa metallo

x 100/massa catalizzatore) sono state sciolte in 40 ml di acqua demineralizzata sotto agitazione. I sali precursori sono stati precipitati in ambiente basico, riscaldati in condizioni idrotermali a 110 °C, filtrati ed essiccati. Il materiale ottenuto è stato calcinato a 550 °C per 5 ore, riscaldando in aria con una rampa di 10 °C/min. Questo campione preparato da precursori di sali di nitrato e nitroso-nitrato verrà indicato con la sigla RuCe(NN).

2.4.2 Caratterizzazione morfologica FE-SEM del campione Ru/CeO₂(NN)

Il campione calcinato 3 wt.% Ru/CeO₂ (NN) è stato per prima cosa analizzato tramite FE-SEM (ZEISS SIGMA 300), la cui immagine è riportata in Figura 16 a. Si è quindi osservato che la presenza di Ru ha causato una morfologia nano-cubo inaspettata del supporto ossido di cerio, perché questa stessa metodologia di sintesi per l'ossido puro a 110 °C, favorisce generalmente la morfologia dei nanorods anche in presenza di un metallo di transizione, come osservato nel caso dei campioni Ni/r-CeO₂ (§ 2.2.5). Sono state misurate le dimensioni del lato di 100 nanocubi e i valori sono stati riportati nell'istogramma di frequenza in Figura 16 a. I nanocubi avevano dimensioni abbastanza uniformi con un lato del cubo di 15-30 nm; alcuni nanocubi mostravano dimensioni maggiori fino a circa 40-45 nm di lato. La morfologia nanocubi era stabile dopo un trattamento di 2 ore in H₂ o Ar a 800 °C. La mappatura elementare EDS (Brucker EDS Flash S666) ha mostrato una distribuzione uniforme dell'elemento Ru (Figura 16 b), sia sul campione calcinato che sul campione ridotto in H₂. La composizione chimica misurata mediante EDS rivelava un contenuto di rutenio pari a 5,8 ± 3,8 wt.% in sufficiente accordo con il valore teorico 3,0 wt.%.

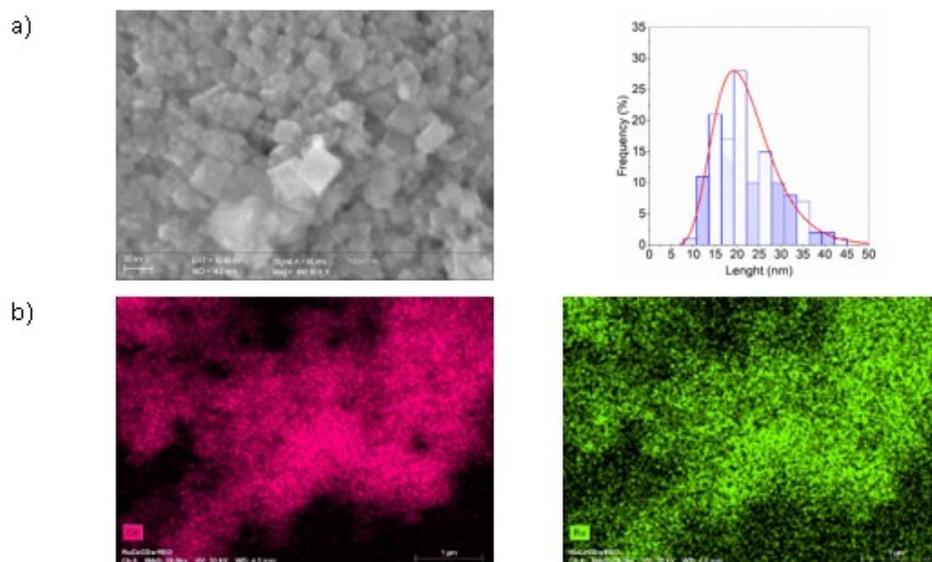


Figura 16. Immagine FE-SEM del campione Ru/CeO₂(NN) e distribuzione della lunghezza del lato del nano-cubo (a), mappa elementare EDS dell'atomo di Ce (magenta) e dell'atomo di Ru (verde) (b).

2.4.3 Sintesi "one pot" di catalizzatori Ru/CeO₂ a partire da diversi precursori

Abbiamo quindi deciso di indagare se la differente morfologia della ceria possa essere determinata dal tipo di precursore utilizzato. A questo scopo, abbiamo preparato una serie di campioni con lo stesso metodo idrotermale (24 ore a T = 110 °C) e lo stesso contenuto di Ru (3%), ma variando la natura dei precursori di rutenio e di cerio. Abbiamo indicato i campioni con la sigla RuCe(XY), dove X rappresenta l'anione del sale di Ru e Y l'anione del sale di Ce: X = N per il Nitrosil-nitrato, X = C per il Cloruro, Y = N per il Nitrato, Y = A per l'Ammonio nitrato. I precursori e le rese delle quattro diverse preparazioni sono stati riassunti nella Tabella 7.

Tabella 7. Precursori di rutenio e cerio, utilizzati nella sintesi.

| campione | Sale di rutenio | Sale di cerio | Ru (wt.%) | Resa (%) |
|-----------------|---|--|------------------|-----------------|
| RuCe(NN) | $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ | $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 2.98 | 95.4 |
| RuCe(NA) | $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ | $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ | 2.98 | 94.2 |
| RuCe(CN) | $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 2.98 | 95.0 |
| RuCe(CA) | $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ | 2.98 | 94.3 |

2.4.4 Caratterizzazione XRD

La diffrazione a raggi X delle polveri è stata eseguita come descritto nel paragrafo 2.2.4, nel range $2\theta = 20-90$. I diffrattogrammi XRD, sia dei campioni calcinati che dei campioni ridotti in H_2 a 500°C (Figura 17 a e b), mostrano solo i picchi tipici della fase cubica fluorite di CeO_2 (scheda JCPDS 81-0792), in posizione $2\theta = 28.6^\circ$ (111), 33.1° (200), 47.6° (220), 56.4° (311). I campioni RuCe mostrano righe con diversa larghezza a metà altezza e diversa intensità, indicative di differenze nel grado di cristallinità della ceria. Il campione RuCe(CN) mostra le righe più strette e intense, indicative di cristalliti di dimensioni maggiori, rispetto agli altri campioni. Nella Tabella 8 sono riportate le dimensioni medie dei cristalliti di ceria calcolate con l'equazione di Scherrer (Eq. 12) dal picco più intenso relativo al piano cristallino (111). Le piccole dimensioni ottenute si riferiscono a piccoli domini ordinati che fanno parte delle più grandi particelle di ceria. La riduzione in idrogeno a 500°C causa solo un moderato sintering dei cristalliti. I diffrattogrammi dei campioni ridotti non mostrano picchi assegnabili alla fase RuO_2 , previsti a circa $2\theta = 54,4^\circ$ e $35,1^\circ$ o alla fase Ru^0 , previsti a circa $38,0^\circ$ $41,9^\circ$ $43,7^\circ$ (scheda JCPDS 00-151-2537), a causa della piccola dimensione dei cristalliti.

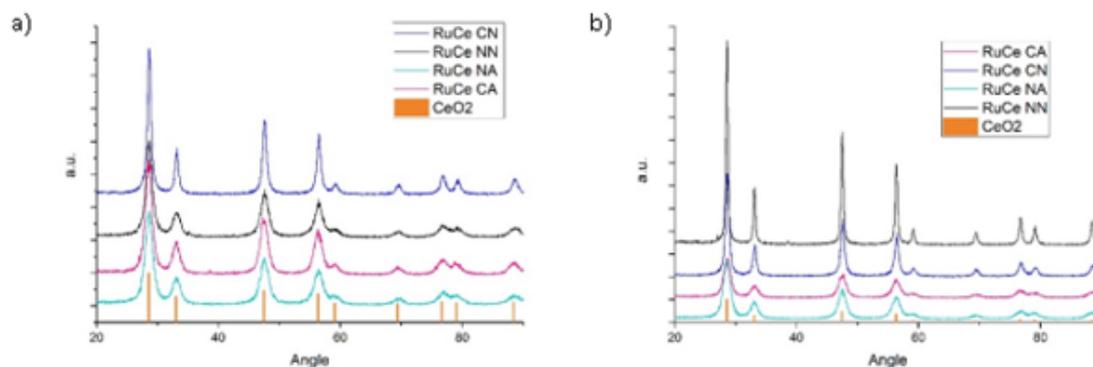


Figura 17. Spettri di diffrazione XRD dei catalizzatori calcinati (a), ridotti in H_2 a 500°C (b): range $2\theta = 20-90$. Le righe di diffrazione della ceria (JCPDS card -81-079), in posizione e intensità relativa, sono state riportate come riferimento.

Tabella 8. Dimensione dei cristalliti di CeO_2

| campioni | calcinati | ridotti |
|-----------------|--|--|
| | $d_{\text{CeO}_2}^{\text{XRD}}$ (nm) | $d_{\text{CeO}_2}^{\text{XRD}}$ (nm) |
| RuCe(NN) | 4.7 | 9.3 |
| RuCe(NA) | 4.4 | 4.8 |
| RuCe(CN) | 8.1 | 8.6 |
| RuCe(CA) | 4.7 | 5.1 |

2.4.5 Caratterizzazione BET e BJH

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di N₂ sui campioni RuCe sono state acquisite con l'apparato BET Micromeritics Gemini V come descritto nel paragrafo 2.2.6, e sono riportati nella Tabella 9. Come riferimento è stata riportata la superficie (A.S.) di nanocubi-CeO₂ puro (30 m² g⁻¹) sintetizzato a 180 °C (vedi paragrafo 2.1.1) e di nanorod-CeO₂ puro (90-116 m² g⁻¹) sintetizzato a 110 °C. La presenza del rutenio causa un aumento dell'area superficiale: l'A.S. dei catalizzatori RuCe(NN) e RuCe(NA) è pari a 140-156 m² g⁻¹, maggiore di quella dei campioni RuCe(CN) e RuCe(CA) pari a 119 - 85 m² g⁻¹. Dalla comparazione con i supporti puri, si osserva che i campioni RuCe, pur non mostrando morfologia nanorods (vedi in seguito: paragrafo 2.5.8), hanno aree superficiali confrontabili con quelle della nanorod-ceria ottenuta con trattamento a 110 °C, suggerendo che l'area dipenda essenzialmente dalla temperatura di sintesi e meno dalla morfologia del materiale.

Tabella 9. Composizione chimica (EDS) e morfologica (BET, BJH) dei supporti puri e dei campioni Ru/CeO₂

| Catalizzatore | Ru teorico wt.% | Ru ^{EDS} wt.% | A.S. (m ² g ⁻¹) | Volume pori (cm ³ g ⁻¹) | Diametro pori (nm) |
|--------------------|--------------------|---------------------------|---|---|-----------------------|
| r-CeO ₂ | 0 | 0 | 90-116 | 0.40 | 19 |
| c-CeO ₂ | 0 | 0 | 30 | 0.22 | 24 |
| RuCe (NN) | 2.98 | 5.8 ± 3.8 | 140 | 0.48 | 13 |
| RuCe (NA) | 2.98 | n.d. | 156 | 0.20 | 5.6 |
| RuCe (CN) | 2.98 | 2.6 ± 1.1 | 85 | 0.43 | 25 |
| RuCe (CA) | 2.98 | 0.76 ± 0.1 | 119 | 0.13 | 4.4 |

I campioni Ru/CeO₂ hanno mostrato isoterme di fisisorbimento di N₂, piuttosto diverse. I campioni prodotti a partire da cerio nitrato, RuCe(NA) e RuCe(CN), sono stati classificati secondo IUPAC come una combinazione di Tipo II e Tipo IV con ciclo di isteresi H1 tipico del materiale macro/mesoporoso (Figura 18). I campioni prodotti a partire da ammonio nitrato di cerio, RuCe(NA) e RuCe(CA), mostrano le caratteristiche isoterme di adsorbimento di Tipo IV dei materiali puramente mesoporosi, confermate anche dalla distribuzione dei pori centrata attorno a 5 nm. La dimensione media dei pori è stata calcolata facendo l'assunzione di pori cilindrici. I campioni mostrano una distribuzione della dimensione dei pori (PSD) con una frazione di diametro 3-6 nm, assegnata alla struttura di bulk di CeO₂, e una frazione di pori nell'intervallo 20-90 nm, assegnata all'agglomerazione del materiale. I campioni RuCe(NN) e RuCe(CN) hanno un volume dei pori maggiore (0.43-0.48 cm³ g⁻¹), simile a quello di r-CeO₂, mentre i campioni RuCe(NA) e RuCe(CA) mostrano un volume dei pori simile a quello di c-CeO₂. I pori piccoli (< 10 nm) sono la frazione principale nei campioni preparati a partire da Ce(IV) ammonio nitrato, RuCe(NA) e RuCe(CA).

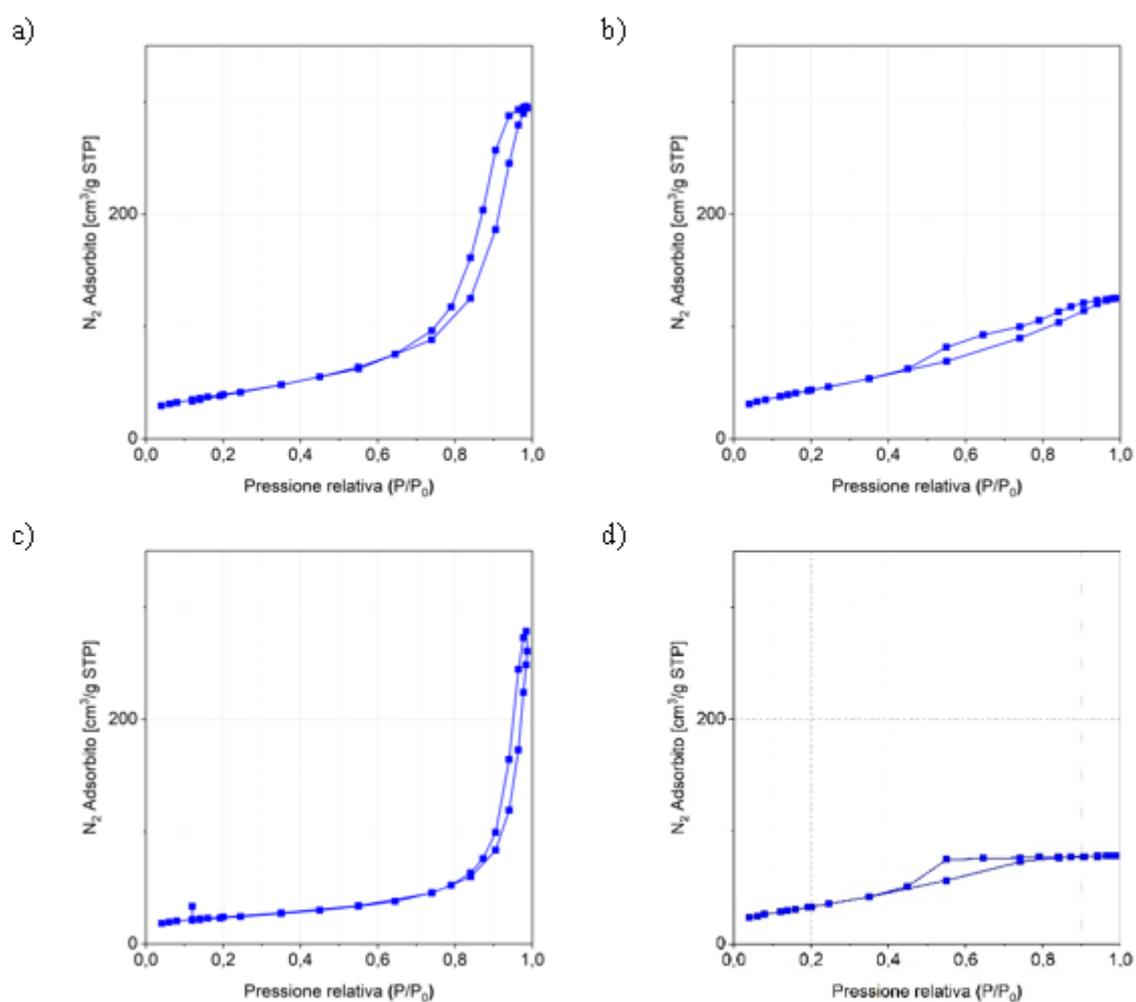


Figura 18. Isotherme di adsorbimento e desorbimento dei campioni Ru/CeO₂ preparati da diversi precursori: RuCe(NN) (a), RuCe(NA) (b), RuCe(CN) (c), RuCe(CA) (d).

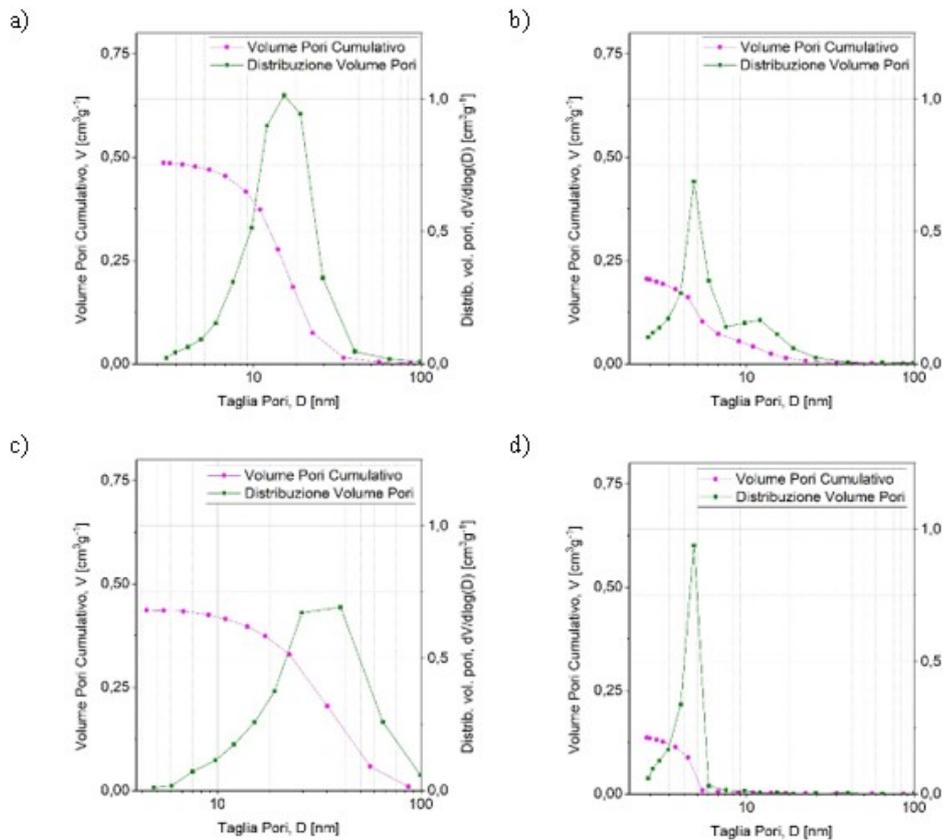


Figura 19. Distribuzione dei pori (PSD) dei campioni Ru/CeO₂ preparati da diversi precursori: RuCe(NN) (a), RuCe(NA) (b), RuCe(CN) (c), RuCe(CA) (d).

2.4.6 Caratterizzazione H₂-TPR riducibilità del rutenio

La riduzione a temperatura programmata (TPR) è stata eseguita fino a 500 °C con il metodo descritto nel paragrafo 2.2.2. I profili H₂-TPR dei campioni RuCe e del supporto nanocubi-CeO₂ sono riportati nella Figura 20. Il profilo di nanocubi-CeO₂ mostra un picco di riduzione del Ce(IV) superficiale (Eq.8) al di sopra di 200 °C; il corrispondente consumo di H₂ corrisponde alla riduzione del 4,0 % di Ce⁴⁺ a Ce³⁺. I profili H₂-TPR dei campioni mostrano un picco di riduzione di RuOx nell'intervallo 100-250 °C e un picco largo ma poco intenso a temperatura maggiore di 300 °C dovuto alla riduzione della ceria superficiale.

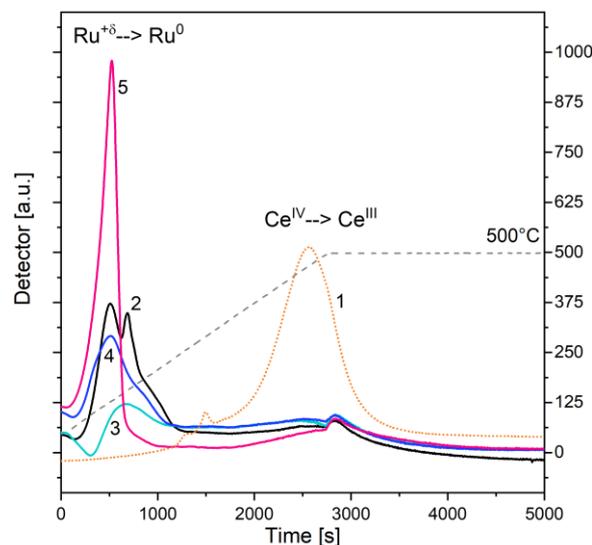
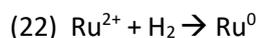
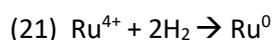


Figura 20. H₂-TPR fino a 500 °C di: nanocubi-CeO₂ (1), RuCe(NN) (2), RuCe(NA) (3), RuCe(CN) (4), RuCe(CA) (5).

La forma e la posizione del picco a bassa temperatura suggeriscono che la frazione di ossido di rutenio riducibile fino a 500 °C, è stata completamente ridotta dopo il pretrattamento catalitico di riduzione a 500 °C. Il consumo di idrogeno per la riduzione del rutenio corrisponde ad un rapporto molare H₂/Ru pari a 1.07 per il campione RuCe(NN), a 0.8-0.9 per i campioni RuCe(NA) e RuCe(CA), ed a un valore 0.4 per il campione RuCe(CN) (Tabella 10). Nell'ipotesi che il Ru sia presente come RuO₂ nei campioni calcinati, come suggerito da dati di letteratura [15,19,20], in base alla reazione (Eq. 21), dove H₂/Ru = 2, possiamo calcolare una riduzione del 54 % del Ru(IV) a Ru(0) nel campione RuCe(NN), e dell'42-44 % per RuCe(NA) e RuCe(CA), e del 21 % per RuCe(CN). Considerando invece che il Ru sia inizialmente presente tutto come RuO, in base alla reazione (Eq. 22), dove H₂/Ru = 1, la frazione di rutenio ridotto risulterebbe pari a 100 % nel campione RuCe(NN), pari a 84-87 % per RuCe(NA) e RuCe(CA), e pari a 41% per RuCe(CN). Entrambe le ipotesi di riduzione sono riportate nella Tabella 10. La frazione riducibile di rutenio, inferiore al 100 %, suggerisce che il Ru interagisca fortemente con il Ce, anche formando legami Ru-O-Ce.



Nei campioni Ru/CeO₂, il consumo di H₂ per la riduzione Ce⁴⁺ → Ce³⁺, calcolato a partire dall'area del picco a T maggiore di 300 °C, corrisponde alla riduzione di circa 1,2-1,7 % del cerio(IV). La presenza di rutenio sulla superficie impedisce la riduzione della ceria superficiale suggerendo che Ru sia prevalentemente in superficie. È importante comunque considerare che durante la riduzione sono probabili fenomeni di spill-over dell'idrogeno che determinano incertezza sul grado di riduzione del rutenio.

Tabella 10. Riducibilità dei catalizzatori Ru/CeO₂

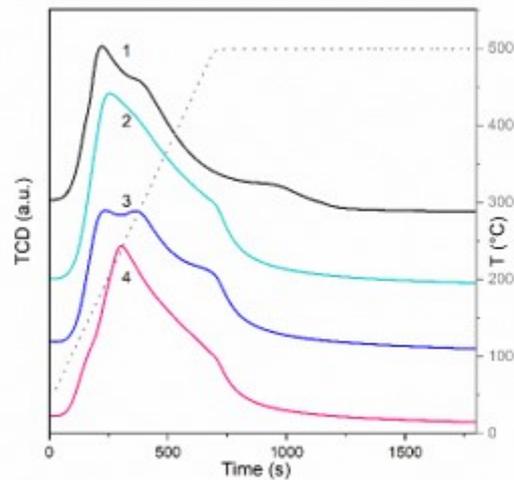
| campione | H₂ consumato riduzione Ru mmol g⁻¹ | H₂/Ru mol/mol | RuO → Ru Ru⁰ (%) | RuO₂ → Ru Ru⁰ (%) | H₂ consumato riduzione Ce^(IV) mmol g⁻¹ | Ce^(III) (%) |
|-----------------|---|---------------------------------|------------------------------------|--|--|-------------------------------|
| RuCe(NN) | 315 | 1.07 | 100 | 54 | 67 | 1.2 |
| RuCe(NA) | ≈ 247 | ≈ 0.84 | ≈ 84 | ≈ 42 | 75 | 1.3 |
| RuCe(CN) | 120 | 0.41 | 41 | 21 | 91 | 1.2 |
| RuCe(CA) | 256 | 0.87 | 87 | 44 | 94 | 1.7 |

2.4.7 Caratterizzazione H₂-TPD: dispersione del rutenio

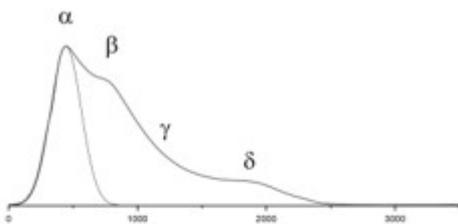
Il campione preridotto nell'esperimento H₂-TPR, è stato raffreddato fino a 50 °C mantenendo il flusso di idrogeno (30 cm³ min⁻¹) per favorire il chemisorbimento di H₂. Il campione è stato poi riscaldato in flusso di argon (30 cm³ min⁻¹, velocità di riscaldamento 20 °C min⁻¹) da 50 °C fino a 500 °C, ottenendo il desorbimento dell'idrogeno adsorbito sulla superficie.

I profili H₂-TPD dei campioni i RuCe (Figura 21) mostrano un picco largo e intenso a 200-500 °C costituito da diverse componenti. La prima componente viene attribuita alle specie Ru-H (specie α), mentre le componenti a temperatura maggiore sono attribuite a H adsorbito su CeO₂ per effetto di spill-over, con formazione di gruppi ossidrilici (specie β, γ, δ).

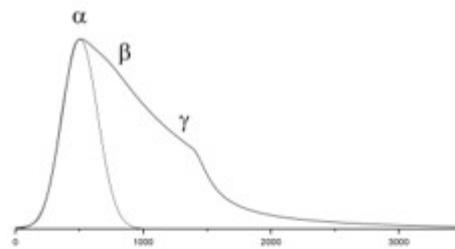
a)



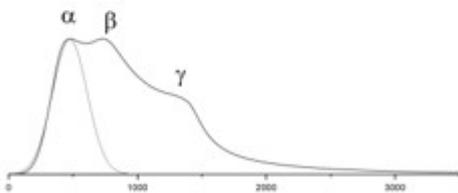
b)



c)



d)



e)

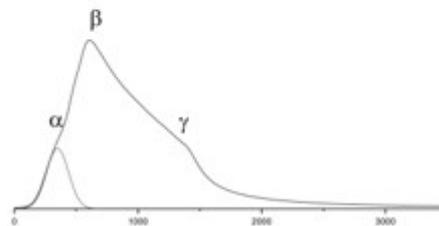


Figure 21. H₂-TPD fino a 500 °C di: RuCe(NN) (1), RuCe(NA) (2), RuCe(CN) (3), RuCe(CA) (4) (a). Area della componente α nei profili TPD di: RuCe(NN) (b), RuCe(NA) (c), RuCe(CN) (d), RuCe(CA) (e).

La dimensione delle particelle di Ru attivo, d_{Ru}^{TPD} (nm), e la percentuale di dispersione di Ru, D_{Ru} (%), sono state calcolate dalle moli di H₂ adsorbite sulle specie Ru (picco α), stimate in base al curve-fitting del picco α (Figura 21 b,c,d,e), rispettivamente dalle Equazioni (Eq. 10) e (Eq. 11) utilizzando i parametri seguenti:

- f = fattore di forma geometrica per una particella sferica: 6;
- W_{Ru} = Ru wt.%: 2,98;
- ρ_{Ru} = densità Ru: 12,4 g/cm³;
- η = H₂ desorbito mol/g;
- N_A = 6,022 × 10²³;
- S_f = fattore stechiometrico di chemisorbimento: Ru/H₂ = 2;
- A_{Ru} = area occupata dall'atomo di Ru: 9,03 × 10⁻¹⁶ cm²;
- M_{Ru} = massa atomica: 101,07 g/mol.

I risultati sono riportati nella Tabella 11. Il Ru appare altamente disperso sulla superficie di CeO₂, essendo la dispersione D_{Ru}^{TPD} = 75-54 %, nei due campioni preparati da nitrosil nitrato, mentre è meno disperso nei campioni preparati da precursore cloruro, D_{Ru}^{TPD} = 15-33 %. La dimensione delle particelle è compresa tra 0.7-3.4 nm in accordo con i dati della letteratura [15, 20].

Tabella 11. H₂ adsorbito, dispersione e dimensione delle particelle di rutenio

| campione | Area profilo | | H ₂ adsorbito | | | |
|----------|--------------|--------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | α | Totale | totale ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Ru-H ($\mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1}$) | $d_{\text{Ru}}^{\text{TPD}}$ (nm) | $D_{\text{Ru}}^{\text{TPD}}$ (%) |
| RuCe(NN) | 109025 | 303903 | 379 | 136 | 1.0 | 54 |
| RuCe(NA) | 152797 | 424482 | 526 | 189 | 0.7 | 75 |
| RuCe(CN) | 105362 | 341954 | 434 | 84 | 1.6 | 33 |
| RuCe(CA) | 32553 | 364951 | 39 | 39 | 3.4 | 15 |

2.4.8 Caratterizzazione FE- SEM e EDS

La morfologia dei campioni RuCe(NA), RuCe(CN) e RuCe(CA) e del supporto puro CeO₂ in configurazione nanorods o nanocubi è stata studiata utilizzando un microscopio elettronico field emission (FE-SEM, Zeiss Sigma 300 VP) sia sui campioni calcinati che sui campioni ridotti in idrogeno. Non è stata effettuata la metallizzazione con oro per evitare di falsare la composizione chimica nello spettro EDS. Le immagini del supporto puro, preparato nelle due diverse morfologie, mostrano la corrispondente configurazione nanorod o nanocubo (Figura 22). La morfologia dei campioni calcinati non mostra cambiamenti significativi dopo la riduzione a 500 °C. Viene qui riportata la serie di immagini FE-SEM relativa ai campioni RuCe ridotti (Figura 23). I campioni RuCe non mostrano la morfologia nanorods o nanocubi, ma agglomerati di materiale più o meno compatto.

La composizione chimica dei campioni RuCe è stata analizzata mediante spettroscopia dispersiva di energia EDS (Brucker EDS Flash S666) (Figura 16 e Figura 23). La composizione percentuale atomica, Ru^{EDS}wt.%, è stata calcolata come valore medio e riportata nella Tabella 9. I valori ottenuti confermano con buona approssimazione la composizione nominale per i campioni RuCe(NN) e RuCe(CN), mentre nei campioni RuCe(CA) e RuCe(NA), preparati a partire da cerio(IV) ammonio nitrato, il contenuto di rutenio risulta molto basso o non evidente al rivelatore EDS (Figura 23). Nell'elemental mapping del campione RuCe(NA) è comunque possibile osservare una uniforme distribuzione del Ru.

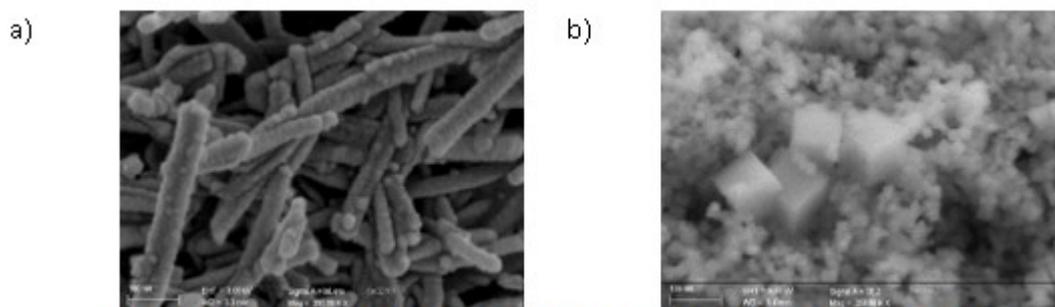


Figura 22. Immagine FE-SEM dei campioni : nanorods-ceria (a), nanocubi-ceria (b)).

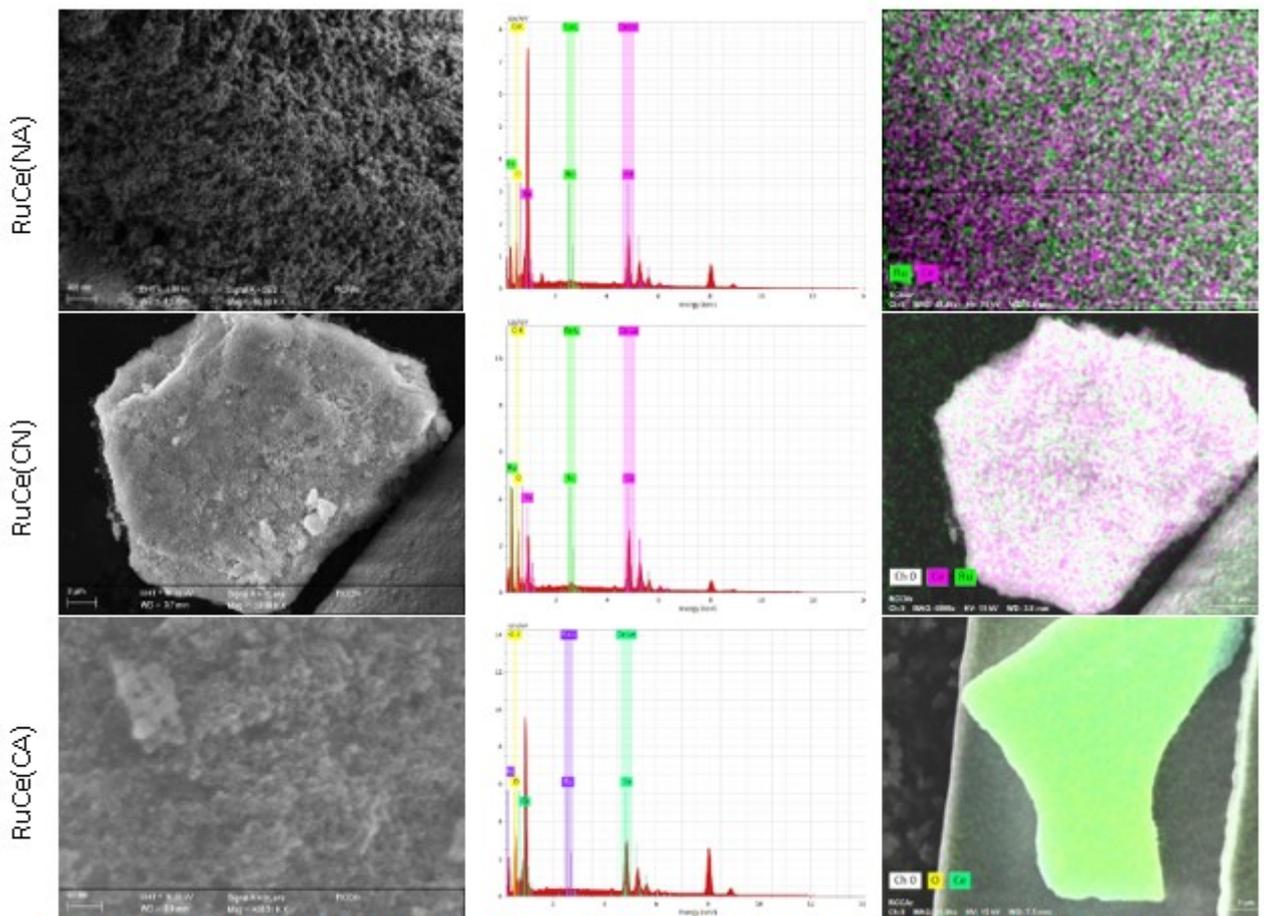


Figura 23. Immagine SEM, spettro EDS e elemental mapping dei campioni: RuCe(NA) (a), RuCe(CN) (b) e RuCe(CA) (c).

2.5 Attività catalitica di Ru-CeO₂(NN) per la reazione di metanazione di CO₂

2.5.1 Attività e selettività

L'attività catalitica per la metanazione di CO₂ è stata testata sul catalizzatore RuCe(NN), poiché presenta la conformazione nanocubi del supporto ceria in aggiunta ad una maggior quantità di rutenio ridotto, alta area superficiale e alta dispersione.

L'attività catalitica per la reazione di metanazione di CO₂ è stata testata nel reattore illustrato in Figura 10. Il campione (100 mg), dopo accurata macinazione in mortaio di agata, è stato introdotto nel reattore e ridotto in-situ con una portata H₂/N₂ al 50 % (50 cm³ min⁻¹), aumentando la temperatura del reattore da RT fino a 500 °C con una rampa di 10 °C min⁻¹ e mantenendola a 500 °C per 1 ora. Quindi, la miscela di reazione in proporzioni stechiometriche dei reagenti CO₂:H₂:N₂:He = 10:40:10:40 vol.%, flusso totale 100 cm³ min⁻¹ è stata immessa nel reattore a 500 °C. Il GHSV corrispondente era 60 L g⁻¹ h⁻¹. Il test catalitico è stato eseguito nell'intervallo di temperatura 250-500°C con decrementi di temperatura di 50 °C. Il gas in uscita dal reattore era costituito da H₂, CO₂, CO, CH₄, N₂ e H₂O. L'H₂O prodotta è stata condensata e rimossa in una trappola fredda prima dell'analisi. La conversione di CO₂ (X_{CO₂}%), la resa di CH₄ (Y_{CH₄}%) e di CO (Y_{CO}%), la selettività per la formazione di metano rispetto a CO (Sel_{CH₄}%) e il bilancio del carbonio (C_{bal}%) sono state calcolate secondo le equazioni (Eq. 23-27) dove %CO₂, %CH₄ e %CO sono le concentrazioni volumetriche del gas in uscita, %CO₂⁰ è la concentrazione di CO₂ in entrata, F⁰ e F sono rispettivamente le portate in ingresso e in uscita,:

$$(23) \quad X_{CO_2}(\%) = \left(1 - \frac{\%CO_2}{\%CO_2 + \%CO + \%CH_4} \right) \times 100$$

$$(24) \quad Y_{CH_4}(\%) = \left(\frac{\%CH_4}{\%CO_2 + \%CO + \%CH_4} \right) \times 100$$

$$(25) \quad Y_{CO}(\%) = \left(\frac{\%CO}{\%CO_2 + \%CO + \%CH_4} \right) \times 100$$

$$(26) \quad Sel_{CH_4}(\%) = \left(\frac{\%CH_4}{\%CO + \%CH_4} \right) \times 100$$

$$(27) \quad C_{bal} = \frac{F(\%CO_2 + \%CO + \%CH_4)}{F^0(\%CO_2^0)} \times 100$$

La velocità di reazione per il consumo di CO₂ ($-r_{CO_2}$) è calcolata con l'equazione (Eq. 28) dove F^0_i è la portata di CO₂ e m (g) è la massa di catalizzatore. La velocità di formazione di CH₄ (r_{CH_4}) è calcolata con l'equazione (Eq. 29) dove F^0_i è la portata di CH₄.

$$(28) \quad -r_i(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{F^0_i \cdot X_i}{m}$$

$$(29) \quad r_i(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{F^0_i \cdot Y_i}{m}$$

L'attività catalitica del catalizzatore Ru/CeO₂(NN) è stata studiata nell'intervallo di temperatura 250-500 °C, poiché, a temperature più elevate, la termodinamica prevede una diminuzione della conversione di CO₂ e l'aumento di CO prodotto, a causa della reazione inversa di spostamento del gas d'acqua (RWGS) che è endotermica ($\Delta H^\circ = +38$ kJ/mol). La conversione di CO₂, la produzione di CH₄ e CO, insieme alla selettività verso CH₄, sono riportate in funzione della temperatura nella Figura 24 a. Il supporto CeO₂ puro è inattivo per la reazione di metanazione, poiché la conversione di CO₂ raggiunge circa il 2 % a 500 °C (non riportato). Sul catalizzatore Ru/CeO₂(NN), la conversione di CO₂ aumenta rapidamente con la temperatura, raggiungendo il 70 % a 350 °C e diminuisce leggermente fino a 60 % a temperature più elevate, a causa delle limitazioni termodinamiche (Figura 24 a). A 350 °C, la resa di CH₄ era il 68 % e la resa di CO era solo 1,1 %, corrispondente a una selettività di CH₄ molto alta, pari a 98,3 %. A ciascuna temperatura, il bilancio del carbonio è pari al 100 ± 4 %, suggerendo una assente o limitata formazione di depositi di carbonio, e il CO è l'unico prodotto secondario.

L'energia di attivazione apparente, E_a^{app} , è stata calcolata in base l'equazione di Arrhenius (Eq. 19) utilizzando i valori di velocità di conversione di CO₂ riportati in Figura 24 b, relativi a conversioni inferiori al 20 %. La pendenza della retta è pari a 7.60, corrispondente ad un valore di energia di attivazione apparente, pari a 63.72 kJ/mol.

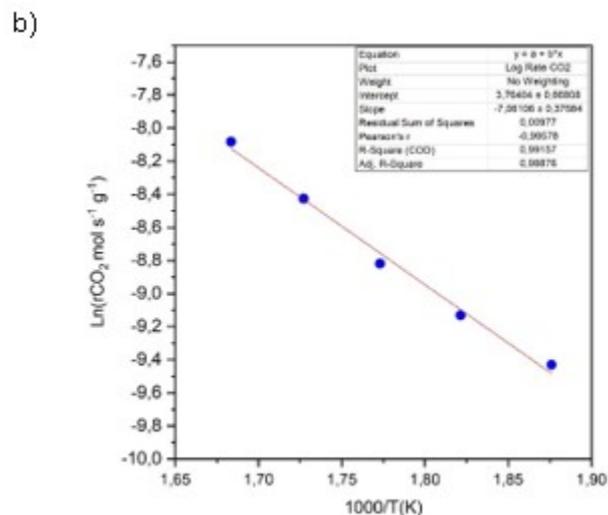
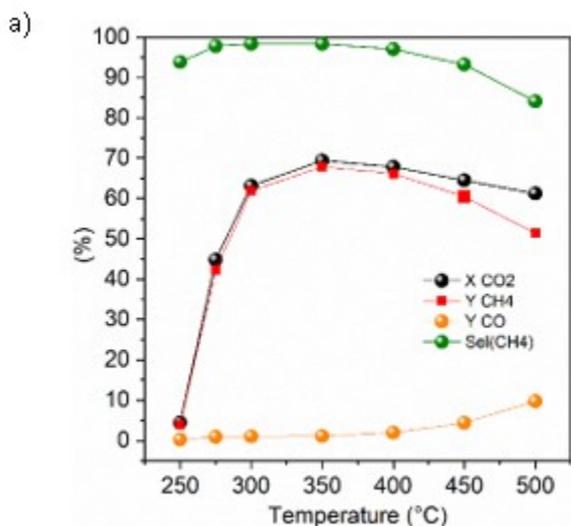


Figure 24. Attività catalitica del catalizzatore RuCe(NN): conversione di CO₂ (%), produzione di CH₄ (%), produzione di CO (%), selettività CH₄/CO (%) in funzione della temperatura: CO₂:H₂ = 1:4, GHSV = 60 L g⁻¹ h⁻¹ (a); plot di Arrhenius (b).D

L'ordine di reazione apparente dei reagenti è stato calcolato da esperimenti condotti a 315 °C, per limitare la conversione dei reagenti a valori inferiori al 20 %, variando la concentrazione di uno dei due reagenti e mantenendo costante la concentrazione dell'altro. In dettaglio:

1) l'ordine di reazione di CO₂ è stato ottenuto mantenendo H₂ = 40 cm³ min⁻¹, e variando CO₂ nel range 5-50 cm³ min⁻¹;

2) l'ordine di reazione di H₂ è stato ottenuto mantenendo CO₂ = 10 cm³ min⁻¹, e variando H₂ nel range 5-80 cm³ min⁻¹;

Nella Figura 25 a e b sono riportati i valori del logaritmo della velocità di conversione del reagente CO₂ in funzione del log della pressione parziale di CO₂ (Figura 25 a) o di H₂ (Figura 25 b).

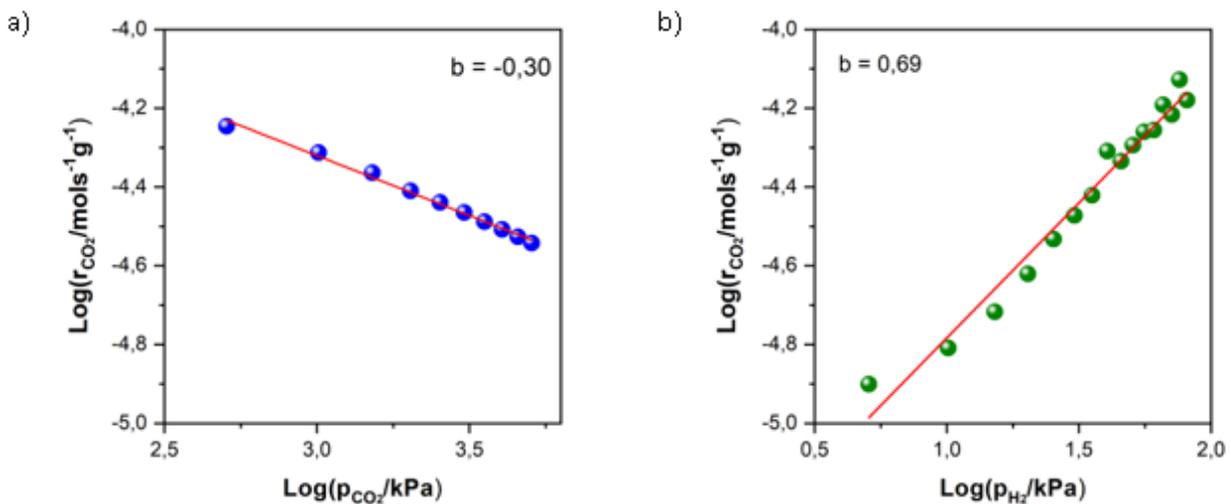


Figura 25. Ordine di reazione: del catalizzatore RuCe(NN): conversione di CO₂ in funzione della pressione parziale di uno dei reagenti a 315 °C, flusso totale = 100 cm³, GHSV = 60 L g⁻¹ h⁻¹: H₂ = 10 kPa + CO₂ variabile (a); CO₂ = 40 kPa + H₂ variabile (b).

Il logaritmo della velocità di reazione r_{CO_2} diminuisce linearmente al crescere del contenuto di CO₂ nella miscela reagente, mentre cresce linearmente al crescere del contenuto di H₂ nella miscela reagente. Nell'intervallo lineare, sono stati calcolati i seguenti ordini di reazione apparenti per l'equazione di Arrhenius (Eq. 30):

$$(30) \quad r = \frac{Ae^{-Ea(app)}}{RT} (p_{\text{CO}_2})^{-0.30} (p_{\text{H}_2})^{0.69}$$

La dipendenza di r_{CO_2} dalle concentrazioni dei reagenti è in accordo con l'ipotesi che H₂ e CO₂ siano entrambi attivati sul Ni per formare intermedi del metano. La pendenza positiva di $\text{log}(r_{\text{CO}_2})$ in funzione della pressione parziale di idrogeno a temperatura costante, suggerisce che al crescere della concentrazione di H₂, aumenti la concentrazione di idrogeno adsorbito sulla superficie e quindi la quantità di intermedi del metano CH_x^{*}, con una conseguente diminuzione del tempo di permanenza superficiale di CH_x^{*} mediante la successiva idrogenazione completa a CH₄. L'ordine di reazione negativo rispetto alla pressione della CO₂, suggerisce invece che gli intermedi derivati dall'adsorbimento di CO₂, bloccano i siti attivi del Ni o inibiscono la sequenza di passi reattivi che porta alla idrogenazione completa a CH₄.

2.5.2 Stabilità in tempo di flusso (TOS)

I principali ostacoli nello sviluppo di catalizzatori eterogenei basati su Ru per la metanazione sono: 1) la disattivazione del catalizzatore a temperatura elevata, causata dalla sinterizzazione di nanoparticelle di Ru; 2) l'ossidazione irreversibile di Ru per formare ossidi misti stabili RuO_x, in condizioni ossidanti dovute ad un eccesso di CO₂ causato da una fornitura fluttuante dei reagenti.

Una frazione fresca del campione RuCe(NN) è stata quindi testata in un esperimento TOS (*time on stream*) per 12 ore alla temperatura massima di 500 °C, per verificare la stabilità delle prestazioni catalitiche (Figura 26). Durante 12 ore in flusso il catalizzatore non ha mostrato alcuna perdita di attività né di selettività verso la produzione di CH₄ rispetto a CO.

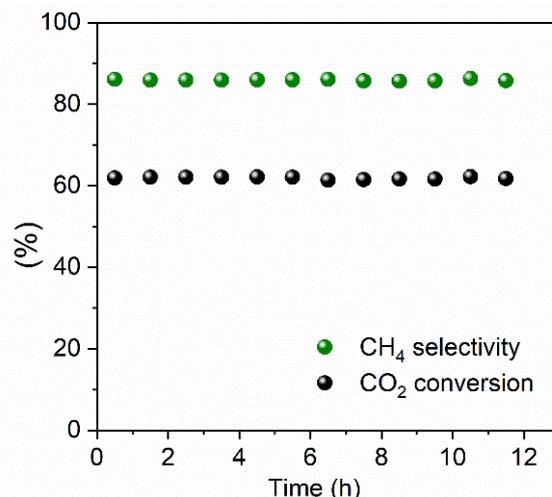


Figura 26. Esperimento TOS: attività catalitica e selettività del catalizzatore Ru/CeO₂(NN) in funzione del tempo di flusso: conversione CO₂ % (nero), selettività CH₄/CO % (verde). Condizioni di reazione: CO₂:H₂ = 1:4, concentrazione reagenti 50 vol.%, T = 500 °C, flusso totale = 100 cm³ min⁻¹, GHSV = 60 L g⁻¹ h⁻¹.

3 Sistema Ni/KCC-1: descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Sintesi di silice KCC-1

3.1.1 Metodologie di sintesi

Nel lavoro di ricerca abbiamo studiato un protocollo di sintesi per le nanoparticelle di silice mesoporosa, note come KCC-1, verificando l'effetto sulla morfologia dendritica, sulla dimensione e omogeneità delle particelle, e sulla res, al variare del metodo e del tempo di riscaldamento idrotermico, che costituisce la fase di nucleazione (*nucleation time*) delle particelle, e al variare del rapporto delle componenti acquosa/organica del solvente nella soluzione dei precursori.

Le metodologie di preparazione delle nanoparticelle mesoporose di silice KCC-1 riportate in letteratura [18,21-25], portano alla formazione di particelle con morfologie leggermente diverse in funzione dei parametri sperimentali adottati, e consistono in una serie di passaggi che possono essere riassunti nei seguenti punti:

- 1) il surfattante bromuro di cetil-piridinio (CPB), o il cetil-trimetil ammonio bromuro (CTAB), e l'urea vengono sciolti in acqua deionizzata sotto vigorosa agitazione magnetica;
- 2) a questa miscela viene aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di tetra-etossi-silano (TEOS) in cicloesano o toluene. La soluzione viene poi mantenuta in agitazione per un certo tempo;
- 3) alla miscela viene aggiunto goccia a goccia il co-surfattante 1-pentanololo, e viene poi mantenuta per 1-2 ore in agitazione;
- 4) la miscela di reazione viene riscaldata alla temperatura di 100-120 °C, tramite uno dei seguenti metodi: reattore a microonde (potenza della radiazione 800 W), riflusso o autoclave idrotermale;
- 5) il prodotto solido viene raffreddato a temperatura ambiente, separato mediante centrifugazione, lavato più volte con etanolo e acqua, essiccato in aria e poi calcinato a 550 °C per 4-6 ore in aria.

In questa ricerca, la sintesi di KCC-1 è stata effettuata basandoci sui protocolli di letteratura sopra riportati, ed effettuando il riscaldamento con le seguenti tecniche:

- 1) **metodo idrotermale**: usando un reattore di acciaio con camera interna in Teflon (Figura 1), inserito in una muffola;
- 2) **metodo in refluxo**: con colonna di condensazione a 70 °C (Figura 27). Nel primo metodo, essendo un sistema chiuso, vengono aumentate sia la pressione che la temperatura. Con questo metodo la sintesi è effettuata a pressione atmosferica e alla temperatura di ebollizione del cicloesano.

Sono stati inoltre modificati alcuni parametri quali: la metodologia di dissoluzione dei precursori, la composizione acquosa o/organica del sovente, la concentrazione dei reagenti in acqua o cicloesano, il tempo di riscaldamento (tempo di nucleazione) (Tabella 12 e Tabella 13).

In dettaglio, le sintesi da noi messe a punto sono costituite dai seguenti passi:

- 1) preparazione della soluzione A: 1,50 mL di 1-pentanololo e 2,50 g di TEOS vengono dissolti in cicloesano (18, 30 o 42 mL) sotto agitazione, in un pallone. Questa miscela verrà denominata in seguito **fase organica**;
- 2) preparazione della soluzione B: 1,00 g di cetil-piridinio (CPB) viene disciolto in acqua distillata (18, 30 o 42 mL) sotto agitazione e moderato riscaldamento. Dopo completa dissoluzione del sale amminico, sono stati aggiunti 0,60 g di urea a temperatura ambiente sotto agitazione magnetica. Questa miscela verrà denominata in seguito **fase acquosa**;
- 3) la fase organica A viene aggiunta goccia a goccia alla fase acquosa B, sotto agitazione, e la miscela ottenuta viene mantenuta sotto vigorosa agitazione per 1 h a temperatura ambiente, per favorire la formazione di una emulsione;
- 4) la miscela di reazione viene riscaldata in uno dei seguenti modi:
 - a) metodo idro-termico a 120 °C per un tempo variabile 2, 4, 16 o 24 ore;
 - b) metodo in refluxo a 70 °C: un tempo variabile 24 o 48 ore;
- 5) la miscela viene fatta raffreddare fino a temperatura ambiente e il prodotto solido viene separato mediante centrifugazione e lavato con acqua (2-3 volte) poi con etanolo (1 volta);
- 6) la polvere umida viene essiccata per 24 h a 120 °C in aria e poi calcinata a 550 °C per 4 ore in aria.

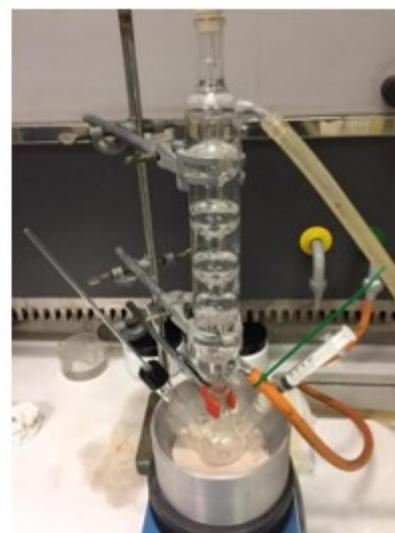
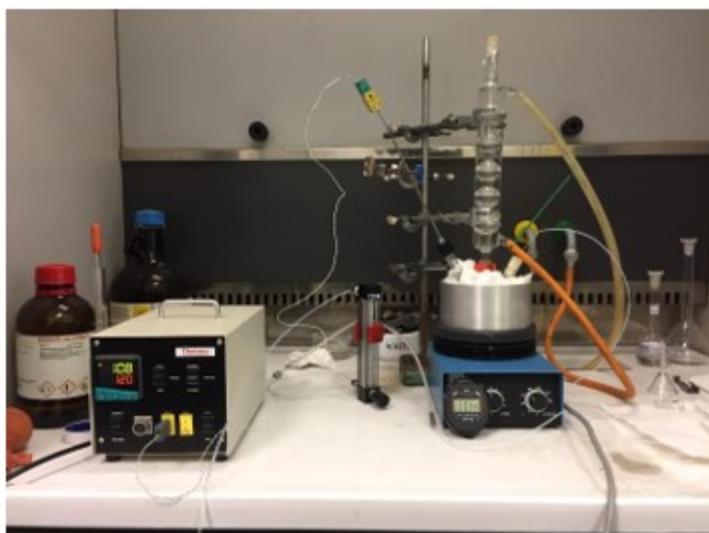


Figura 27. Sistema di riscaldamento a refluxo

3.1.2 Chemiometria

Per ottimizzare la nostra sintesi, al fine di ottenere particelle con morfologia KCC-1 dotate di alta area superficiale e alta resa, è stato effettuato uno studio sistematico della sintesi mediante trattamento idrotermale, secondo i principi del Design of Experiment (DoE), mediante un disegno sperimentale a due fattori e tre livelli, ed una successiva analisi multivariata. In particolare, sono stati studiati gli effetti del tempo di nucleazione e del rapporto tra la fase acquosa e fase organica sull'area superficiale delle particelle.

I dati sperimentali sono stati elaborati mediante una regressione multipla con un polinomio contenente termini lineari e interferenti (Eq. 31):

$$(31) \quad y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$$

Dove x_1 e x_2 sono variabili indipendenti adimensionali correlate alle variabili indipendenti reali tempo, $t(h)$, e composizione solvente, H_2O/C_6H_{12} (%); mentre y rappresenta la variabile dipendente, cioè l'area superficiale misurata, (A.S.) (m^2/g). I coefficienti b_1 , b_2 , b_{11} e b_{22} rappresentano l'effetto diretto delle variabili indipendenti, mentre b_{12} rappresenta l'effetto indiretto, ovvero la mutua interazione tra tempo di nucleazione e rapporto H_2O/C_6H_{12} .

Lo stesso metodo è stato applicato utilizzando come ulteriore funzione di risposta, la resa della sintesi a valle della calcinazione in muffola a 550 °C per 5 h, in modo da valutare l'effetto delle due variabili sopra citate sulla precipitazione del TEOS.

In Tabella 12 sono riportati i parametri delle sintesi che abbiamo utilizzato per il disegno sperimentale. Non sono state considerate per il DoE: le sintesi **K1** e **K2**, in quanto l'ordine di addizione dei reagenti è stato differente, le sintesi **K4** e **K5** perché la sintesi è differente, la sintesi **K6** perché la resa è stata minore del 10 % (vedi Tabella 14).

Tabella 12. Parametri sperimentali delle sintesi utilizzate per il disegno sperimentale

| | | Rapporto H_2O/C_6H_{12} | | |
|----------------------|----------|---------------------------|-----------|------------|
| | | 30:70 (-1) | 50:50 (0) | 70:30 (+1) |
| Tempo di nucleazione | 4 (-1) | K7 | K3 | K8 |
| | 16 (0.2) | K14 | K12 | K9 |
| | 24 (+1) | K11 | K13 | K15 |

3.1.1 Sintesi di KCC-1 effettuate

Sono state effettuate le sintesi di diversi campioni KCC-1 con diverse condizioni sperimentali, e i campioni ottenuti sono stati indicati con la lettera **K** seguita da un numero. In Tabella 13 sono riportate le quantità dei principali reagenti CBP, TEOS, n-pentanololo e urea utilizzati in tutte le preparazioni.

Tabella 13. Moli di reagenti utilizzate nelle sintesi

| Acqua | | Cicloesano | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| CBP (moli 10^{-3}) | Urea (moli 10^{-3}) | TEOS (moli 10^{-3}) | n-Pentanololo (moli 10^{-3}) |
| 2.1 | 10 | 12 | 14 |

In Tabella 14 sono riassunte le concentrazioni molari dei rispettivi reagenti per ogni campione preparato. I reagenti e precursori utilizzati sono: bromuro di cetilpiridinio (CPB) (Aldrich), trietossisilano (TEOS) (Sigma-Aldric), urea, cicloesano, toluene, isopropanolo, n-butanolo e n-pentanol (Carlo Erba).

Tabella 14. Rapporto fase acquosa/fase organica e concentrazioni dei reagenti

| Campione | H ₂ O:C ₆ H ₁₂ | [CPB] moli/L _{H₂O} | [Urea] moli/L _{H₂O} | [TEOS] moli/L _{C₆H₁₂} | [n-Pentanol] moli/L _{C₆H₁₂} |
|----------|---|---|--|---|---|
| K1 | 50:50 | 0.0687 | 0.3333 | 0.4000 | 0.4617 |
| K2 | 50:50 | 0.0687 | 0.3333 | 0.4000 | 0.4617 |
| K3 | 50:50 | 0.0687 | 0.3333 | 0.4000 | 0.4617 |
| K4 | 50:50 | 0.0687 | 0.3333 | 0.4000 | 0.4617 |
| K5 | 50:50 | 0.0687 | 0.3333 | 0.4000 | 0.4617 |
| K6 | 50:50 | 0.0687 | 0.3333 | 0.4000 | 0.4617 |
| K7 | 30:70 | 0.1146 | 0.5555 | 0.2857 | 0.3300 |
| K8 | 70:30 | 0.0491 | 0.2381 | 0.6667 | 0.7701 |
| K9 | 70:30 | 0.0491 | 0.2381 | 0.6667 | 0.7701 |
| K11 | 30:70 | 0.1146 | 0.5555 | 0.2857 | 0.3300 |
| K12 | 50:50 | 0.0687 | 0.3333 | 0.4000 | 0.4617 |
| K13 | 50:50 | 0.0687 | 0.3333 | 0.4000 | 0.4617 |
| K14 | 30:70 | 0.1146 | 0.5555 | 0.2857 | 0.3300 |
| K15 | 70:30 | 0.0491 | 0.2381 | 0.6667 | 0.7701 |

Sintesi dei campioni K1, K2 e K3: la sintesi è stata effettuata con riscaldamento **idrotermale** in reattore di acciaio a 120 °C per 4 h usando un rapporto percentuale in volume H₂O: C₆H₁₂ = 50:50 (30:30 mL) delle due miscele acquosa e organica. In queste sintesi, è stato studiato l'eventuale effetto della procedura di solubilizzazione dei reagenti nella preparazione della fase acquosa. Nella sintesi **K1**, è stata preparata una soluzione di CPB e una soluzione di urea, che sono state poi unite. Nella sintesi **K2**, il CPB solido è stato aggiunto ad una soluzione di urea. Nella sintesi **K3** l'urea solida è stata aggiunta alla soluzione di CPB. Si è osservata una resa variabile pari a 74 %, 15 % e 41 %, rispettivamente.

Sintesi dei campioni K4 e K5: la sintesi è stata effettuata con **metodo a riflusso** a 70 °C usando un rapporto in volume delle due miscele organica e acquosa H₂O:C₆H₁₂ = 50:50 (30:30 mL), e variando il tempo di nucleazione: 24 h (resa 40 %) e 48 h (resa 86%), rispettivamente.

Sintesi del campione K6: la sintesi è stata effettuata in maniera identica alla **K3** ma riducendo il tempo di trattamento idrotermale a 2 h. Si è osservata una resa del 4 % dovuta alle piccole dimensioni delle particelle che non era possibile separare per centrifugazione.

Sintesi dei campioni K7 e K8: la sintesi è stata effettuata con metodo idrotermale in reattore di acciaio a 120 °C per 4 h, variando il rapporto in volume delle due miscele organica e acquosa pari a H₂O:C₆H₁₂= 30:70 (18:42 mL) (resa del 60 %) e H₂O:C₆H₁₂= 70:30 (42:18mL) (resa 34%), rispettivamente.

Sintesi dei campioni K14 e K11: identica alla sintesi **K7** ma aumentando il tempo di trattamento idrotermale a: 16 h (resa del 73 %) e a 24 h (resa del 82 %), rispettivamente.

Sintesi dei campioni K12 e K13: identica alla sintesi **K3** ma aumentando il tempo di trattamento idrotermale a 16 h (resa 56 %) e a 24 h (resa 78 %), rispettivamente.

Sintesi dei campioni K9 e K15: identica alla sintesi **K8** ma aumentando il tempo di trattamento idrotermale a 16 h (resa 80 %) e a 24 h (resa 85 %).

Nella Tabella 15 sono state riassunte le condizioni sperimentali usate nelle sintesi e la resa percentuale ottenuta.

Tabella 15. Condizioni sperimentali della sintesi e sintesi utilizzate per il DoE

| Campione | H ₂ O/C ₆ H ₁₂ | Riscaldamento | Temperatura [°C] | Tempo [h] | Resa [%] | DoE |
|------------|---|---------------|------------------|-----------|----------|-----|
| K1 | 50:50 | Idrotermale | 120 | 4 | 74 | - |
| K2 | 50:50 | Idrotermale | 120 | 4 | 15 | - |
| K3 | 50:50 | Idrotermale | 120 | 4 | 41 | X |
| K4 | 50:50 | Riflusso | 70 | 24 | 40 | - |
| K5 | 50:50 | Riflusso | 70 | 48 | 86 | - |
| K6 | 50:50 | Idrotermale | 120 | 2 | 3,9 | - |
| K7 | 30:70 | Idrotermale | 120 | 4 | 60 | X |
| K8 | 70:30 | Idrotermale | 120 | 4 | 34 | X |
| K9 | 70:30 | Idrotermale | 120 | 16 | 80 | X |
| K11 | 30:70 | Idrotermale | 120 | 24 | 82 | X |
| K12 | 50:50 | Idrotermale | 120 | 16 | 56 | X |
| K13 | 50:50 | Idrotermale | 120 | 24 | 78 | X |
| K14 | 30:70 | Idrotermale | 120 | 16 | 73 | X |
| K15 | 70:30 | Idrotermale | 120 | 24 | 85 | X |

La riproducibilità della resa è stata verificata sui campioni **K5** (sintesi a riflusso) e **K7** (sintesi idrotermale) che presentavano caratteristiche interessanti dal punto di vista della piccola dimensione delle particelle e della morfologia (Tabella 16). La resa è stata confermata ± 10-20%.

Tabella 16. Condizioni sperimentali della sintesi

| Campione | H ₂ O/C ₆ H ₁₂ | Riscaldamento | Temperatura [°C] | Tempo [h] | Resa [%] |
|-----------|---|---------------|------------------|-----------|----------|
| K5 | 50:50 | Riflusso | 70 | 48 | 77 |
| K7 | 30:70 | Idrotermale | 120 | 4 | 76 |

3.1.2 Standard commerciali

I campioni sono stati confrontati con due campioni commerciali di KCC-1 (Strem Chemicals, Inc.), aventi area superficiale simile a quella dei campioni sintetizzati ma differente dimensione media delle particelle, denominati con la sigla **KCC1-M2** (particelle di dimensioni Medie 300-350 nm, A.S. ≈ 600 m² g⁻¹) e **KCC1-L2** (particelle di dimensioni Larghe 900-1000 nm, A.S. ≈ 600 m² g⁻¹).

3.2 Sintesi di catalizzatori Ni/KCC-1

3.2.1 Funzionalizzazione di KCC-1 con gruppi amminici

È noto che la silice non ha una grande affinità per i metalli di transizione. Tuttavia, la natura dendritica delle particelle KCC-1, con canali centro-radiali ed estese aree di superficie accessibili, dovrebbe aumentare il carico del metallo, migliorarne la dispersione e limitarne il sintering.

Abbiamo provato a migliorare la forza di interazione nichel/silice, e quindi il loading e la dispersione del nichel, attraverso una funzionalizzazione della superficie, tramite modifica post-sintesi delle particelle. La funzionalizzazione è risultata in una maggiore interazione del Ni con la superficie dell'ossido di silicio come mostrato nel paragrafo §43.6, sebbene la dispersione del Ni supportato su KCC1 sia diminuita da 7.9 % a 6.3 %.

Abbiamo deciso di effettuare una funzionalizzazione con gruppi amminici, ottenuta attraverso la reazione di KCC-1 e 3-amminopropiltriethossilano (APTES) per produrre NH₂-KCC-1. Il ruolo del gruppo amminico è quello di agire come uno pseudo-chelante o legante per favorire l'interazione della superficie di KCC-1 con i precursori metallici o con le nanoparticelle di metallo, per impedire la lisciviazione degli ioni metallici e per evitare che le particelle di metallo crescano aggregandosi durante il processo di riduzione con idrogeno.

Abbiamo studiato la funzionalizzazione dei campioni sintetizzati (**K3** e **K5**) e dei campioni commerciali (**M2** e **L2**). I campioni **K3** (sintesi idrotermale) e **K5** (sintesi a riflusso) sono stati scelti per l'alta area superficiale pari a 799 m²/g e 520 m²/g.

La funzionalizzazione è stata effettuata trattando il campione con APTES diluito in toluene. In accordo a quanto riportato in letteratura [26-29], e in funzione dell'area superficiale, è stato adottato un rapporto molare KCC-1/APTES, pari a 0,02. In dettaglio: 0,40 g di campione sono stati aggiunti a 10 mL di toluene in un pallone a due colli. Il pallone è stato sigillato e ultrasonificato per 1 h, contemporaneamente veniva attivato il sistema di riflusso. Successivamente, 1,0 mL di APTES sono stati inseriti nel pallone tramite una siringa. Il sistema di reflusso è stato mantenuto a 110 °C per 48 h. La miscela ottenuta è stata centrifugata e filtrata la prima volta in toluene e altre tre volte in etanolo. Il precipitato è stato essiccato sotto cappa a temperatura ambiente per 72 ore.

Per verificare che la funzionalizzazione fosse avvenuta con successo abbiamo verificato la presenza dei gruppi funzionali amminici sulla superficie eseguendo un'analisi FT-IR dei campioni (vedi paragrafo §3.3.3).

3.2.2 Addizione del nichel

La silice commerciale (KCC1-L2), sia non funzionalizzata che funzionalizzata con APTES, è stata usata come supporto per il nichel e denominata **Ni/KCC1-L2** e **Ni/NH₂-KCC1-L2**. La sintesi dei campioni con contenuto nominale di Ni 10 wt.% (100 x massa Ni/massa catalizzatore) è stata effettuata mediante impregnazione umida (WI, *Wet Impregnation*) con Ni(NO₃)₂•6H₂O. È stata preparata una soluzione contenente la quantità stechiometrica di nitrato di nichel in 20 mL di acqua distillata e una dispersione del supporto in acqua distillata. La soluzione del sale e la dispersione venivano addizionate e lasciate in agitazione (500 rpm) per 60 minuti prima di aumentare la temperatura a 80 °C per far avvenire l'evaporazione del solvente. Una volta che il solvente era completamente evaporato, la polvere ottenuta era ulteriormente essiccata in stufa a 100 °C per 12 ore, e successivamente calcinata a 500 °C per 4 h. Si osservava che la polvere ottenuta per impregnazione del supporto funzionalizzato aveva assunto una colorazione più intensa di quella ottenuta dal supporto non funzionalizzato, suggerendo un maggior caricamento di metallo o la presenza di residui carboniosi derivati da una combustione parziale dell'APTES.

3.3 Caratterizzazione dei campioni KCC-1 e NH₂-KCC-1

3.3.1 Caratterizzazione morfologica BET e BJH

Le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N₂ e l'analisi della distribuzione dei pori sono state ottenute come descritto nel paragrafo 2.2.6. L'area superficiale, compresa tra 162 e 799 m² g⁻¹ (Tabella 17), è risultata in accordo con i dati di letteratura. I campioni K3 e K5 presentano i valori più grandi di area superficiale.

Tabella 17. Area superficiale dei campioni

| Campione | metodo | Area Superficiale [m ² /g] |
|----------|---------------|---------------------------------------|
| K3 | (idrotermale) | 799 |
| K5 | (riflusso) | 581 |
| K7 | (idrotermale) | 461 |
| K8 | (idrotermale) | 162 |
| K9 | (idrotermale) | 255 |
| K11 | (idrotermale) | 327 |
| K12 | (idrotermale) | 600 |
| K13 | (idrotermale) | 556 |
| K14 | (idrotermale) | 358 |
| K15 | (idrotermale) | 267 |
| KCC1-M2 | (commerciale) | 563 |

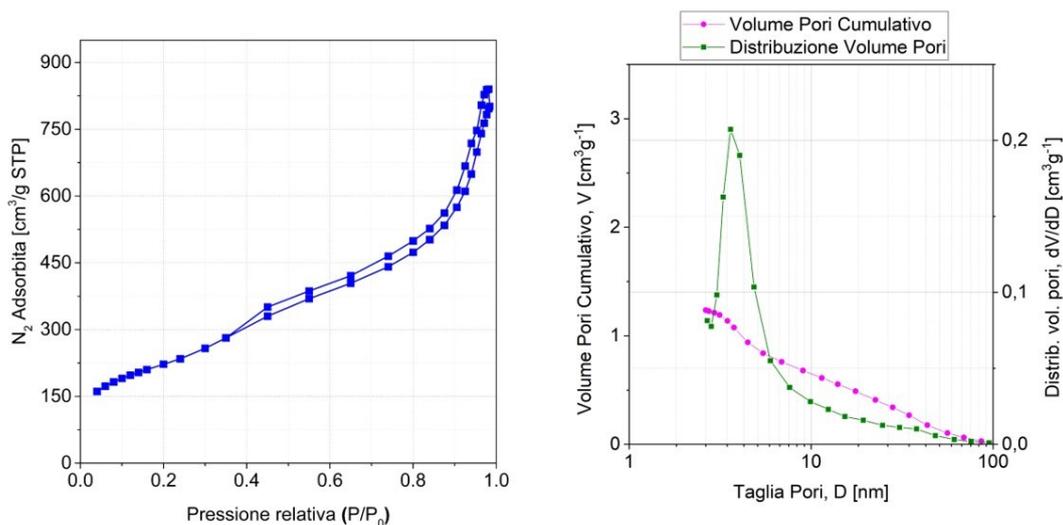


Figura 28. Isotherme di adsorbimento-desorbimento, curve di distribuzione dei pori e volume dei pori cumulativo del campione K3.

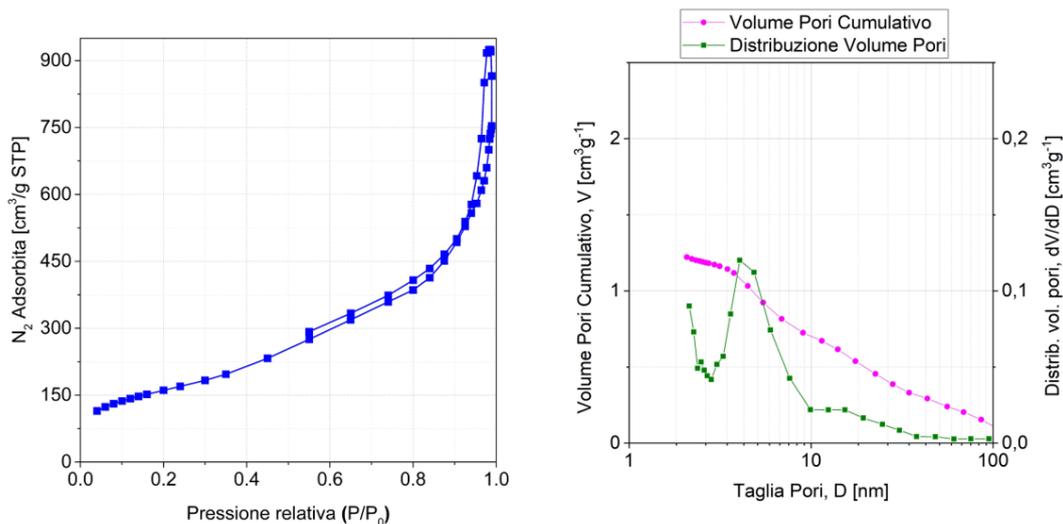


Figura 29. Isotherme di adsorbimento-desorbimento, curve di distribuzione dei pori e volume dei pori cumulativo del campione K5.

Le isoterme di adsorbimento-desorbimento e le curve di distribuzione dei pori delle sintesi **K3** e **K5** sono riportate in Figura 28 e Figura 29. Entrambi i campioni hanno mostrato un'isoterma di adsorbimento-desorbimento classificata in base alla IUPAC come Tipo IV, tipica di materiale mesoporoso, con un ciclo di isteresi di tipo H1, con i due rami quasi paralleli, caratteristici di mesopori uniformi con una stretta distribuzione, e tipico delle strutture della silice strutturata quali MCM-41, MCM-48, o SBA-15.

Il volume medio e il diametro medio dei pori sono riportati in Tabella 18. I profili di distribuzione della dimensione dei pori (PSD) dei campioni, riportati nella Figura 28 e Figura 29, mostrano una larga frazione di mesopori nell'intervallo 3–10 nm. La quantità di pori piccoli sembra maggiore nella sintesi **K3** effettuata con metodo idrotermale, dove la distribuzione è centrata intorno a 4 nm, mentre è centrata su valori maggiori (6-7 nm) per la sintesi **K5**.

Tabella 18. Area superficiale, Volume dei pori e Diametro medio dei pori

| Campione | Area Superficiale [m ² /g] | Volume dei pori [cm ³ /g] | Diametro dei pori [nm] |
|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| K3 (idrotermale) | 799 | 2.07 | 5.98 |
| K5 (riflusso) | 581 | 1.53 | 17.3 |

3.3.2 Risultati dell'analisi chemiometrica

In Tabella 19 è riportata la matrice del modello chemiometrico descritto nel paragrafo 2.1.2, sia per l'area superficiale che per la resa di sintesi. In particolare, sono stati evidenziati i risultati ai vertici della matrice ed è stata riportata la differenza tra il risultato calcolato dal modello e la misura sperimentale. Va evidenziato che, con il modello scelto per interpolare i dati sperimentali, per quanto riguarda l'area superficiale è presente un valore anomalo, ovvero un punto che non segue la tendenza generale delle aree degli altri campioni (il punto a cui si fa riferimento è il punto [0 -1]); questo punto è stato escluso dal calcolo delle costanti in quanto modificava R² da 0.95 a 0.71.

La Figura 30 riporta la superficie ottenuta interpolando i dati sperimentali di area superficiale calcolata con il metodo BET e le rispettive curve di livello. In Figura 31 sono riportate: la curva interpolatrice dei dati

sperimentali di resa della sintesi, ottenuta confrontando la massa teorica prevista e la massa ottenuta a valle della calcinazione in muffola a 500 °C, e le rispettive curve di livello. Nelle curve interpolatrici di Figura 30 e Figura 31, il modello è stato esteso a -1.1 e 1.1 per una maggiore semplicità nella raffigurazione dei punti sperimentali in combinazione con le curve.

Tabella 19. Matrice dei due modelli chemiometrici: risposta agli estremi della matrice

| | Matrice modello | | Matrice sperimentale | | Risposta A.S. (m ² g ⁻¹) | | | Risposta Resa (%) | | |
|-----|-----------------|----|----------------------|---|---|--------------|-----|-------------------|--------------|----|
| | X1 | X2 | h | H ₂ O:C ₆ H ₁₂ | Modello | Sperimentale | Δ | Modello | Sperimentale | Δ |
| Ex1 | -1 | -1 | 4 | 70:30 | 168 | 162 | 6 | 35 | 34 | 1 |
| Ex2 | 1 | -1 | 24 | 70:30 | 272 | 267 | 5 | 90 | 85 | 5 |
| Ex3 | -1 | 1 | 4 | 30:70 | 448 | 461 | 7 | 60 | 60 | 0 |
| Ex4 | 1 | 1 | 24 | 30:70 | 315 | 327 | -13 | 80 | 82 | -2 |

La combinazione dei due modelli consente di definire quali sono le condizioni ottimali per la preparazione di particelle nanometriche con struttura KCC1 e contemporaneamente ipotizzarne la resa a valle della calcinazione, quest'ultimo aspetto risulta importante per un eventuale scale-up della sintesi.

Dalla Figura 31, si nota come l'effetto del rapporto tra fase acquosa e fase organica, H₂O:C₆H₁₂ sull'area superficiale sia di fondamentale importanza, dando luogo a strutture con un'area più elevata quando il rapporto è vicino a 50:50, con un lieve eccesso del solvente organico. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che quando una delle due fasi è in forte eccesso rispetto all'altra, la micro-macro emulsione che si forma è meno omogenea e ci sono zone in cui la formazione della struttura bi-fasica non avviene [18].

L'effetto dell'aumento del tempo di nucleazione sull'area superficiale è più complesso, si osserva infatti un aumento dell'area nel tempo da 168 a 272 m²/g (≈40 %), per i punti con rapporto H₂O:C₆H₁₂ maggiore di 60:40; al contrario, per i punti con un rapporto minore di 60:40, si osserva una moderata diminuzione dell'area da 448 a 315 m²/g (≈15 %).

Per quanto riguarda l'analisi chemiometrica per la resa di sintesi (Figura 31), dalla curva si deduce che per ottenere un'elevata resa è necessario aumentare il tempo di nucleazione.

La caratterizzazione SEM e TEM (paragrafo 2.3.3) ha evidenziato che le particelle prodotte con eccesso di fase acquosa sono generalmente più piccole e quindi con meno rughe, di conseguenza con minor area superficiale. Questo effetto può essere ricondotto alla non completa precipitazione del TEOS, che limita la crescita delle particelle.

In definitiva, per ottenere particelle con un'elevata area superficiale, utile per la dispersione del Ni, e con una buona resa della sintesi, si deve produrre una microemulsione con lieve eccesso di fase organica, e mantenere un tempo di nucleazione compreso in un intervallo di 12-20 ore.

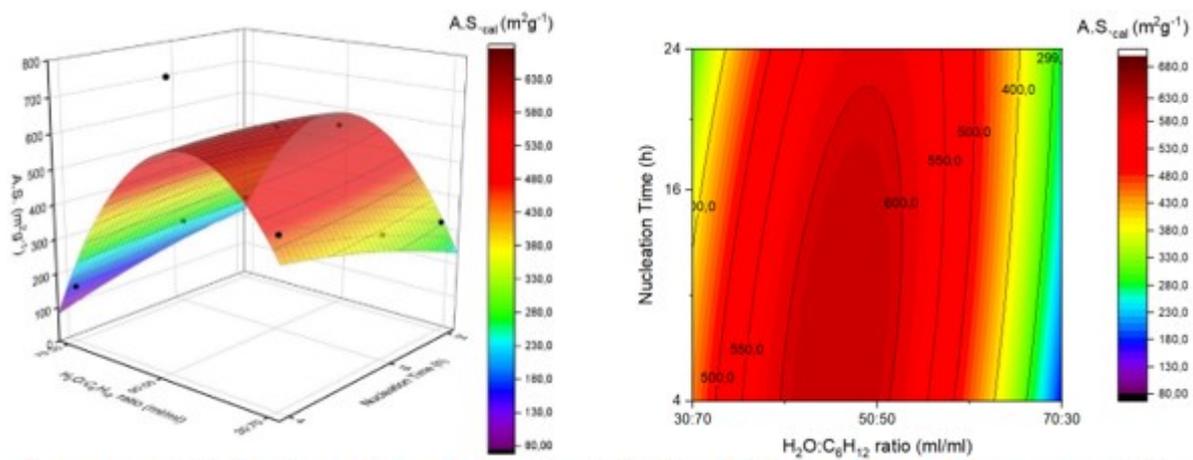


Figura .30 Modello chemiometrico per la sintesi ottimale di particelle KCC1: effetto sull'area superficiale

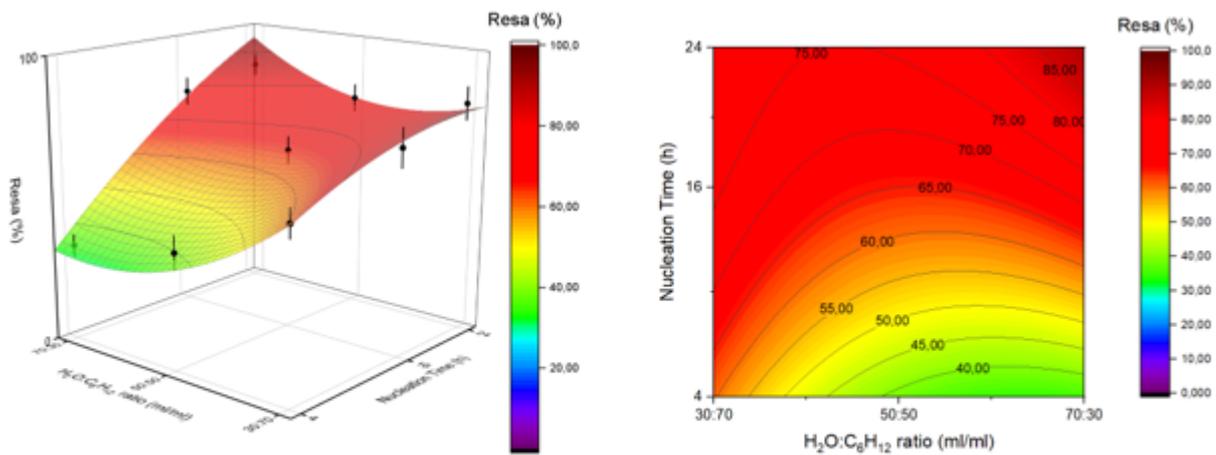


Figura 31. Modello chemiometrico per la sintesi ottimale di particelle KCC1: effetto sulla resa percentuale della sintesi

3.3.3 Caratterizzazione morfologica SEM e TEM

La morfologia dei campioni è stata studiata utilizzando un microscopio elettronico a scansione di emissioni di campo FE-SEM (Zeiss Sigma 300 VP). Il campione veniva disperso in etanolo, trattato a ultrasuoni per 30 min, e depositato su apposite griglie.

Le immagini del microscopio elettronico a trasmissione (TEM) sono state acquisite utilizzando uno strumento FEI Tecnai 12 G2 Twin, operante a un'energia del fascio di elettroni primari di 120 keV, dotato di un filtro a energia di elettroni Gatan Biofilter "post-colonna". I catalizzatori utilizzati sono stati dispersi in etanolo tramite ultrasuoni per 10 min. Quindi una goccia di sospensione è stata posta su una griglia TEM in rame (300 mesh) ricoperta da un film di carbonio amorfo.

Tutti i campioni sono stati sottoposti all'analisi SEM; i più interessanti sono stati sottoposti anche all'analisi TEM. Tutti i campioni preparati avevano struttura tipica delle particelle KCC-1 riportate in letteratura [16-18], cioè la forma sferica e la struttura dendritica. Le immagini SEM di **K1, K3, K7, K8, K9, K11, K12, K14, K15**, e del campione commerciale **KCC1-L2** preso come riferimento, mostravano particelle simili, costituite da fitte e profonde rughe superficiali omogeneamente distribuite. Vengono qui riportate le immagini relative alle sintesi **K3, K7, K9, K15** e al campione commerciale **KCC1-L2** (Figure 32-36). Le particelle sono sferiche, piuttosto omogenee in dimensione e hanno dimensioni comprese tra 300 e 700 nm in funzione del tempo di nucleazione. In particolare, i campioni **K3** e **K7** sintetizzati con tempo di nucleazione di 4 ore hanno dimensioni medie di circa 300 nm, mentre i campioni **K11** e **K15** (Figura 35), sintetizzati con tempo di

nucleazione 24 ore, raggiungono le dimensioni di circa 700 nm. Lo spessore delle pieghe appare più sottile al crescere delle dimensioni delle particelle. Il campione commerciale presenta una struttura simile alle particelle sintetizzate in laboratorio (Figura 36). Le immagini TEM di questi campioni mostrano una struttura dendritica fitta con canali radiali regolari e profondi. Sono riportate le immagini TEM relative ai campioni **K3** e **K7** (Figura 32 e Figura 33). Tra i campioni prodotti con il metodo idrotermale, il campione **K8** presenta le particelle più piccole nell'ordine dei 200-250 nm (immagine non riportata).

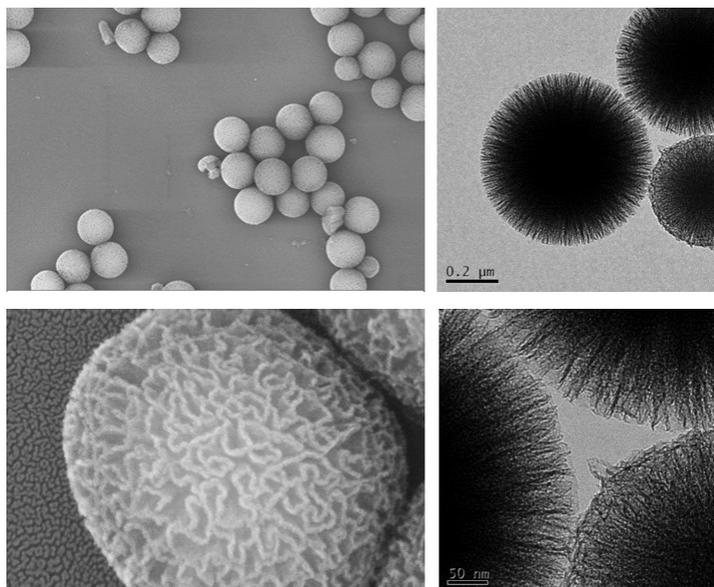


Figura 32. Immagini FE-SEM (sinistra) e TEM (destra) del campione K3

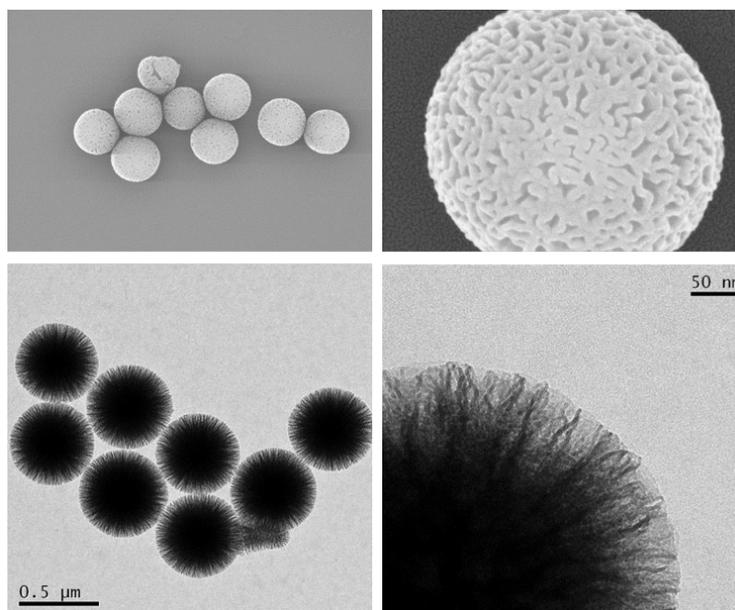


Figura 33. Immagini FE-SEM (sopra) e TEM (sotto) del campione K7

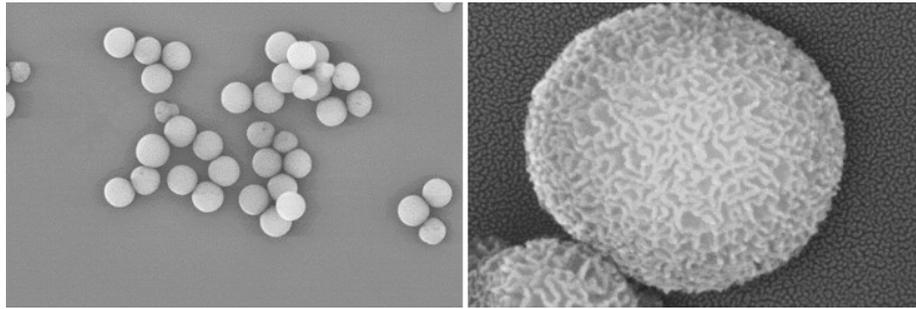


Figura 34. Immagini FE-SEM (sinistra) e TEM (destra) del campione K9

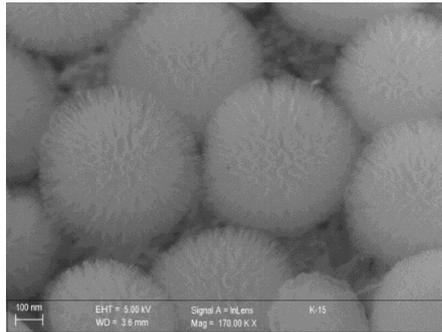


Figura 35. Immagini FE-SEM del campione K15

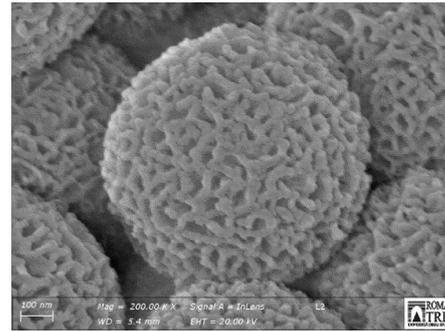


Figura 36. Immagini FE-SEM del campione commerciale KCC1-L2

I campioni preparati con metodo a **riflusso**, **K4** e **K5**, presentano particelle più piccole, di diametro medio pari a 100-250 nm, con le rughe più spesse e cavità più aperte, nonostante il lungo tempo di nucleazione pari a 24-48 ore (Figure 37, Figura 38). Le immagini TEM di questi campioni evidenziano una minore densità e una struttura lamellare delle rughe, simile a petali (Figure 37, Figura 38).

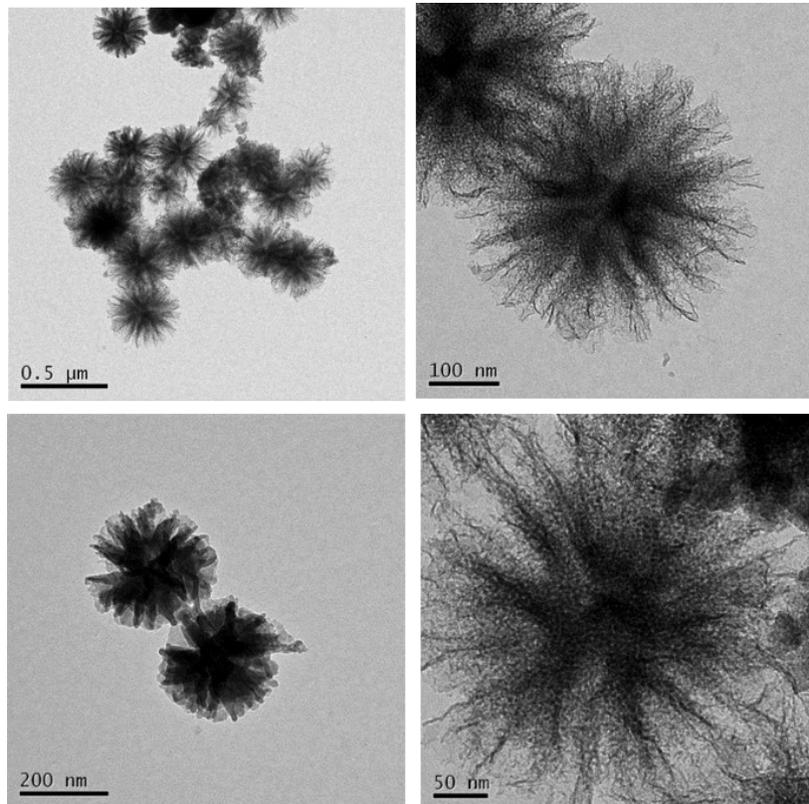


Figura 37. Immagini TEM del campione K4

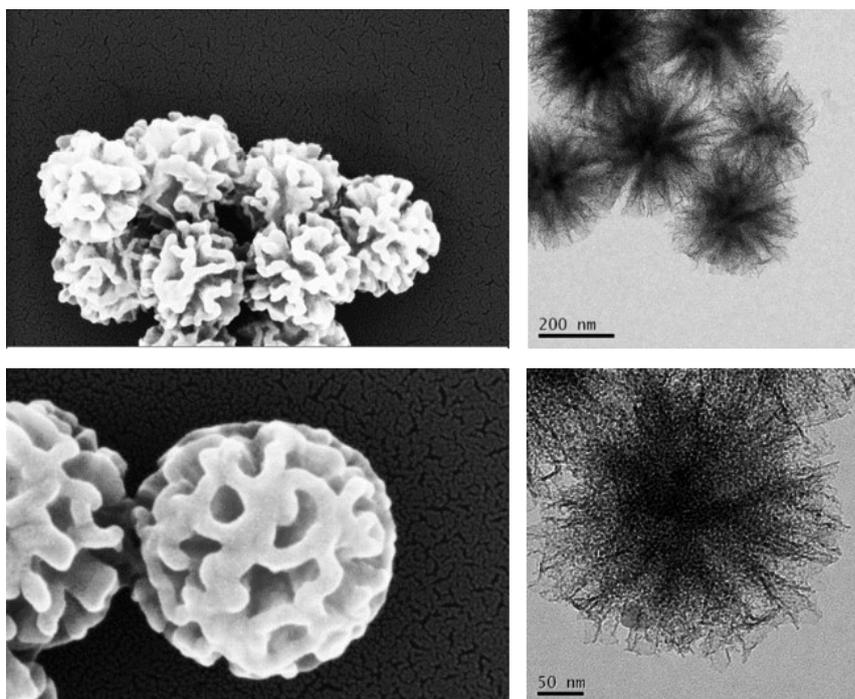


Figura 38. Immagini FE-SEM e TEM del campione K5

3.3.4 Caratterizzazione FTIR

L'efficacia della funzionalizzazione della superficie è stata analizzata con la spettroscopia FTIR. Gli spettri FTIR dei campioni **K3**, **K5** e **K7**, come preparati, sono stati confrontati quelli dei due campioni commerciali **KCC1-M2** e **KCC1-L2** (Figura 39). I campioni sintetizzati presentano le medesime bande riscontrate nei campioni commerciali. La diversa intensità delle bande è dovuta alla diversa concentrazione del campione nella pasticca di KBr impiegata per realizzare gli spettri. Le bande sono tutte caratteristiche della silice: la larga banda a 3436 cm^{-1} e la banda a 1637 cm^{-1} sono dovute rispettivamente allo stretching ed al bending degli ossidrili superficiali e dell'acqua adsorbita, la banda a 1095 cm^{-1} corrisponde alla vibrazione asimmetrica del legame Si-O-Si, le bande a 800 cm^{-1} e 473 cm^{-1} corrispondono allo stretching e al bending di Si-O-Si. La debole banda a 958 cm^{-1} è attribuita allo stretching del legame Si-O. Le frequenze delle bande e la loro assegnazione sono riassunte nella Tabella 20 [30-32].

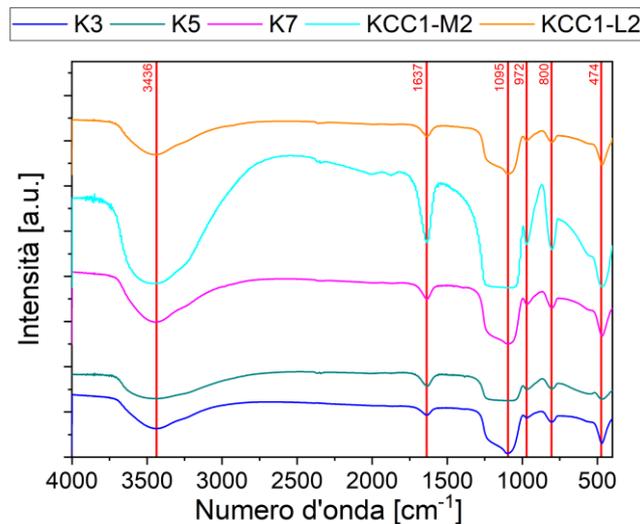


Figura 39. Spettri FTIR dei campioni sintetizzati K3, K5, K7 e dei prodotti commerciali KCC-1-M2 e KCC1-L2

In Figura 40 sono riportati gli spettri del campione **K5** prima e dopo la funzionalizzazione (**NH₂-K5**). Nel campione funzionalizzato con APTES (3-amminopropil-trietossi silano), in aggiunta alle bande caratteristiche della silice, si osservano le bande a 2932 cm⁻¹ e 1467 cm⁻¹, assegnate allo stretching ed al bending dei legami nel gruppo -CH₂ dell'amminopropile, mentre la banda a 1552 cm⁻¹ è assegnata alla vibrazione del legame N-H del gruppo amminico (Tabella 20).

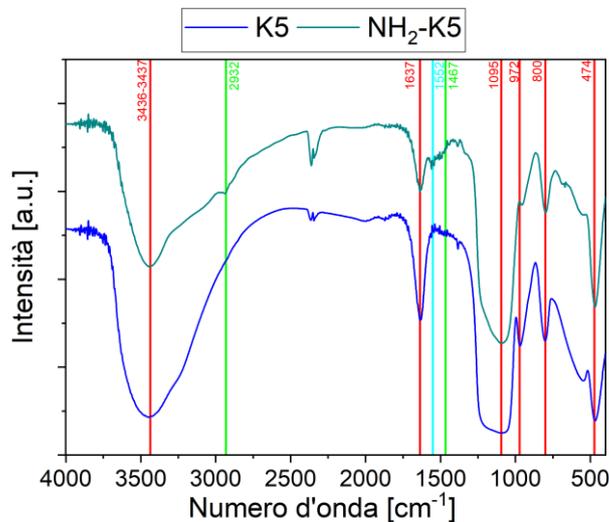


Figura 40. Confronto degli spettri FTIR del campione K5 e NH₂-K5

In Figura 41 sono riportati gli spettri dei campioni **K3**, **K5** e dei campioni commerciali **KCC1-M2** e **KCC1-L2** dopo funzionalizzazione con i gruppi amminici. Tutti i campioni mostravano le stesse bande con simili intensità relative. Le bande dovute alla funzionalizzazione sono poco intense a causa della bassa concentrazione di queste specie che si trovano solo in superficie. L'analisi FTIR confermava l'efficacia del trattamento di funzionalizzazione, con la presenza dei gruppi amminici sulla superficie di tutti i campioni.

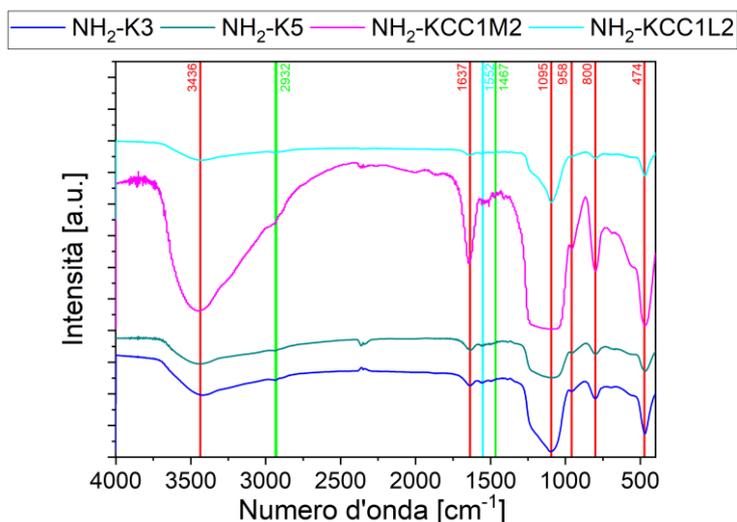


Figura 41. Spettri FTIR dei campioni funzionalizzati con gruppi amminici: sintetizzati K3, K5, e commerciali KCC1-M2 e KCC1-L2

Tabella 20. Numero d'onda e vibrazione delle bande FTIR

| Numero d'onda [cm ⁻¹] | Vibrazione IR |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| 3436 | Stretching O-H |
| 1637 | Bending H ₂ O |
| 1095 | Vibrazione asimmetrica Si-O-Si |
| 958 | Stretching Si-OH |
| 800 | Stretching Si-O-Si |
| 474 | Bending Si-O-Si |
| 2932 | Stretching CH ₂ |
| 1467 | Bending CH ₂ |
| 1552 | Vibrazione N-H |

3.3.5 Caratterizzazione TG-DTA dei campioni funzionalizzati

L'analisi termo-gravimetrica, effettuata con un TGA/DSC1 Star System della Mettler-Toledo, è stata usata per rilevare la temperatura di decomposizione dell'APTES chemisorbito, e studiare quindi la stabilità termica dell'ossido funzionalizzato NH₂-KCC1-L2. Il campione pesato è stato posto in un crogiolo di allumina. Le misurazioni sono state eseguite con un flusso d'aria di 70 mL min⁻¹ utilizzando N₂ come gas di spurgo a 30 mL min⁻¹. La variazione di peso è stata registrata mantenendo il campione a 30 °C in modalità isoterma per 10 min e quindi aumentando la temperatura a 800 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C min⁻¹. In Figura 42 sono riportate le curve della variazione percentuale della massa e della quantità di calore scambiato in funzione della temperatura. Si evidenzia come il campione perde circa il 2 % della massa tra 80 °C e 110 °C, probabilmente a causa di disidratazione, e subisce un'ulteriore variazione della massa pari al 11 % tra 250 °C e 600 °C, dovuta alla decomposizione termica dell'APTES. In questo range di temperature si avevano due picchi di scambio esotermico legati probabilmente alla combustione dei composti dell'APTES presenti sulla superficie del supporto funzionalizzato.

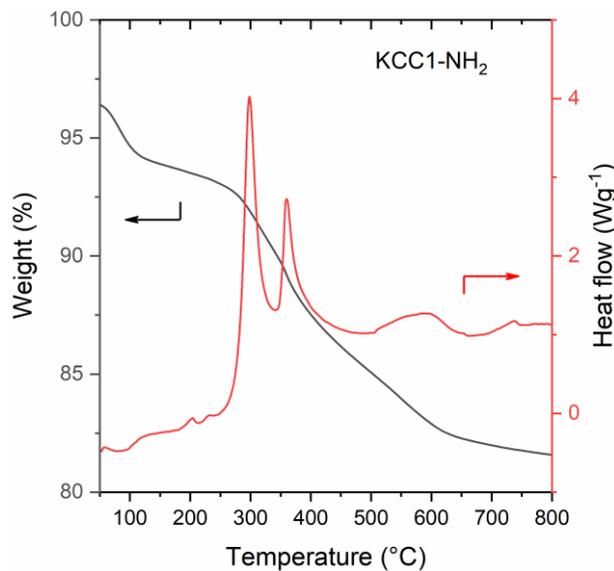


Figura 42. Profili TG-DTA del campione NH₂-KCC1-L2

3.3.6 Caratterizzazione H₂-TPR e H₂-TPD

Poiché la specie attiva per la metanazione è il nichel in fase metallica, abbiamo studiato il processo di riduzione del nichel ossido, presente nei campioni impregnati con nichel nitrato, con esperimenti di riduzione condotti con un apparato in flusso Thermo Scientific TPDRO1100, la cui procedura è riportata in dettaglio nel paragrafo 2.2.2. La riduzione a temperatura programmata con H₂ (H₂-TPR) fornisce informazioni sulla riducibilità del nichel e sulla forza dell'interazione chimica nichel/supporto. Il campione (0,125 g) è stato pretrattato in flusso con una miscela ossidante 5% O₂/He (20 cm³ min⁻¹) a 300 °C per 30 min, e preridotto in 5% H₂/Ar (30 cm³ min⁻¹) a 500 °C e innalzando la temperatura con una velocità di riscaldamento di 10 °C min⁻¹.

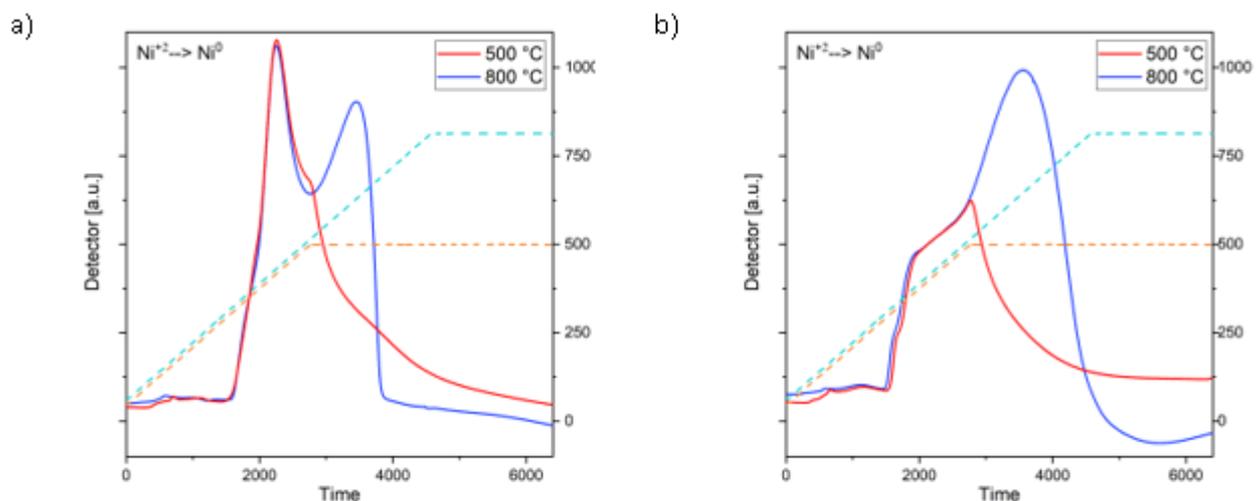
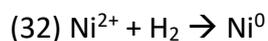


Figura 43. Profili in H₂-TPR del campione Ni/KCC1-L2 fino a 500 °C (rosso) e fino a 800 °C (blu) (a) e campione Ni/NH₂-KCC1-L2 fino a 500 °C (rosso) e fino a 800 °C (blu) (b).

La riduzione a temperatura programmata dei catalizzatori Ni/KCC1-L2 e Ni/NH₂-KCC1-L2 è stata eseguita fino a 500 °C, temperatura di pre-attivazione catalitica, e fino a 800 °C. I profili corrispondenti sono riportati in Figura 43 a e b. I profili di riduzione fino a 800 °C (profili blu) di entrambi i campioni mostrano un picco di riduzione a circa 300 °C, che nel campione Ni/NH₂-KCC1-L2 risulta essere una spalla al picco principale, e un secondo picco a circa 630 °C, entrambi assegnati alla riduzione di Ni⁺². Sono quindi presenti sui campioni due

diverse specie di nichel, caratterizzate da diversa riducibilità. Questa differenza è dovuta ad una diversa interazione con il supporto: interazione minore per il picco a bassa temperatura e maggiore per il picco ad alta temperatura. Il campione con superficie funzionalizzata presenta una maggiore frazione di nichel fortemente interagente. La riduzione condotta fino a 500 °C, mantenendo questa temperatura per un'ora, simula il pretrattamento catalitico, e comporta la riduzione incompleta rispetto al trattamento a 800°C.

Il consumo teorico di idrogeno per la riduzione del nichel (Eq. 32) corrisponde al rapporto molare H₂/Ni = 1.



Il consumo sperimentale di idrogeno corrisponde ad una riduzione di Ni²⁺ pari a 95 % nel campione **Ni/KCC1-L2** e 106 % nel campione funzionalizzato **Ni/NH₂-KCC1-L2**, dopo trattamento a 800 °C per 1 h, e pari rispettivamente a 79 % e 46 % dopo trattamento a 500 °C per 1 h (Tabella 21). Il valore 106 % è spiegabile con il fatto che la procedura di funzionalizzazione con APTES ha introdotto un'incertezza sulla massa del catalizzatore e quindi nel calcolo del contenuto di nickel, il cui valore 1.70 mmol g⁻¹ potrebbe essere leggermente sottostimato.

L'analisi TPR suggerisce che la procedura di funzionalizzazione ha permesso di ottenere una maggiore frazione di nichel fortemente interagente con il supporto e probabilmente un loading di nichel leggermente maggiore.

Tabella 21. Riducibilità del catalizzatore Ni/KCC1-L2

| | T (°C) | Ni (mmol g ⁻¹) | H ₂ consumato (mmol g ⁻¹) | H ₂ /Ni (mol/mol) | Ni ⁰ (%) |
|----------------------------------|-----------|-------------------------------|---|---------------------------------|------------------------|
| Ni/KCC1-L2 | 500 | 1.70 | 1.35 | 0.79 | 79% |
| | 800 | 1.70 | 1.61 | 0.95 | 95% |
| Ni/NH₂-KCC1-L2 | 500 | 1.70 | 0.79 | 0.46 | 46% |
| | 800 | 1.70 | 1.81 | 1.06 | 106% |

I campioni ridotti sono stati in seguito raffreddati in idrogeno fino a temperatura ambiente e l'idrogeno chemisorbito è stato quantificato nel successivo esperimento H₂-TPD, condotto con lo stesso apparato, procedura ed elaborazione dei dati illustrati nel paragrafo §2.4.7. In Figura 44 sono riportati i profili H₂-TPD dei due campioni, consistenti in un largo picco di desorbimento nel range 200-500 °C con un massimo a 222 °C. Dalla quantità di H₂ chemisorbito possiamo avere una stima della dimensione delle particelle di nichel attivo, d_{Ni}^{TPD}(nm), e la percentuale di dispersione del nichel, D_{Ni}(%), in base alle equazioni (Eq. 10, Eq. 11), assumendo come stechiometria di chemisorbimento Ni:H = 1:1.

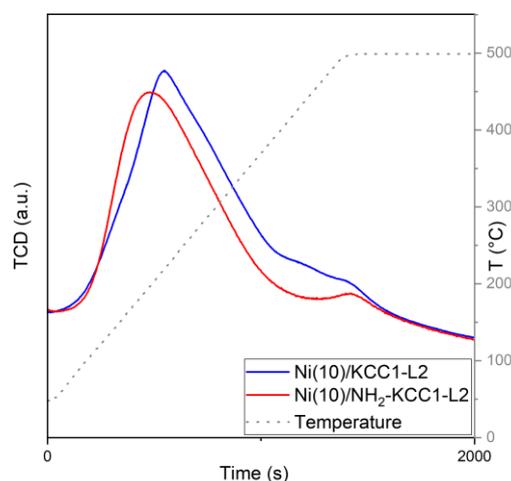


Figura 44. TPD dei campioni Ni/KCC1-L2 a 500 °C e Ni/NH₂-KCC1-L2

Nella Tabella 22 sono riportate le quantità di idrogeno desorbite e i parametri calcolati. La dimensione delle particelle di nichel sui campioni **Ni/KCC1-L2** e **Ni/NH₂-KCC1-L2** risulta pari a 12.7 nm e 16.1 nm rispettivamente, e la corrispondente dispersione del nichel era 7.9 % e 6.3%.

Tabella 22. H₂ desorbito, dispersione e dimensione delle particelle di Ni

| | Ni-H ₂ ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$) | $d_{\text{Ni}}^{\text{TPD}}$ (nm) | $D_{\text{Ni}}^{\text{TPD}}$ (%) |
|----------------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| Ni/KCC1-L2 | 67.63 | 12.7 | 7.9 |
| Ni/NH₂-KCC1-L2 | 53.27 | 16.1 | 6.3 |

3.4 Attività catalitica per la reazione di metanazione

Test di metanazione di CO₂ sono stati effettuati sul campione **Ni(10 wt.)/KCC1-L2** e sul corrispondente campione funzionalizzato con gruppi amminici **Ni(10wt.)/NH₂-KCC1-L2**. La linea in flusso utilizzata, la procedura, i parametri sperimentali e le formule utilizzate per l'analisi dei dati sono riportati nel paragrafo 2.5.1. La massa di campione utilizzato era pari a 20 mg, diluita con 100 mg di SiC e macinata in un mortaio di agata. La miscela di reazione in proporzioni stechiometriche dei reagenti era composta da CO₂:H₂:N₂:He = 5:20:10:65 vol.%, flusso totale 100 cm³ min⁻¹, GHSV = 300 L g⁻¹ h⁻¹.

La conversione di CO₂, le rese di CH₄ e CO, e il bilancio del carbonio in funzione della temperatura per i campioni **Ni/KCC1-L2** e **Ni/NH₂-KCC1-L2** sono riportati nelle Figura 45 e Figura 46. SiO₂ puro è inattivo per la reazione di metanazione. Sul catalizzatore **Ni/KCC1-L2**, la conversione di CO₂ aumenta con la temperatura fino a raggiungere 50 % a 500 °C. Le percentuali dei prodotti, CH₄ e CO, crescono con la temperatura fino a 22 % e 28 %, rispettivamente, a 500 °C, mostrando selettività per la produzione di CO invece che metano, come osservato anche da altri autori su sistemi Ni/SiO₂ [33, 34]. Il catalizzatore con superficie funzionalizzata con gruppi amminici mostra una attività leggermente maggiore (conversione di CO₂ = 55 %), con una migliore selettività per la produzione di metano al di sopra di 400 °C, essendo la resa di CH₄ pari 33-35 % e quella di CO pari a 22 %. A ciascuna temperatura, il bilancio del carbonio è pari a 100 ± 4 %, suggerendo una assente o limitata formazione di depositi di carbonio, e il CO è l'unico prodotto secondario. La Figura 47 e la Figura 48 mostrano il confronto tra le conversioni di CO₂ e la selettività verso il metano dei due campioni. La selettività verso CH₄ cresce con la temperatura fino a 450 °C raggiungendo un valore massimo di 45 % per il campione **Ni/KCC1-L2** e di 70 % per il campione funzionalizzato.

Questo risultato è in linea con dati di letteratura [35, 36], che riportano come le particelle di Ni molto piccole o gli atomi singoli, favoriscano la formazione di CO, a causa dello scarso chemisorbimento di H₂ sulla superficie, mentre le particelle più grandi abbiano un'attività intrinseca per la produzione di CH₄. Gli esperimenti H₂-TPD hanno infatti permesso di calcolare una dimensione media delle particelle di Ni pari a circa 12.7 nm per il campione non funzionalizzato (meno selettivo) e 16.1 nm per il campione funzionalizzato (più selettivo). Possiamo ipotizzare che aumentare il carico di nichel, su questi campioni dotati di alta area superficiale, possa favorire la formazione di particelle con maggiori dimensioni e quindi migliorare la selettività verso il metano. L'energia di attivazione apparente, E_a^{app} , è stata calcolata in base l'equazione di Arrhenius (Eq. 14) utilizzando i valori di velocità di conversione di CO₂ relativi a conversioni inferiori al 15 % (Figura 49 e Figura 50). Dalla pendenza delle rette si calcola un valore di E_a^{app} pari a 54.3 kJ mol⁻¹ per il campione non funzionalizzato, e pari a 72.1 kJ mol⁻¹ per il campione funzionalizzato. Dalla velocità di formazione di CH₄ si calcolano valori molto simili di E_a^{app} per i due campioni, pari a 76.6 e 81.1 kJ mol⁻¹, in buon accordo con un analogo sistema Ni/KCC-1 di letteratura [33,34]. I valori sono riassunti in Tabella 23.

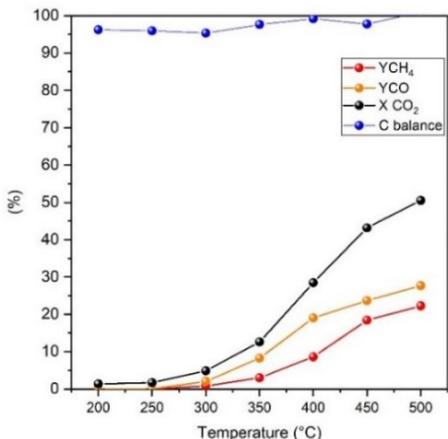


Figura 45. Attività catalitica in funzione della temperatura di Ni/KCC1-L2: conversione di CO₂ (%), resa di CH₄ e CO (%), bilancio del carbonio (%). CO₂:H₂ = 1:4, GHSV = 300 L g⁻¹ h⁻¹

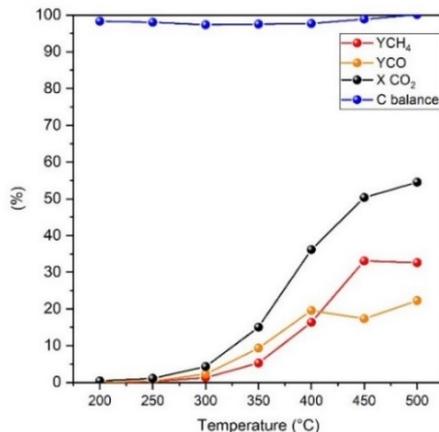


Figura 46. Attività catalitica in funzione della temperatura di Ni/NH₂-KCC1-L2: conversione di CO₂ (%), resa di CH₄ e CO (%), bilancio del carbonio (%). CO₂:H₂ = 1:4, GHSV = 300 L g⁻¹ h⁻¹

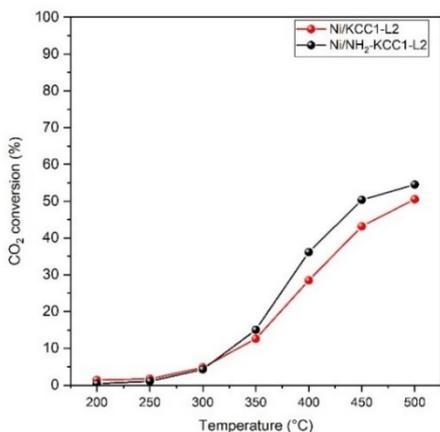


Figura 47. Conversione (%) di CO₂ in funzione della temperatura sui campioni Ni/KCC1-L2 e Ni/NH₂-KCC1-L2.

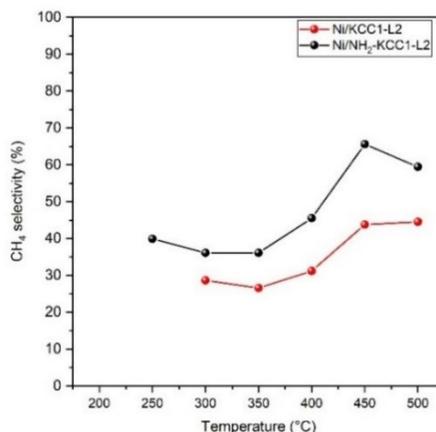


Figura 48. Selettività verso metano (%) in funzione della temperatura sui campioni Ni/KCC1-L2 e Ni/NH₂-KCC1-L2.

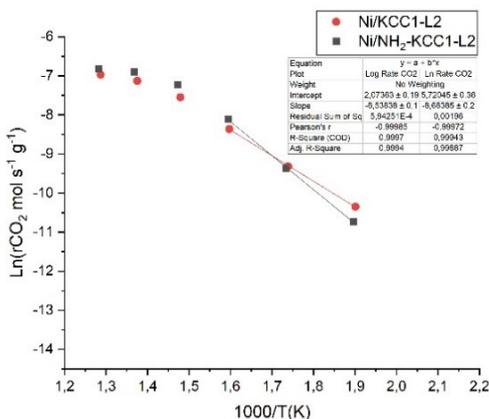


Figura 49. Plot di Arrhenius sui campioni Ni/KCC1-L2 e Ni/NH₂-KCC1-L2: logaritmo della velocità di conversione di CO₂ rispetto a T/1000.

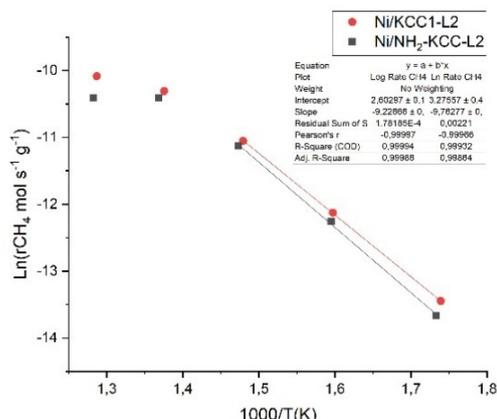


Figura 50. Plot di Arrhenius sui campioni Ni/KCC1-L2 e Ni/NH₂-KCC1-L2: logaritmo della velocità di produzione di CH₂ rispetto a T/1000.

Tabella 23. Energia di attivazione apparente

| campione | E_a^{app} da rCO_2 ($kJ\ mol^{-1}$) | E_a^{app} da rCH_4 ($kJ\ mol^{-1}$) |
|-----------------------------|--|--|
| Ni/KCCl-L2 | 54.3 | 76.6 |
| Ni/NH ₂ -KCCl-L2 | 72.1 | 81.1 |

4 Conclusioni

a. Catalizzatori Ni/CeO₂: Lo scopo della prima parte di questa attività è stato quello di studiare le proprietà catalitiche per la **reazione di reforming a secco di metano con CO₂ (DRM)** su catalizzatori a base di nichel supportato su CeO₂ con morfologia nanorods (nano bacchette). Questa morfologia ha infatti il pregio di risultare più attiva delle altre morfologie (nano-cubi e nano-ottaedri) e il vantaggio di poter essere preparata con una procedura rapida e semplice, consistente in una co-precipitazione e successiva digestione condizioni idrotermali, nota come metodo “one-pot”. L’attività di ricerca svolta ha mostrato che la sintesi “one-pot” a partire dai sali nitrato di cerio(III) e di nitrato di Ni(II), permette di preparare campioni di nichel supportato su ceria con morfologia nanorods. La presenza del nichel, con concentrazione fino a 12 wt.%, causa una riduzione di area superficiale del supporto, stabilizza lo stato di ossidazione della ceria, ma non perturba la formazione della morfologia nanorods del supporto, il quale presenta una anisotropia strutturale ben sviluppata. Il nichel, supportato come ossido NiO, è totalmente ridotto a nichel metallico (100 % di riduzione) nel pretrattamento di attivazione. La caratterizzazione ha mostrato che il nichel ridotto è omogeneamente disperso su tutti i campioni. Come atteso, la dimensione delle particelle cresce con il contenuto di nichel metallico da 2,2 a circa 36 nm, mentre contemporaneamente l’area superficiale dei campioni e il grado di dispersione del nichel diminuiscono.

I campioni Ni/nanorods-CeO₂ sono molto attivi e selettivi per la reazione DRM, con produzione di syn-gas con rapporto H₂/CO compreso tra 0.9-1.1, nel range 650-850 °C. L’attività cresce in funzione del contenuto di nichel fino a contenuti pari a circa 8 wt.%. La frequenza di turnover cresce con la dimensione delle particelle fino a contenuti di nichel pari al 8 wt.% corrispondente ad una dimensione media dei cristallini di nichel pari a 33 nm, suggerendo che la particelle più piccole siano meno attive e rendendo quindi evidente una sensibilità alla struttura del nichel della reazione di reforming a secco su Ni/CeO₂. I campioni con contenuto maggiore o uguale a 4 wt.% sono risultati stabili in esperimenti fino a 15 ore, mentre il campione più diluito ha mostrato una pronunciata disattivazione dovuta alla formazione di carbone. I risultati suggeriscono che le particelle di nichel più piccole siano maggiormente soggette alla ossidazione e possano quindi seguire un diverso meccanismo di reazione, a conferma di ciò esse mostrano una maggiore attività per la RWGS con produzione di CO e, di conseguenza, minore selettività H₂/CO.

La buona stabilità termica del supporto, che mantiene la morfologia in presenza di alto contenuto di nichel (12 wt.%), limita il processo di sintering del metallo, e rende il sistema un candidato per reazioni catalitiche ad alta temperatura (> 800 °C) come la RWGS. Il campione più concentrato (Ni = 12 wt.%) mostrando bassa selettività verso la formazione di CO, si presenta inoltre come un promettente candidato per la reazione di metanazione di CO₂.

b. Catalizzatori Ru/CeO₂: Lo scopo della seconda parte di questa attività è stato quello di studiare le proprietà catalitiche per la **reazione di metanazione** su catalizzatori a base di rutenio supportato su CeO₂ con morfologia specifica. I catalizzatori Ru/CeO₂, contenenti 3.0 wt.% in peso di Ru, sono stati sintetizzati con lo stesso metodo idrotermale “one pot” utilizzato per i campioni Ni/CeO₂, a partire da due diversi sali di Ru(III) e da due diversi sali di cerio(III) o cerio (IV). A differenza di quanto osservato per il nichel, la presenza del rutenio ostacola la formazione di nanorods, favorendo invece la formazione di nanocubi o di generiche particelle, in funzione della natura dei precursori usati nella sintesi idrotermale, dimostrando che la morfologia del supporto è condizionata sia dalla natura del metallo che dalla natura dei sali precursori di Ru e Ce. La presenza del rutenio stabilizza lo stato di ossidazione della ceria superficiale e ne aumenta l’area

superficiale. La frazione riducibile di rutenio, il quale è presente come ossido RuOx nei campioni sintetizzati, è risultata inferiore al 100 % su tutti i campioni, suggerendo che il Ru interagisca fortemente con il Ce. La natura dei precursori influenza molto sia le caratteristiche morfologiche e la cristallinità della ceria, che le proprietà redox e la dispersione del metallo. La co-precipitazione di cerio ammonio nitrato ha portato alla formazione di nanoparticelle di ceria con pori molto piccoli e una frazione maggiore di ossido di rutenio non riducibile, probabilmente stabilizzato come soluzione solida. Il campione Ru/Ce(NA), preparato da nitrosil-nitrato di Ru e ammonio-nitrato di Ce, ha mostrato la massima dispersione (pari a 75 %) e la più alta area superficiale pari a ($156 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Il campione Ru/Ce(NN), preparato da nitrosil-nitrato di Ru e nitrato di Ce, ha mostrato la massima riducibilità (100-54 %), alta area superficiale ($140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e alta dispersione (54 %).

L'attività catalitica per la metanazione di CO_2 è stata testata sul catalizzatore RuCe(NN), ritenuto più interessante poiché presenta la conformazione nanocubi del supporto ceria, in aggiunta ad una maggior quantità di rutenio ridotto, alta area superficiale e alta dispersione. Il materiale ha mostrato alta attività, alta selettività a CH_4 ed alta stabilità per la reazione di metanazione di CO_2 . Sono stati inoltre calcolati l'energia di attivazione apparente e gli ordini di reazione apparenti che sono risultati in linea con i risultati di letteratura. Alla luce di questi risultati la ricerca può proseguire testando l'attività catalitica di tutti i quattro catalizzatori RuCe sintetizzati, per individuare correlazioni tra proprietà catalitiche e caratteristiche chimico-fisiche. Inoltre, utilizzando altri metodi di preparazione che permettano di controllare la morfologia del supporto CeO_2 , quale l'impregnazione su supporto pre-sintetizzato con morfologia definita, sarà interessante continuare lo studio dell'effetto della morfologia nanorods o nanocubi del supporto ceria sull'attività del rutenio. Si suggerisce di procedere includendo nella ricerca l'analogo sistema Pd/ CeO_2 .

Grazie ai promettenti risultati ottenuti anche a bassa temperatura ($< 400 \text{ }^\circ\text{C}$), i catalizzatori a base di Ru supportato su ceria potrebbero essere utilizzati anche in reattori al plasma a freddo, nonché come catalizzatori per la valorizzazione del carbonio contenuto in CO_2 e CH_4 mediante reazione di reforming a secco.

c. Catalizzatori Ni/KCC-1. Lo scopo della terza parte di questa attività di ricerca è stato quello di mettere a punto la migliore metodologia di sintesi, anche secondo i principi del Design of Experiment (DoE), e di testare le proprietà catalitiche per la reazione di **metanazione di CO_2** di catalizzatori a base di nickel supportato su SiO_2 con particolare morfologia dendritica, nota come KCC-1. Questa morfologia appare infatti molto promettente per l'utilizzo come supporto in catalisi data la possibilità di disperdere sulla superficie una grande quantità di siti catalitici attivi grazie alla alta area superficiale con accessibilità elevata rispetto ai materiali di silice mesoporosa convenzionali.

Tutti i campioni sintetizzati hanno mostrato una struttura tipica delle particelle KCC-1 riportate in letteratura, cioè una forma sferica e la struttura dendritica. Le immagini SEM hanno mostrato particelle costituite da fitte e profonde rughe superficiali omogeneamente distribuite. Le particelle sono risultate sferiche, omogenee in dimensione e con dimensioni comprese tra 200 e 700 nm in funzione del tempo di nucleazione compreso tra 4 e 24 h. La caratterizzazione SEM e TEM ha evidenziato che le particelle prodotte con eccesso di fase acquosa o con metodo a reflusso sono generalmente più piccole e quindi con meno rughe, di conseguenza con minor area superficiale. Questo effetto può essere ricondotto alla non completa precipitazione del TEOS, che limita la crescita delle particelle.

L'analisi chemiometrica secondo i principi del Design of Experiment, (DoE), ha mostrato che: i) il rapporto tra fase acquosa e fase organica, $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_{12}$, utilizzato nella sintesi, influenza fortemente l'area superficiale, dando luogo a strutture con un'area più elevata quando il rapporto è vicino a 50:50, ma con un lieve eccesso del solvente organico. Ciò è attribuito al fatto che quando una delle due fasi è in forte eccesso rispetto all'altra, la micro-macro emulsione che si forma è meno omogenea e in alcune zone non si forma la struttura bi-fasica; ii) il tempo di nucleazione comporta un aumento dell'area superficiale da 168 a 272 m^2/g ($\approx 40 \%$), per le sintesi con rapporto $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_{12}$ maggiore di 60:40, e una moderata diminuzione dell'area da 448 a 315 m^2/g ($\approx 15 \%$), per le sintesi con un rapporto minore di 60:40; iii) il tempo di nucleazione aumenta la resa. In definitiva, per ottenere particelle con un'elevata area superficiale, utile per la dispersione del Ni, e con una buona resa della sintesi, si deve produrre una microemulsione con lieve eccesso di fase organica, e mantenere un tempo di nucleazione compreso in un intervallo di 12-20 ore.

La funzionalizzazione con gruppi amminici della superficie della silice dei campioni sintetizzati e commerciali, effettuata mediante trattamento con APTES, è stata confermata con analisi FTIR e TG-DTA. Questa procedura ha permesso di ottenere una maggior interazione nichel/supporto e un caricamento di metallo leggermente maggiore.

La riduzione a temperatura programmata dei campioni Ni/KCC1, con contenuto teorico di Nichel 10 wt.%, ha rivelato la presenza di due specie di Ni²⁺ con diversa interazione con il supporto. Il campione funzionalizzato presenta una frazione maggiore di nichel fortemente interagente. Il pretrattamento di attivazione catalitica in H₂ a 500 °C per 1 h riduce il 79 % del Ni(II) supportato sul campione non funzionalizzato e il 46 % sul campione funzionalizzato. La dispersione del nichel è pari al 7.9 % e al 6.3 %, e corrisponde ad una dimensione media delle particelle di pari a 12.7 e 16.1 nm.

Il nichel supportato su KCC-1 (circa 10 wt.%) ha mostrato una attività catalitica per la metanazione di CO₂ che cresce con la temperatura fino a un massimo di conversione di CO₂ pari a 50 % a 500 °C. La selettività per il metano cresce con la temperatura fino a 450 °C, raggiungendo un valore massimo di 45 %. Il catalizzatore con superficie funzionalizzata mostra una attività maggiore (conversione di CO₂ 55 %) e una migliore selettività verso metano pari a 70 %.

Questo risultato è in linea con dati di letteratura che riportano come le particelle di Ni molto piccole o gli atomi singoli, favoriscano la formazione di CO a causa dello scarso chemisorbimento di H₂ sulla superficie, mentre le particelle più grandi abbiano un'attività intrinseca per la produzione di CH₄. Possiamo quindi ipotizzare che aumentare il carico di nichel su questi campioni dotati di alta area superficiale, possa favorire la formazione di particelle con maggior dimensioni e quindi migliorare la selettività verso il metano.

L'attività di ricerca dovrebbe procedere testando le proprietà catalitiche di campioni con maggiore carico di Ni per incrementare l'attività e aumentare la selettività a metano. I campioni risultano inoltre sistemi catalitici promettenti anche per reazioni RWGS da usare eventualmente accoppiati a catalizzatori di DRM per modificare il rapporto H₂:CO del syn-gas prodotto.

5 Riferimenti bibliografici

1. Fan, M.-S.; Abdullah, A.Z.; Bhatia, S., "Utilization of Greenhouse Gases through Dry Reforming: Screening of Nickel-Based Bimetallic Catalysts and Kinetic Studies.", *ChemSusChem*, 4 (2011), 1643-1653.
2. Choudhary, T.V.; Choudhary, V.R., "Energy-efficient syngas production through catalytic oxy-methane reforming reactions.", *Angew Chem Int Ed Engl*, 47 (2008), 1828-1847.
3. Jiang, Z.; Xiao, T.; Kuznetsov, V.L.; Edwards, P.P., "Turning carbon dioxide into fuel", *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 368 (2010), 3343-3364.
4. Bradford, M.C.J.; Vannice, M.A., "CO₂ Reforming of CH₄.", *Catalysis Reviews*, 41 (1999), 1-42.
5. Christensen, K.O.; Chen, D.; Lødeng, R.; Holmen, A., "Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming.", *Applied Catalysis A: General*, 314 (2006), 9-22.
6. Kim, J.-H.; Suh, D.J.; Park, T.-J.; Kim, K.-L., "Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts.", *Applied Catalysis A: General*, 197 (2000), 191-200.
7. Luisetto, I.; Tuti, S.; Battocchio, C.; Lo Mastro, S.; Sodo, A., "Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance", *Applied Catalysis A: General*, 500 (2015), 12-22.
8. Aziz, M.A.A.; Jalil, A.A.; Triwahyono, A.; Ahmad, A., "CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects", *Green Chemistry*, 17 (2015), 2647-2663.
9. Rönsch, J. Schneider, S; Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, "Review on methanation "From fundamentals to current projects"", *Fuel*, 166 (2016), 276-296.
10. Li, W.H.; Wang, H.Z.; Jiang, X.; Zhu, J.; Liu, Z.M.; Guo, X.W.; Song, C.S., "A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts", *RSC Advances*, 8 (2018), 7651-7669.

11. Younas, M.; Kong, L.L.; Bashir, M.J.K.; Nadeem, H.; Shehzad, A.; Sethupathi, S., "Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂", *Energy Fuels*, **30** (2016), 8815–8831
12. Lei, Y.; Li, W.; Liu, Q.; Lin, Q.; Zheng, X.; Huang, Q.; Guan, S.; Wang, X.; Wang, C.; Li, F., "Typical crystal face effects of different morphology ceria on the activity of Pd/CeO₂ catalysts for lean methane combustion.", *Fuel*, **233** (2018), 10–20.
13. Du, X.; Zhang, D.; Shi, L.; Gao, R.; Zhang, J., "Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO₂ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane.", *J. Chem. Chem. C*, **116** (2012), 10009–10016.
14. Wang, S.; Zhao, L.; Wang, W.; Zhao, Y.; Zhang, G.; Ma, X.; Gong, J. Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO₂ with methanol. *Nanoscale* 2013, **5**, 5582–5588, doi:10.1039/c3nr00831b.
15. Gao X., Zhu S., Dong M., Wang J., Fan W., "Ru/CeO₂ catalyst with optimized CeO₂ morphology and surface facet for efficient hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone.", *J. Catal.*, **389** (2020), 60–70.
16. Maity, A.; Polshettiwar, V., "Dendritic Fibrous Nanosilica for Catalysis, Energy Harvesting, Carbon Dioxide Mitigation, Drug Delivery, and Sensing.", *ChemSusChem*, **10** (2017), 3866–3913.
17. Maity, A.; Polshettiwar, V. Dendritic Fibrous Nanosilica for Catalysis, Energy Harvesting, Carbon Dioxide Mitigation, Drug Delivery, and Sensing. *ChemSusChem* (2017), **10** (20), 3866–3913.
18. Febriyanti, E.; Suendo, V.; Mukti, R. R.; Prasetyo, A.; Arifin, A. F.; Akbar, M. A.; Triwahyono, S.; Marsih, I. N.; Ismunandar. "Further Insight into the Definite Morphology and Formation Mechanism of Mesoporous Silica KCC-1.", *Langmuir*, **32** (2016), 5802–5811.
19. Shibli, S.M.A.; Ameen Sha, M. "Development and characterization of electro active CeO₂ e RuO₂ mixed oxide and its role in alkaline hydrogen evolution reaction", *J. Alloys Compd.*, **749** (2018), 250–261.
20. Guo, Y.; Mei, S.; Yuan, K.; Wang, D.J.; Liu, H.C.; Yan, C.H.; Zhang, Y.W., "Low-Temperature CO₂ Methanation over CeO₂-Supported Ru Single Atoms, Nanoclusters, and Nanoparticles Competitively Tuned by Strong Metal-Support Interactions and H-Spillover Effect", *ACS Catal.*, **8** (2018), 6203–6215.
21. Bayal, N.; Singh, B.; Singh, R.; Polshettiwar, V., "Size and Fiber Density Controlled Synthesis of Fibrous Nanosilica Spheres (KCC-1)." *Sci. Rep.*, **6** (2016), 24888.
22. Moon, D.-S.; Lee, J.-K., "Tunable Synthesis, of Hierarchical Mesoporous Silica Nanoparticles with Radial Wrinkle Structure.", *Langmuir*, **28** (2012), 12341–12347.
23. Wei, W.; Bai, F.; Fan, H., "Surfactant-Assisted Cooperative Self-Assembly of Nanoparticles into Active Nanostructures." *iScience*, **11** (2019), 272–293.
24. Polshettiwar, V.; Cha, D.; Zhang, X.; Basset, J. M., "High-Surface-Area Silica Nanospheres (KCC-1) with a Fibrous Morphology.", *Angew. Chem.*, **122** (2010), 9846–9850.
25. Malik, M. A.; Wani, M. Y.; Hashim, M. A., "Microemulsion Method: A Novel Route to Synthesize Organic and Inorganic Nanomaterials.", *Arab. J. Chem.*, **5** (2012), 397–417.
26. Dhiman, M.; Chalke, B.; Polshettiwar, V., "Efficient Synthesis of Monodisperse Metal (Rh, Ru, Pd) Nanoparticles Supported on Fibrous Nanosilica (KCC-1) for Catalysis.", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3** (2015), 3224–3230.
27. Imran, M.; Lee, Kyoung G.; Imtiaz, Q.; Kim, B.-K.; Han, M.; Cho, B. G.; Kim, D. H., "Metal-Oxide-Doped Silica Nanoparticles for the Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate.", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11** (2011), 824–828.
28. Fihri, A.; Bouhrara, M.; Patil, U.; Cha, D.; Saih, Y.; Polshettiwar, V., "Fibrous Nano-Silica Supported Ruthenium (KCC-1/Ru): A Sustainable Catalyst for the Hydrogenolysis of Alkanes with Good Catalytic Activity and Lifetime.", *ACS Catal.*, **2** (2012), 1425–1431.
29. Firmansyah, M. L.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Hamdan, H.; Salleh, M. M.; Ahmad, W. F. W.; Kadja, G. T. M., "Synthesis and Characterization of Fibrous Silica ZSM-5 for Cumene Hydrocracking.", *Catal. Sci. Technol.*, **6** (2016), 5178–5182.

30. Antsiferova, Y.; Sotnikova, N.; Parfenyuk, E., "Different Effects of the Immunomodulatory Drug GMDP Immobilized onto Aminopropyl Modified and Unmodified Mesoporous Silica Nanoparticles upon Peritoneal Macrophages of Women with Endometriosis.", *BioMed Res. Int.*, 2013 (2013), 1–10.
31. Hernández-Morales, V.; Nava, R.; Acosta-Silva, Y. J.; Macías-Sánchez, S. A.; Pérez-Bueno, J. J.; Pawelec, B., "Adsorption of Lead (II) on SBA-15 Mesoporous Molecular Sieve Functionalized with –NH₂ Groups. Microporous Mesoporous.", *Mater.*, 160 (2012), 133–142.
32. Afkhami, A.; Soltani-Felehgari, F.; Madrakian, T.; Ghaedi, H.; Rezaeivala, M., "Fabrication and Application of a New Modified Electrochemical Sensor Using Nano-Silica and a Newly Synthesized Schiff Base for Simultaneous Determination of Cd²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ Ions in Water and Some Foodstuff Samples.", *Anal. Chim. Acta*, 771 (2013), 21–30.
33. Wu, H. C.; Chang, Y. C.; Wu, J. H.; Lin, J. H.; Lin, I. K.; Chen, C. S., "Methanation of CO₂ and Reverse Water Gas Shift Reactions on Ni/SiO₂ Catalysts: The Influence of Particle Size on Selectivity and Reaction Pathway.", *Catal. Sci. Technol.*, 5 8 (2015), 4154–4163.
34. Marconi, E.; Tuti, S.; Luisetto, I., "Structure-Sensitivity of CO₂ Methanation over Nanostructured Ni Supported on CeO₂ Nanorods.", *Catalysts*, 9 4 (2019), 375.
35. Aziz, M. A. A.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Mukti, R. R.; Taufiq-Yap, Y. H.; Sazegar, M. R., "Highly Active Ni-Promoted Mesostructured Silica Nanoparticles for CO₂ Methanation.", *Appl. Catal. B Environ.*, 147 (2014), 359–368.
36. Gac, W.; Zawadzki, W.; Słowik, G.; Sienkiewicz, A.; Kierys, A., "Nickel Catalysts Supported on Silica Microspheres for CO₂ Methanation.", *Microporous Mesoporous Mater.*, 272 (2018), 79–91.

6 Abbreviazioni ed acronimi

DRM = dry reforming del metano

SNG = synthetic natural gas, gas sintetico naturale

RWGS = reverse water gas shift, reazione inversa di spostamento del gas d'acqua

PSD = pore size distribution, curva di distribuzione dei pori

BET = Brunauer-Emmet-Teller method

BJH = Barrett-Joyner-Halenda method

FE-SEM = field emission-scanning electron microscopy, microscopia a scansione elettronica

EDS = electron dispersive spectroscopy, spettroscopia a dispersione elettronica

XRD = X ray diffraction, diffrazione ai raggi X

TPR = temperature programmed reduction, riduzione a temperatura programmata

TPD = temperature programmed desorption, desorbimento a temperatura programmata

TOF = turnover frequency, frequenza di turnover

TOS = time on stream, tempo di flusso

CTAB = cetiltrimetil-ammonio bromuro

CPB = cetil-piridinio bromuro

TEOS = tetraetossi silano

APTES = 3-amminopropiltri-ossilano