

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Classe LM-71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sistemi Rh/CeO₂-Al₂O₃ per l'ossidazione
catalitica del metano**

Tesi di laurea sperimentale

Presentata da

Alessandro Giacomo Strocchi

Relatore

Prof. Angelo Vaccari

Correlatori

Dott.ssa Patricia Benito Martin

Prof. Giuseppe Fornasari

Dott. Francesco Basile

II sessione

Anno Accademico 2011/2012

INDICE

1. Introduzione	1
1.1 Idrogeno e syngas	1
1.2 Produzione di idrogeno e syngas	2
1.2.1. Idrogeno e syngas da risorse alternative	2
1.2.2 Produzione di idrogeno e syngas da risorse non rinnovabili	4
1.3 Reazione di ossidazione parziale catalitica (CPO)	8
1.4 Catalizzatori per la reazione di ossidazione parziale	11
1.4.1 Supporti non riducibili	12
1.4.2 Supporti riducibili	14
1.4.3 Catalizzatori strutturati	16
1.5 Idrotalciti	16
1.6 Ceria	20
1.7 Microonde	25
1.7.1 Interazione microonde-materiale	25
1.7.2 Esempi di sintesi	28
1.8 Catalizzatori strutturati	28
1.9 Elettrosintesi	32
2. Parte sperimentale	34
2.1 Preparazione dei catalizzatori	34
2.1.1 Sintesi per coprecipitazione	34
2.1.2 Sintesi con urea per trattamento microne-idrotermale	35
2.1.3 Elettrosintesi	36
2.2 Caratterizzazione	37
2.2.1 Analisi di diffrazione a raggi X	37
2.2.2 Analisi di riduzione e ossidazione in programmata di temperatura	37
2.2.3 Analisi della porosità	38
2.2.4 Microscopia a scansione elettronica ed EDS	38
2.3 Prove catalitiche	39
3. Risultati e discussione: Catalizzatori in pellets	43
3.1 Analisi diffrattometrica RX	43

3.1.1 Campioni preparati per coprecipitazione	43
3.1.2 Campioni preparati con urea per trattamento microne-idrotermale	46
3.1.3 Campioni di riferimento	49
3.2 Analisi della porosità	50
3.2.1 Campioni preparati per coprecipitazione	50
3.2.2 Campioni preparati con urea per trattamento microne-idrotermale	53
3.2.3 Campioni di riferimento	55
3.3 Analisi di riduzione e ossidazione in programmata di temperatura	56
3.3.1 Campioni preparati per coprecipitazione	56
3.3.2 Campioni preparati con urea per trattamento microne-idrotermale	59
3.4 Caratterizzazione SEM con analisi EDS	63
3.5 Prove catalitiche	64
3.5.1 Catalizzatore di riferimento	64
3.5.2 Catalizzatori preparati per coprecipitazione	66
3.5.3 Catalizzatori preparati con urea per trattamento microne-idrotermale	70
3.6 Catalizzatori scaricati	75
3.6.1 Analisi diffrattometrica RX	75
3.6.2 Analisi porosimetrica	77
3.7 Confronto dei catalizzatori	78
4. Risultati e discussione: catalizzatori strutturati	83
4.1 Prove catalitiche	84
4.1.1 Catalizzatori di riferimento	84
4.1.2 Catalizzatori contenenti cerio	87
4.2 Caratterizzazione	90
4.2.1 Catalizzatori di riferimento	90
4.2.2 Catalizzatori contenenti cerio	94
4.3 Confronto dei catalizzatori	96
5. Conclusioni	98
6. Bibliografia	100

Scopo del lavoro

L'ossidazione catalitica parziale (CPO) del metano è un processo di elevato interesse scientifico ed industriale, permettendo la produzione su piccola scala di H_2 (che può essere alimentato nelle fuel cells) o la produzione di gas di sintesi ($CO + H_2$ o syngas) con un rapporto $H_2/CO = 2$, utile per la produzione di metanolo o la sintesi di Fischer-Tropsch di idrocarburi. Inoltre, si possono raggiungere elevate conversioni del metano e selettività in syngas operando a bassi valori del tempo di contatto, riducendo così le dimensioni dei reattori. Tuttavia, gli elevati flussi e le temperature raggiunte nel letto possono condurre rapidamente alla disattivazione del catalizzatore; pertanto, è necessario lo sviluppo di materiali non soltanto attivi, ma anche stabili nelle condizioni di reazione.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato lo sviluppo di catalizzatori a base di Rh e ceria, utilizzati sia come pellets che supportati su una schiuma metallica. In particolare, il lavoro di tesi è stato focalizzato sulla sintesi, caratterizzazione ed attività catalitica di materiali Rh- $CeO_2-Al_2O_3$. La presenza di CeO_2 può modificare la dispersione del Rh metallico e la sua stabilità nei confronti della sinterizzazione e della formazione del carbone, mentre la stabilità termica è favorita dalla presenza di Al_2O_3 . Poiché queste proprietà e, di conseguenza, le prestazioni catalitiche dipendono dalle dimensioni delle particelle di CeO_2 sono stati preparati catalizzatori con diverso contenuto di CeO_2 (10 e 20 p/p %) ed utilizzando differenti metodi di preparazione per modularne le proprietà. Le sintesi sono state condotte con il metodo convenzionale della coprecipitazione o con quello dell'urea in condizioni idrotermali, utilizzando le microonde come fonte di calore. Le prestazioni dei catalizzatori in pellets sono state analizzate in un impianto di laboratorio operando a bassi valori del tempo di contatto e modificando la temperatura e la concentrazione della miscela gassosa, i.e. sia in condizioni lontane dall'equilibrio termodinamico che in condizioni prossime a quelle industriali. Un catalizzatore con lo stesso contenuto di Rh ed ottenuto da precursori tipo idrotalcite (HT) è stato utilizzato come riferimento.

Per incrementare ulteriormente le prestazioni catalitiche, in particolare il trasferimento del calore lungo il letto catalitico, la migliore composizione individuata dalle prove precedenti è stata depositata su pellets di una schiuma metallica (FeCrAlY). È stato utilizzato il metodo dell'elettrosintesi per la deposizione di idrossidi di Rh, Ce e Al, ottenendo dopo calcinazione catalizzatori strutturati. Si è valutato l'effetto dei parametri di sintesi, potenziale applicato e tempo, sulle proprietà catalitiche. Anche in questo caso i risultati sono stati confrontati quelli

ottenuti con catalizzatori di riferimento ottenuti da un precursori HT preparati per elettrosintesi.

1. Introduzione

1.1 Idrogeno e syngas

L' H_2 è considerato il vettore energetico del futuro, in grado di sostituire i combustibili fossili, poiché è considerato inesauribile, efficiente e soprattutto non inquinante.¹ L' H_2 può essere ottenuto da differenti fonti: combustibili fossili, come metano e carbone, acqua o risorse rinnovabili come le biomasse. Negli ultimi anni si sono sviluppate tecnologie innovative che sfruttano biomasse alternative, come batteri o alghe, per la produzione foto-fermentativa e fotolitica dell'idrogeno.²

Nel mondo sono prodotte circa 38 Mt di H_2 con un mercato di circa 60 milioni di dollari³ attualmente è prodotto principalmente da combustibili fossili (il 48% da gas naturale, il 30% da off-gas, il restante per elettrolisi dell'acqua) e il suo impiego è destinato all'industria chimica (produzione di metanolo e ammoniaca) e a processi di raffinaria. Le raffinerie impiegano l'idrogeno per la reazione di idrodesolforazione catalitica delle frazioni petrolifere (costituite solitamente da gasolio, kerosene, olio combustibile); un altro impiego in petrolchimica è l'idrogenazione della frazione idrocarburica più pesante, come gasoli da riciclo o residui di distillazione, in modo da evitare la formazione di coke. Nel settore industriale i due utilizzi principali sono la produzione di fertilizzanti e di acciai.

Nel prossimo futuro l' H_2 potrebbe essere usato sia per la generazione di energia che nell'ambito dei trasporti sfruttando la sua combustione in turbine a gas, fuel cells o motori.³ L'impiego dell' H_2 come combustibile porterebbe non solo ad un aumento dell'efficienza e delle prestazioni dei veicoli, ma anche alla riduzione delle emissioni; tuttavia utilizzare H_2 per la produzione di energia, richiede processi a maggiore efficienza, idealmente ad emissioni zero di CO_2 e meno costosi. L'aspetto problematico quando si parla di H_2 non è solo l'efficienza legata alla sua produzione ma anche allo stoccaggio e alla sua distribuzione. Uno dei modi più comuni per immagazzinare l' H_2 in forma gassosa è all'interno di recipienti pressurizzati, le cui dimensioni, capacità volumetriche e pressione di immagazzinamento variano in base alla destinazione d'uso. L' H_2 può essere anche immagazzinato impiegando delle microsferiche di vetro che, ad alte pressioni e temperature vengono riempite di H_2 da utilizzare soprattutto come combustibile per autoveicoli.⁴ Altra tipologia di stoccaggio è la liquefazione a $-253^\circ C$ in recipienti d'acciaio, oppure addizionandolo ad esempio a $NaBH_4$ o NH_3 . Infine può essere stoccato per adsorbimento su carbone o altri materiali dotati di elevata area superficiale; questa tecnica è molto vantaggiosa perché è un modo sicuro ed efficiente

per l'immagazzinamento di energia destinata sia ad applicazioni stazionarie che mobili.⁵ La produzione decentrata di H₂ sarebbe la scelta migliore sia per evitare costose infrastrutture destinate alla distribuzione del prodotto sia per quanto riguarda i vantaggi sul mercato; tuttavia, essa risulta essere meno efficiente e molto più costosa che quella centralizzata.³

In molti processi l'H₂ è prodotto insieme al CO costituendo il cosiddetto gas di sintesi (syngas), intermedio chiave nella produzione di combustibili di sintesi (synfuel). Il syngas può essere impiegato sia come combustibile, nella produzione di energia elettrica mediante turbine a gas, che nella produzione di idrocarburi (mediante reazione di Fischer-Tropsch), metanolo e dimetiletere. La produzione di syngas gioca un ruolo molto importante nei processi Gas-to-Liquid (GTL), che permettono di utilizzare le riserve di gas naturale esistenti in zone remote.^{6,7,8,9} In questi processi la materia prima, il gas naturale, è convertita in prodotti liquidi come idrocarburi o metanolo presso i centri di estrazione. Le riserve di gas naturale sono molto maggiori rispetto a quelle di petrolio, favorendo questi processi dal punto di vista economico;¹⁰ tuttavia i depositi di gas naturale sono spesso lontani dai centri di consumo.^{10,11} Quindi una buona alternativa sono i processi GTL, trasformando in un primo stadio il gas naturale in syngas e successivamente in prodotti liquidi. In questa filiera, la produzione di syngas è lo stadio più costoso del processo GTL^{8,12} pertanto la ricerca è focalizzata sullo sviluppo di nuovi processi per la produzione di syngas o nel miglioramento di quelli esistenti.

1.2 Produzione di idrogeno e syngas

L'idrogeno e/o il syngas possono essere prodotti attraverso diversi processi (catalitici e non) impiegando come materie prime risorse alternative, quali biomasse, acqua, microrganismi e alghe, o risorse non rinnovabili come i combustibili fossili.

1.2.1 Idrogeno e/o syngas da risorse alternative

La produzione di idrogeno dalla scissione dell'acqua ha visto i suoi primi sviluppi intorno al 1890; la scissione può essere elettrolitica, termolitica o fotolitica. L'elettrolisi è la scissione della molecola d'acqua in H₂ e O₂ che avviene quando una corrente elettrica attraversa due elettrodi; la tecnica più comune è l'elettrolisi alcalina, ma sono state sviluppate tecniche innovative che sfruttano membrane a scambio protonico (PEM) e celle ad ossidi solidi (SOEC).^{13,14} La scissione termochimica sfrutta il calore, mentre la fotolitica, grazie all'impiego di materiali semi conduttori, impiega l'energia solare per produrre H₂.

Attualmente l'utilizzo delle risorse rinnovabili come materie prime nella produzione di H₂ è molto scarso poiché l'H₂ prodotto annualmente, deriva principalmente dai combustibili fossili.¹⁶ Le biomasse destinate alla produzione di idrogeno e syngas possono essere distinte in:

- biomasse di I generazione (amido, canne e barbabietole da zucchero, oli vegetali o animali)
- biomasse di II generazione (rifiuti agricoli derivanti da coltivazioni a rotazione, materiali lignocellulosici, rifiuti solidi urbani)
- biomasse di III generazione (microrganismi che tramite digestione anaerobica sintetizzano CH₄ e H₂ da alghe o etanolo e H₂¹⁵ da biomasse e alghe che possono svolgere fotosintesi dell'idrogeno¹⁶)

La produzione di idrogeno e/o può essere effettuata mediante metodi termochimici (pirolisi e gassificazione) o biochimici. La pirolisi prevede il riscaldamento della materia organica in assenza di ossidanti (aria o ossigeno),¹⁷ permettendo di ottenere prodotti liquidi, solidi e gassosi, in proporzioni differenti a seconda della temperatura alla quale si effettua il processo. La pirolisi avviene a temperature relativamente basse, che favoriscono la formazione di combustibili liquidi e solidi. Se la temperatura è inferiore ai 400-500°C, la pirolisi è definita carbonizzazione e produce carbone di legna, combustibili gassosi e combustibili liquidi (oli pesanti e leggeri). Quando la temperatura raggiunge i 1000°C, si ha la completa gassificazione della biomassa. La gassificazione prevede un'ossidazione parziale della biomassa in presenza di ossigeno con la produzione di una miscela di gas contenenti H₂, CH₄, CO, CO₂, N₂ e contaminanti.¹⁸ La gassificazione porta alla formazione anche di catrame che può a sua volta essere convertito. La gassificazione è un processo con una bassa efficienza termica perché la biomassa contiene molta umidità che deve essere vaporizzata;¹⁹ può essere condotta in assenza o in presenza di un catalizzatore, con le migliori prestazioni per reattori a letto fluido.²⁰ L'aggiunta di vapore o ossigeno al gassificatore porta a steam reforming (SR) con produzione di syngas che può alimentare un successivo reattore per Fischer-Tropsch.^{20,21}

Allo scopo di aumentare il contenuto in idrogeno o di produrre una miscela di gas con rapporto H₂/CO desiderato, i processi descritti precedentemente sono stati accoppiati a processi catalitici. Alcuni esempi sono la pirolisi e successivo SR di rifiuti lignocellulosici,²² l'autothermal reforming (ATR) di gas derivanti da biomassa²³ ed il dry reforming (DR) di prodotti policiclici aromatici come catrami e residui di gassificazione.

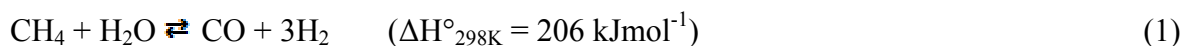
Negli ultimi anni, grazie alla crescente sensibilizzazione per uno sviluppo sostenibile e la minimizzazione dei rifiuti, si è sviluppata la produzione di bio-idrogeno che sfrutta processi fotochimici e foto-fermentativi ad opera di microrganismi o alghe.^{24,25,26} La ricerca in questo settore è però ancora agli inizi e solo un ridotto numero di microrganismi è stata scoperta e caratterizzata.

1.2.2 Produzione di idrogeno e syngas da risorse non rinnovabili

Il combustibile comunemente usato per la produzione di idrogeno è il gas naturale, che è una miscela complessa con composizione variabile, in funzione del luogo di estrazione; tuttavia, è principalmente costituita da metano e a seguire etano, propano, butano, anidride carbonica, acido solfidrico azoto ed elio.²⁷ Le tecnologie di produzione dell'idrogeno a partire dai combustibili fossili quali SR, partial oxidation (POX) e ATR sono mature e ampiamente utilizzate, anche se occorre ottimizzarle da un punto di vista economico, energetico ed ambientale.

Steam reforming (SR)

È il processo più comunemente impiegato nell'industria per la produzione di idrogeno da metano



Oltre al metano potrebbero essere utilizzate anche altri tipi di alimentazione, che variano dai distillati di idrocarburi puri, come propano, a miscele aventi formula generica $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ o altre con formule empiriche più complesse.²⁸



Il gas prodotto presenta un rapporto H_2/CO uguale a 3 circa, in più questa tecnologia raggiunge un'efficienza termica circa dell'85%.²⁹ La reazione risulta favorita, considerando la sua stechiometria a bassa pressione e ad alta temperatura, a causa della sua natura endotermica. Gli impianti industriali preferiscono però lavorare ad alta pressione per evitare di comprimere successivamente i gas prodotti da impiegare nei processi a valle. Occorre fornire calore dall'esterno per raggiungere le elevate temperature richieste e bisogna lavorare ad elevati tempi di contatto per ridurre gli effetti dei gradienti termici.^{30,31,32}

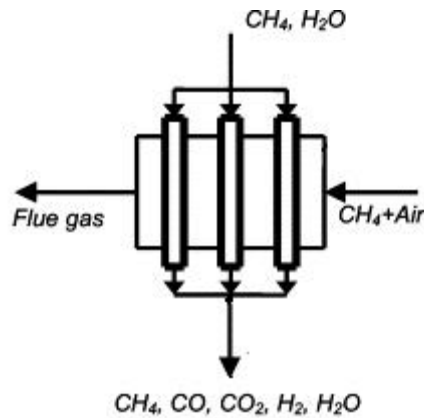


Fig. 1.1 - Esempio di un reattore per la reazione di steamreforming

I catalizzatori maggiormente impiegati sono a base di Ni, Pt e Rh; i fenomeni di trasferimento di massa e di calore comportano una diminuzione di circa il 5% dell'efficienza del catalizzatore.³³ Questi fenomeni limitanti possono essere superati impiegando dei reattori costituiti da micro canali.^{34,35}

Ossidazione parziale (POX)

La POX converte in H₂ gli idrocarburi in presenza di ossigeno secondo la reazione:



L'ossidazione parziale può essere condotta sia in presenza di un catalizzatore (ossidazione parziale catalitica o CPO) che in assenza di un catalizzatore (ossidazione parziale non catalitica o POX). La POX richiede elevate temperature per assicurare un'elevata conversione del metano, ma essendo esotermica, grazie a una combustione controllata, si autosostiene (T=1300-1500°C). La POX tollera bassi contenuti di zolfo; la percentuale di metano non convertita è minima, inoltre le alte temperature raggiunte riducono la formazione di carbone.^{2,36}

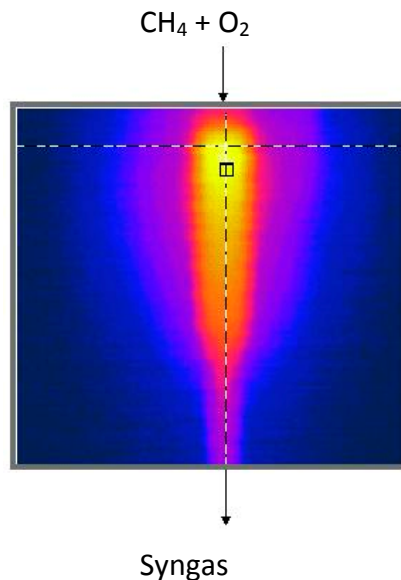
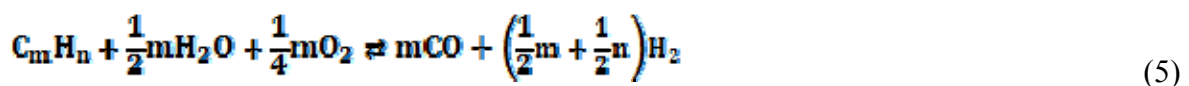


Fig. 1.2– Profilo termico di un reattore impiegato nell'ossidazione parziale

Il gas ottenuto nella POX ha un basso rapporto H_2/CO (variabile da 1 a 2), non ottimale per la produzione di H_2 ma può alimentare un successivo reattore per la Fischer-Tropsch.² L'efficienza termica del processo di ossidazione parziale che impiega il metano come alimentazione è di circa il 60-70%.²⁹ La CPO, a differenza della POX, avviene a temperature inferiori che permettono un miglior controllo della reazione minimizzando la formazione di carbone.

Autothermal reforming (ATR)

L'ATR può essere considerato come la combinazione tra POX e SR, poiché coinvolge l'ossigeno, il vapore e il combustibile:



L'ATR sfrutta la reazione di ossidazione parziale esotermica come fonte di calore per sostenere la successiva reazione di steam reforming che da luogo nella zona catalitica del reattore.^{37,38,39,40}

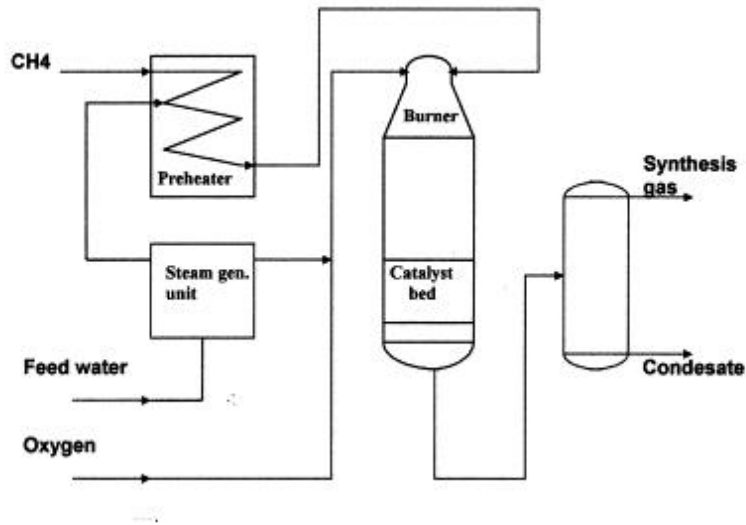


Fig. 1.3 - Esempio di un reattore per l'autothermal reforming

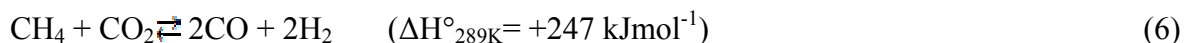
Il reattore ATR, riportato in Fig. 1.3, può essere suddiviso in 3 zone:

- 1 Zona di combustione
- 2 Zona termica
- 3 Zona catalitica

Il profilo di temperatura nel reattore è caratterizzato da un picco nella zona nella quale avviene la POX (circa 2300°C), seguito da un decremento costante della temperatura nella zona catalitica isolata attribuibile alla natura endotermica della reazione di SR (1300-1400°C). Questa combinazione permette di evitare la presenza di una fonte esterna di calore semplificando il sistema e diminuendo il tempo di avviamento della reazione. L'ATR è condotto a pressioni e temperature inferiori a quelle della POX, ma anche in questo caso la quantità di metano non convertita è minima.² L'efficienza termica dell'ATR è paragonabile a quella dell'ossidazione parziale.²⁹ Il limite, che interessa sia l'ATR che la POX, è l'impiego di O₂, richiedendo una costosa unità di separazione per ottenere una corrente pura di O₂.

Dry Reforming (DR)

Il DR consiste nella reazione del metano con CO₂ può essere un'interessante alternativa nella produzione di syngas utilizzando due gas con significativo effetto:



Il gas ottenuto ha un rapporto molare H_2/CO prossimo a 1, rapporto appropriato per diversi altri processi come la sintesi di idrocarburi superiori o di idrocarburi ossigenati.⁴¹ La reazione è endotermica, quindi dal punto di vista energetico onerosa. Come catalizzatori per il DR sono stati studiati diversi metalli del gruppo VIII e metalli nobili (Pt, Ru, Pd, It, Rh);⁴² il più utilizzato è il Ni per via del suo basso costo, ma con problemi di disattivazione legati alla formazione di coke; recentemente sono stati studiati catalizzatori a base di Ni e Mo_2C , creando un ciclo redox che evita la disattivazione e migliora le proprietà catalitiche.⁴³

1.3 Reazione di ossidazione parziale catalitica (CPO)

Prettre et. al⁴⁴ sono stati i primi a studiare l'ossidazione parziale del metano utilizzando un catalizzatore a base di Ni, tuttavia questa reazione non ha destato interesse finché non si è riscontrata la possibilità di avere elevate conversioni di CH_4 e selettività in syngas operando a bassi tempi di contatto ($\tau=10^{-3}$ s) e in condizioni auto termiche.

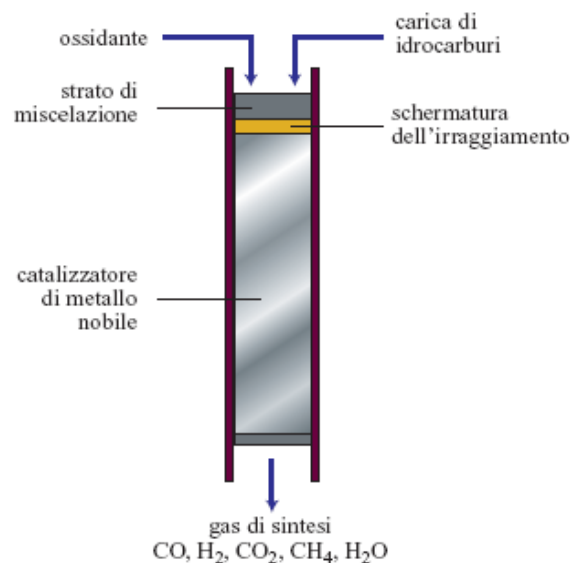


Fig. 1.4 - Esempio di reattore per l'ossidazione parziale catalitica

La corrente ottenuta, che presenta un rapporto $H_2/CO = 2$, può essere impiegata nella produzione di metanolo o nella reazione di Fischer-Tropsch.^{45,46,47} Il processo per la generazione di H_2 e syngas mediante CPO presenta un rapido avvio, una buona risposta dinamica, un'elevata conversione del combustibile; esso utilizza impianti di piccole dimensioni ed ha costi di realizzazioni affrontabili.⁴⁸ Inoltre, si potrebbe coniugare la CPO con le reazioni di WGS o di ossidazione a bassa temperatura del CO (PrOx) per avere, come prodotto finale una corrente ricca in H_2 da usare come combustibile nelle fuel cells.

Nonostante questi vantaggi, il processo di produzione di H₂ o syngas mediante CPO non è ancora riuscito a sostituire lo SR o l'ATR. Questo perché le severe condizioni di reazione (elevate temperature e flussi), non solo possono portare a fenomeni di *run a way* nel reattore, ma determinano elevati stress meccanici e termici a carico del catalizzatore.⁴⁹ A livello industriale la rimozione efficace del calore prodotto può risultare molto complessa, per cui diventa fondamentale tenere conto, nella fase di scale up del processo, sia del trasporto di massa che di calore.

La reazione di ossidazione parziale catalitica necessita inoltre di O₂ puro nell'alimentazione, perché l'impiego di aria comporterebbe enormi costi legati alla compressione del syngas per separarlo dall'azoto. Per questo motivo è necessaria o la presenza di un sistema di produzione di O₂ *in situ*, con elevati costi d'investimento, o l'impiego di membrane selettive all'ossigeno. Queste ultime sono di tipo ceramico costituite da ossidi (ad esempio ZrO₂) o da ossidi misti (tipo perovskitico ABO₃) difettivi, in grado di trasportare l'ossigeno come O²⁻; in funzione della variazione di pressione parziale di O₂ all'interno del reattore, dovuta al suo consumo.⁴⁹

Termodinamica e meccanismo

Il sistema è complesso e costituito da più reazioni all'equilibrio, pertanto gli equilibri termodinamici sono fondamentali per lo studio della CPO. Foulds e Lapszewicz⁵⁰ hanno calcolato la composizione all'equilibrio in funzione della temperatura e della pressione, per una miscela di alimentazione CH₄/O₂ con un rapporto volumetrico di 2. Come si può notare dalla figura. 1. 5 un aumento della pressione riduce la produzione di syngas, mentre un aumento della temperatura porta ad un aumento della conversione e della selettività. A pressione atmosferica ed a una temperatura maggiore di 800°C, conversione e selettività superano il 90%. I calcoli termodinamici mostrano che nell'ossidazione parziale catalitica del metano H₂ e CO sono i prodotti maggioritari ad elevate temperature. La diminuzione della temperatura oltre i 750°C comporta una rapida diminuzione della conversione e della selettività in syngas.

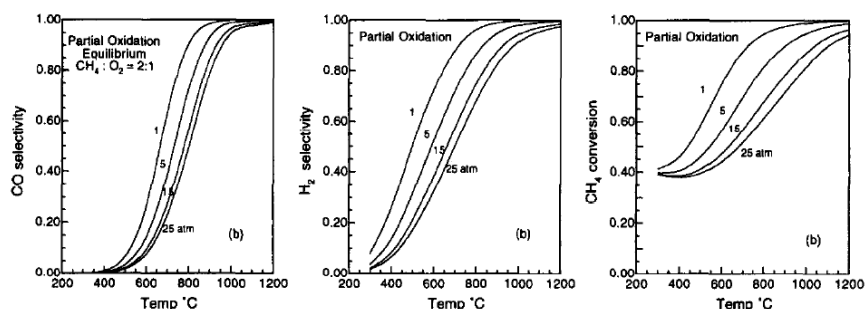


Fig.1.4 - Conversione del CH₄, e selettività in CO e H₂ all'equilibrio per la CPO, in funzione della temperatura (°C) e della pressione (atm), in una corrente molare 2:1 di CH₄:O₂

Per quanto riguarda al meccanismo della reazione di ossidazione parziale catalitica non vi sono evidenze definitive per l'impossibilità di isolare gli intermedi a causa della velocità elevata della reazione.⁴⁹ Nei primi studi si è ipotizzata la presenza di due meccanismi di reazione, uno diretto ed uno indiretto.^{49,51} Il meccanismo indiretto avviene in due stadi: nel primo una frazione di metano è ossidata completamente consumando l'O₂ (6), con una reazione rapida ed esotermica. Nel secondo stadio il metano, non convertito precedentemente, dà luogo alle reazioni di DR (7) e SR (8):



Rispetto all'ossidazione totale, il DR o lo SR sono due reazioni lente e endotermiche.⁵¹ Quindi lungo il reattore si avrà un profilo assiale di temperatura, con all'ingresso del letto catalitico la temperatura più elevata dovuta alla reazione di ossidazione totale; successivamente la temperatura tenderà a diminuire a causa delle reazioni di reforming.^{44,52,53} Anche il meccanismo diretto avviene in due stadi, con prima la pirolisi della molecola di metano (9) sulla superficie del catalizzatore, seguita dalla progressiva ossidazione delle specie adsorbite.⁵⁴

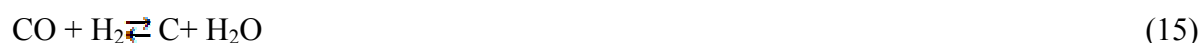
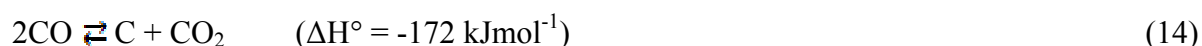


La formazione di CO è favorita da bassi tempi di contatto: infatti analisi in pulso hanno dimostrato che con la diminuzione del tempo di contatto si verifica un aumento della selettività in CO che risulta essere il prodotto primario.⁵⁴ Altri studi basati sull'impiego di isotopi hanno mostrato una veloce e facile decomposizione del metano sulla superficie del catalizzatore, tuttavia in questo caso anche la CO₂ risulta essere un prodotto primario insieme a CO e H₂.⁵⁵ Il meccanismo di reazione non dipende solo dalle condizioni operative, ma anche dalla composizione del catalizzatore, che incide sulla selettività in CO: infatti se il catalizzatore è nella forma ridotta, la formazione di CO₂ è sfavorita; al contrario se il catalizzatore è in forma ossidata mostra un maggiore potere ossidante.⁵⁵

Negli ultimi anni lo sviluppo di nuove tecniche di caratterizzazione ha permesso di monitorare *in situ* la composizione ed i profili di temperatura,^{56,57,58} questo ha portato alla formulazione di un ulteriore possibile meccanismo; nella prima parte del letto catalitico, CO, H₂, CO₂ e H₂O sono prodotti per ossidazione totale o ossidazione parziale del metano; successivamente, nella seconda zona, il CH₄ reagisce con H₂O per dare la reazione di SR, mentre non vi sono evidenze della reazione di DR. In funzione delle condizioni di reazione insieme allo SR può avvenire la reazione di WGS oppure quella “reverse” WGS (RWGS).

1.4 Catalizzatori per la reazione di ossidazione parziale

Le alte temperature raggiunte e gli elevati flussi richiesti per soddisfare i bassi tempi di contatto determinano stress termici e meccanici sul catalizzatore; pertanto è molto importante la scelta del miglior sistema catalitico per minimizzare gli hot spots e le perdite di carico lungo il reattore. Inoltre, la formazione di coke sulla superficie può disattivare il catalizzatore; questo fenomeno può derivare dalle reazioni di cracking termico (13), di Boudard (14) o dalla riduzione del monossido di carbonio (15):



Il cracking è endotermico e quindi favorito ad elevate temperature. Al contrario, il disproporzionamento del CO è esotermico e in questo caso, la formazione di coke è favorita a bassa temperatura. Pertanto durante la CPO è il cracking termico il principale responsabile della formazione di coke sulla superficie del catalizzatore.⁵⁹ Il coke depositato può assumere

differenti morfologie, come amorfo, incapsulato o filamentoso; il coke incapsulato tende a svilupparsi sulla superficie metallica disattivandola; quello filamentoso, cresce invece sulle facce del metallo senza causare una diminuzione della velocità di reazione, ma portando alla rottura delle particelle e all'intasamento del reattore.⁵⁹ La formazione di coke dipende dalla dimensione delle particelle, dalla densità elettronica sul sito metallico, dalla struttura e dall'acidità della superficie.

Le specie attive della maggior parte dei catalizzatori per la CPO sono i metalli di transizione (Ni, Co) e quelli nobili (Pt, Pd, Rh, Ru). Il Ni presenta alcuni vantaggi come il basso costo e la buona attività, ma si disattiva per formazione di coke, ossidazione e/o sinterizzazione. I catalizzatori a base di metalli nobili (Pt, Pd, Rh, Ru e Ir), presentano attività catalitica, selettività e stabilità superiori a quelle dei metalli di transizione. È stato dimostrato come il migliore elemento sia il rodio, che oltre ad esibire ottime selettività e attività, ha una bassa tendenza a formare coke. L'unico svantaggio è l'elevato costo che ne limita l'impiego a livello industriale (1225 US \$/oz, dove 1oz= 28,35g).⁶⁰ Il Ru è il più economico dei metalli nobili (110 US \$/oz) e presenta una buona attività, anche se ha una bassa volatilità e si disattiva più facilmente del Rh. Per ultimo, il Pt, anche se molto utilizzato nella CPO del metano, presenta una maggiore tendenza a dare prodotti di ossidazione totale che il Rh.

Ni e Co possono essere drogati con altri metalli per migliorarne le proprietà catalitiche. Nel caso del nichel l'aggiunta di metalli nobili, quali Pt, Pd, Rh e Ru, abbassa le temperature di riduzione e di innesco della reazione, evitando inoltre l'ossidazione di Ni⁰.⁶¹ Invece l'aggiunta di piccole quantità di cromo al Ni, alle alte temperature raggiunte forma una lega che riduce la deposizione di coke ed aumenta la stabilità termica.⁶² Per evitare l'ossidazione del Co si può aggiungere zinco o formare sistemi bimetallici con il Pt,⁶³ inoltre l'aggiunta di metalli nobili aumenta la riducibilità del Co.⁶⁴ Le specie attive elencate in precedenza non vengono utilizzate come metalli bulk, ma sono supportate su due categorie di supporti: riducibili e non riducibili.

1.4.1 Supporti non riducibili

I supporti non riducibili sono Al₂O₃, MgO, SiO₂, La₂O₃ e MgAl₂O₄. Il Ni supportato su allumina è stato uno dei primi catalizzatori studiati per la reazione di CPO,⁴⁴ essendo ancora utilizzato, anche se si osserva una disattivazione legata alla formazione di NiAl₂O₄^{65,66} e alla formazione di coke che riduce la quantità di siti attivi disponibili. I catalizzatori contengono un quantitativo di metallo variabile tra il 5 e il 20% (p/p) ed è possibile ottenere prestazioni

catalitiche prossime a quelle dell'equilibrio.⁶⁷ Il catalizzatore, Co/Al₂O₃ porta a rese analoghe a quelle dell'equilibrio termodinamico, purché il cobalto non si ossidi o formi la soluzione solida CoAl₂O₄ inattiva.^{68,69} Un altro supporto utilizzato è il MgO: l'NiO forma una soluzione solida NiO-MgO che, oltre ad avere un'elevata stabilità, riduce la formazione di coke sia per la basicità dell'MgO sia perché le piccole particelle di Ni evitano l'accrescimento di filamenti di coke.^{70,71}

L'ossido di lantanio è un altro supporto che può essere utilizzato per Ni e Co. Nel caso del Ni la specie NiO/La₂O₃ è la migliore in termini di attività, selettività e produttività; questo catalizzatore mostra una buona dispersione, inoltre la basicità del supporto contribuisce alla gassificazione del coke.⁷² La stabilità di questo catalizzatore è promossa non solo dalla presenza di Ni⁰ ma anche dal La₂O₂CO₃.⁷³ L'ossido di lantanio è stato aggiunto come promotore in diversi supporti; ad esempio, l'aggiunta di La₂O₃ al catalizzatore Ni/Al₂O₃ migliora la riducibilità del nichel, in quanto diminuisce la transizione di fase dell'NiO/Al₂O₃ a NiAl₂O₄ durante la calcinazione.⁷⁴ Nel caso del Co, la forma ridotta di CoO/MgO è in grado di convertire elevate quantità di metano e presenta un'elevata selettività in syngas; essa viene aditivata con La₂O₃ che funge da promotore strutturale per evitarne la disattivazione⁷⁵. Vermeiren et al.⁷⁶ hanno studiato un catalizzatore Ni/H-Y zeolite osservando una bassa conversione del metano ed una modesta selettività in syngas; questo comportamento può essere attribuito all'acidità del supporto che inibisce la riduzione del Ni, determinando una scarsa presenza di siti metallici attivi superficiali. Anche il SiC può essere impiegato come supporto per il Ni, in quanto grazie all'elevata conducibilità termica previene la formazione di hot spots sulla superficie catalitica ed evita la crescita di nano filamenti di coke.⁷⁷

Il Rh può essere supportato su Al₂O₃, SiO₂^{78,79} o MgO⁷⁸. Rh/Al₂O₃ ha elevata stabilità ed eccellente attività e selettività verso la CPO; Rh/MgO, a 750°C a pressione atmosferica e ad alte GHSV, è altamente stabile e in più la sua selettività ed attività catalitica restano invariate anche dopo 100 h di reazione.⁷⁷ Al contrario il catalizzatore Rh/SiO₂ si disattiva rapidamente per formazione di cospicui quantitativi di coke.⁷⁷ Il comportamento catalitico del Ru dipende dalla natura del supporto: infatti, è stato riscontrato⁸⁰ che quando è supportato su SiO₂ presenta un'attività catalitica iniziale apprezzabile, ma si disattiva rapidamente a causa o della perdita di Ru come RuO₄ o dell'inclusione del metallo nella struttura del supporto.

La maggior parte dei catalizzatori descritti, ad eccezione delle soluzioni solide NiO-MgO e CoO-MgO, sono dei catalizzatori supportati che presentano delle interazioni metallo/supporto

abbastanza deboli. Solitamente vengono preparati per impregnazione (wetness o incipient wetness) che non permette di sintetizzare in modo riproducibile catalizzatori con composizioni omogenee. L'alternativa è impiegare dei catalizzatori in bulk che hanno una distribuzione omogenea dei metalli all'interno della loro struttura cristallina. A questa categoria appartengono i catalizzatori ottenuti da composti idrotalcitici, materiali lamellari con formula chimica generale $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$. Dopo calcinazione e riduzione, le specie metalliche dal bulk migrano verso la superficie originando un catalizzatore nel quale le particelle metalliche, di ben precise dimensioni, sono stabili e altamente disperse. Questi composti mostrano proprietà basiche ed elevata area superficiale e stabilità termica. È possibile modificare non solo la natura e le proporzioni dei cationi, ma anche la tipologia degli anioni intercalati per ottenere una gamma di materiali con proprietà chimico-fisiche ben definite.⁸¹ Composti idrotalcitici a base di Mg e Al combinati con Ni, Co e/o metalli nobili sono stati preparati come precursori di catalizzatori per la reazione di CPO. Lo studio si è incentrato sull'effetto della quantità di fase attiva, sul rapporto M^{2+}/M^{3+} , sul metodo di sintesi e sulla temperatura di calcinazione. La quantità di fase e la temperatura di calcinazione determinano la riducibilità della specie attiva e la sua interazione con la matrice ossidica, che ne influenza la stabilità. Il rapporto M^{2+}/M^{3+} modifica invece la distribuzione della specie attiva e le dimensioni delle particelle metalliche ottenute per riduzione.

1.4.2 Supporti riducibili

Nel caso precedente le fasi attive erano legate a supporti "inerti", mentre nei supporti riducibili oltre disperdere la fase attiva, esso può partecipare alla reazione, modificandone così l'andamento. Le perovskiti (ABO_3) sono composti cristallini molto stabili ad elevata temperatura, che permettono un'elevata mobilità e stabilità dell'ossigeno grazie alla presenza di cationi (Ni, Ti, Fe, Ca e Ln) in uno stato di ossidazione non convenzionale. Infatti i cationi A sono i responsabili della mobilità dell'ossigeno, mentre i cationi B dell'attività catalitica. I cationi A, che presentano un numero di coordinazione pari a 12, insieme agli anioni realizzano una struttura ad elevato impaccamento, nella quale i vertici ottaedrici sono occupati per un quarto dai cationi B (Fig. 1.6). Gli ottaedri formati dai cationi B sono disposti in catene e legati tra loro per i vertici. Le caratteristiche delle perovskiti possono essere modulate attraverso la sostituzione dei cationi in posizione A, aumentando pertanto la mobilità dell'ossigeno, oppure sostituendo i cationi B al fine di migliorare le proprietà catalitiche ($A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$).⁶⁷ Le perovskiti maggiormente impiegate come catalizzatori sono: $LaNi_x Fe_{(1-x)} O_3$,⁸² $BaTi_{(1-x)} Ni_x O_{3-s}$,⁸³ $Ca_{1-x} Sr_x Ti_{1-y} Ni_y O_3$,⁸⁴ $La_2 NiO_4$,⁸⁵ $BaZr_{(1-x)} Rh_x O_3$.⁸⁶ Le perovskiti

possono essere utilizzate come catalizzatori bulk, nei quali il catalizzatore sintetizzato viene formato ed utilizzato tal quale.

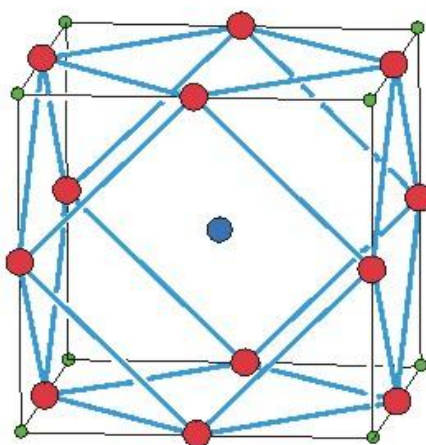


Fig. 1.5 - Struttura di una perovskite (cationi A in blu, cationi B in verde e anioni in rosso)

Il TiO_2 è un buon supporto per il Ru, in quanto l'interazione metallo/supporto inibisce l'ossidazione del Ru durante la reazione di CPO del metano; pertanto il catalizzatore Ru/ TiO_2 mostra una considerevole attività nella produzione di syngas.^{87,88} Nel caso del Ni supportato su TiO_2 è stata evidenziata un'elevata attività catalitica iniziale, che decresce in seguito alla formazione di Ni/TiO_3 .⁸⁹ L'aggiunta di Ce in questo sistema promuove la mobilità dell'ossigeno, facilitando così la riduzione del Ni ed aumentando l'attività catalitica.⁹⁰

La ceria, sia come CeO_2 che insieme ad altri ossidi, è stata largamente studiata come supporto per la CPO, utilizzando diversi metalli come fase attiva. Il nichel su ceria,⁹¹ ceria-zirconia⁹² e ceria dopata con lantanio,⁹³ mostra in tutti e tre i casi una bassa formazione di coke attribuibile alla ceria, anche se questi catalizzatori sono attivi solo ad elevate temperature. L'utilizzo della ceria come supporto per il Pt porta ad una minore formazione di coke rispetto al catalizzatore Pt/ Al_2O_3 , anche se si osserva un'elevata diminuzione di area superficiale dovuta alla sinterizzazione della CeO_2 .⁹⁴ Il catalizzatore Pt/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ presenta una stabilità maggiore di quella dei catalizzatori Pt/ CeO_2 e Pt/ ZrO_2 , attribuibile da un bilanciamento fra la capacità di trasferimento di ossigeno del supporto e la dispersione del metallo.⁹⁵ Inoltre la capacità di immagazzinare e permettere la mobilità dell'ossigeno da parte del sistema ceria-zirconia fa sì che la formazione di coke sia molto ridotta, anche se all'aumentare del contenuto di ceria si osserva una diminuzione dell'area superficiale. Supportare i sistemi Pt/ CeZrO_2 su allumina permette la deposizione su un supporto a più elevata area superficiale,

tuttavia anche in questo l'aumento del quantitativo di CeZrO₂ la diminuisce. Le proprietà catalitiche migliori si hanno con un quantitativo di CeZrO₂ tra il 10 ed il 20% (p/p), mentre con quantitativi superiori si formano fasi disomogenee che peggiorano l'attività catalitica. La formazione di coke è sempre limitata grazie alle proprietà di trasferimento di ossigeno.⁹⁶ Nel catalizzatore Rh supportato su ceria-zirconia si ottiene una buona dispersione del metallo, con l'inibizione della sinterizzazione termica delle particelle di Rh rispetto al metallo supportato sulla sola zirconia.⁹⁷ Studi effettuati sul catalizzatore Rh/Zr_xCe_{1-x}O₂-Al₂O₃ mostrano come l'aggiunta anche di piccole quantità della fase ceria-zirconia all'allumina diminuisca la formazione di α-Al₂O₃, mantenendo elevate aree superficiali. La reazione di CPO del metano mostra migliori risultati con la CeO₂ rispetto a quelli con la sola ZrO₂ per la migliore dispersione del metallo sul supporto e grazie alla mobilità dell'ossigeno. Si è osservata una disattivazione nei sistemi ad elevato contenuto di cerio dovuto alla formazione di CeAlO₃.⁹⁸ La CeO₂ usata insieme ad MgO come supporto per il Rh ha mostrato un'ulteriore diminuzione della formazione di coke legata alla basicità dell'MgO; inoltre, è stato l'abbassamento della temperatura di reazione nelle prove con CH₄ e O₂ senza diluizione.⁹⁹

1.4.3 Catalizzatori strutturati

Nei paragrafi precedenti si è riportata l'esotermicità della reazione di CPO del metano, che ai bassi tempi di contatto porta alla completa conversione del CH₄; pertanto è necessario sviluppare catalizzatori con elevata resistenza meccanica e conducibilità termica. Un particolare interesse è stato rivolto ai catalizzatori strutturati da impiegare nella reazione di CPO,¹⁰⁰ studiando diversi supporti, come schiume o fibre metalliche e ceramiche, per la fabbricazione di catalizzatori nano-compositi, Coleman et al.⁵¹ hanno studiato il comportamento di schiume metalliche ricoperte di Ni, mentre Ding et al.¹⁰¹ hanno valutato la disattivazione di schiume a base Rh.

1.5 Idrotalciti

Le idrotalciti sono tra i precursori catalitici più utilizzati. I composti idrotalcitici sono costituiti da strati idrossidici carichi positivamente, contenenti negli interstrati specie anioniche e molecole d'acqua.¹⁰² La formula generale che descrive la composizione chimica di un composto tipo idrotalcite è la seguente:



dove Ma e Mb sono cationi, Aⁿ⁻ è l'anione intercalato ed x è il rapporto stechiometrico tra i due ioni metallici.¹⁰³ I composti idrotalcitici hanno una struttura simile alla brucite Mg(OH)₂, dove gli ioni Mg²⁺ sono legati a sei ioni OH⁻ con coordinazione ottaedrica. I diversi ottaedri condividono gli spigoli, formando strati che sono impilati uno sull'altro da legami a idrogeno (Fig. 1.7).

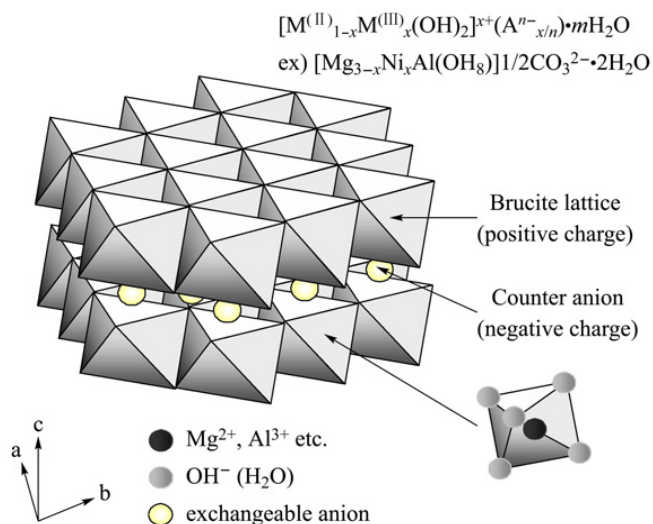


Fig. 1.6 - Rappresentazione schematica della struttura di un'argilla anionica tipo idrotalcite

Se una parte degli ioni Mg²⁺ viene sostituita da ioni trivalenti di dimensione adatta, come l'Al³⁺, gli strati diventano carichi positivamente; questo eccesso di carica deve essere bilanciato da anioni che vengono intercalati tra gli strati idrossidici, il più comune è il carbonato. Inoltre in questi interstrati sono anche presenti molecole d'acqua di cristallizzazione. È possibile sintetizzare un gran numero di composti "tipo idrotalcite" (HT), agendo sulle principali variabili compositive:

- gli ioni Ma(II) e Mb(III)
- il rapporto stechiometrico tra gli ioni metallici
- la natura dell'anione intercalato

Essendo ampio il numero di variabili è chiaro come sia possibile sintetizzare un vasto numero di composti HT, con proprietà e caratteristiche molto differenti. Vi sono però alcuni limiti nella scelta del catione metallico, imposti dalla struttura a strati già descritta. Lo ione deve avere dimensioni tali da potersi situare in una struttura a strati brucitici e deve poter assumere una coordinazione ottaedrica, coordinandosi a 6 ossidrili. Per questo possono essere sintetizzate fasi HT utilizzando ioni di raggio simile a quello di Mg²⁺ e Al³⁺ e con

caratteristiche elettroniche compatibili con la simmetria ottaedrica. In Tabella 1 sono riportati i raggi ionici degli ioni bivalenti e trivalenti di alcuni cationi:

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.8	0.97	0.98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

Tabella 1 - Raggi ionici (Å) di alcuni ioni metallici

Possono essere sintetizzati composti HT con cationi trivalenti di raggio compreso tra 0.50 e 0.80 Å e con cationi bivalenti con raggio compreso tra 0.65 e 0.80 Å, ad eccezione di Cu^{2+} , che, a causa della sua configurazione elettronica, non assume una simmetria ottaedrica, ma forma composti caratterizzati da distorsione tetragonale, per effetto Jahn-Teller.¹⁰³ È anche possibile sintetizzare fasi HT anche con cationi raggio ionico elevato o con configurazione elettronica non coerente con la simmetria ottaedrica, purché presenti in percentuali ridotte in miscele con idonei cationi. Sono così state sintetizzate fasi HT contenenti Cu^{2+} in basse percentuali, assieme ad un metallo bivalente con le caratteristiche richieste dalla struttura HT.

Il rapporto $\text{Ma(II)}/\text{Mb(III)}$ non è rigidamente fissato, ma può variare in un intervallo relativamente ampio, poiché i due ioni assumono, negli strati idrotalcitici, una distribuzione casuale. Al fine però di ottenere una fase HT pura, occorre che x sia compreso tra 0.20 e 0.33, affinché non si separi, accanto alla fase HT una fase idrossidica dello ione presente in eccesso. Per quanto riguarda l'anione intercalato esiste un'ampia possibilità di scelta, visto che esso occupa gli interstrati, le cui dimensioni non sono rigorosamente definite, ma condizionate dall'ingombro sterico dell'anione. Come già accennato, l'anione più comune, presente nell'idrotalcite naturale è il CO_3^{2-} ; esso stabilisce forti interazione con gli strati brucitici e quindi, nella preparazione di HT con anioni diversi di deve prestare molta attenzione alla contaminazione da carbonati dovuta alla CO_2 presente nell'atmosfera o nelle soluzioni acquose di sintesi. In letteratura sono note un gran numero di fasi HT, contenenti anioni differenti quali:

- *anioni inorganici*: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{ClO}_4)^-$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{IO}_3)^-$, OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ecc.
- *iso- o eteropolianioni*, come $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$
- *anioni di acidi organici*: adipato, ossalato, succinato, malonato, ecc.
- *composti metallorganici anionici*

E' possibile progettare fasi HT diverse per caratteristiche compositive e variabili strutturali che hanno quindi reattività ed applicazioni differenti. Modificando ad esempio l'anione intercalante è possibile sintetizzare composti HT con diversa ampiezza dell'interstrato, nel determinare lo spessore del quale risultano di particolare importanza il numero, la dimensione, l'orientamento e la forza dei legami tra l'anione e gli ossidrili dello strato brucitico. I composti HT, in funzione del loro basso costo e della facilità di preparazione, possono essere utilizzati come: scambiatori ionici o adsorbenti, con un'elevata affinità agli anioni legata all'elevata area superficiale e capacità di scambio ionico, in campo farmaceutico ed elettrochimico, come additivi nei polimeri o in reazioni fotochimiche. I composti HT possono essere impiegati come precursori di catalizzatori per l'idrogenazione, la CPO del metano, reazioni di condensazione aldolica o Knoevenagel, addizione di Michael, transesterificazione dei trigliceridi, ecc.

La sintesi di composti HT può essere realizzata utilizzando i classici metodi come la coprecipitazione, lo scambio anionico e la ricostruzione della struttura; inoltre altri metodi alternativi sono stati sviluppati per migliorare le proprietà dei materiali: l'*idrolisi dell'urea*, in cui l'urea funge da agente precipitante,^{104,105,106} la *sintesi per combustione* di sostanze organiche in presenza di ioni metallici¹⁰⁷ oppure per *trattamento idrotermale* di fasi HT preparate per idrolisi,^{105,108} mediante metodo "*solvo-termico*" in cui i solventi impiegati sono di natura organica;¹⁰⁹ per *sol-gel*¹⁰⁹ e per *trattamento di invecchiamento con microonde*.^{108,110} La *coprecipitazione*, che consiste nell'ottenimento, per sottrazione di ioni OH⁻, dell'HT partendo dai sali bivalenti e trivalenti dei cationi a pH alcalino, è il metodo più utilizzato. La coprecipitazione consente la produzione di grandi quantità di HT e una grande flessibilità nell'impostazione dei parametri sperimentali, ottenendo composti HT con una composizione ben definita e dipendente dalla soluzione di partenza. Risulta evidente come il pH sia importante nella sintesi di composti HT poiché da esso dipendono la natura e le proprietà dei solidi ottenuti. Sulla base del pH di precipitazione dei singoli idrossidi, l'intervallo tra 8 e 10 è generalmente il migliore per preparare la maggior parte delle argille anioniche (Fig. 14).¹¹¹ Valori troppo elevati di pH portano alla dissoluzione dell'alluminio e di altri ioni oppure possono favorire le segregazioni fasiche, al contrario a pH troppo bassi la sintesi risulta più complessa e incompleta essendo la composizione chimica delle fasi ottenute differente da quelle delle soluzioni di partenza.¹¹²

1.6 Ceria

La ceria e i materiali contenenti CeO_2 sono stati largamente studiati come catalizzatori e promotori strutturali ed elettronici nella catalisi eterogenea. I fattori di principale interesse della ceria in ambito catalitico sono:

- le interazioni e l'effetto di dispersione sui metalli supportati,
- la promozione di reazioni come la WGS e lo SR
- la capacità di incrementare la stabilità termica del supporto,
- la promozione della riduzione ed ossidazione dei metalli supportati,
- la capacità di immagazzinare e rilasciare ossigeno(idrogeno o zolfo)
- la capacità di formare vacanze sia superficiali che reticolari
- la possibilità di formare composti intermetallici

tutti questi effetti sono difficili da discriminare perché agiscono contemporaneamente, ma grazie agli studi di caratterizzazione molti di essi sono stati razionalizzati.¹¹³

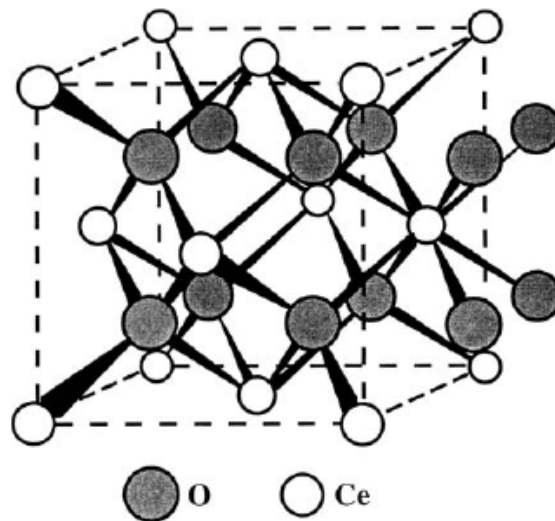


Fig. 1.7 - Rappresentazione schematica della struttura della ceria ¹¹³

La ceria, ossido di cerio(IV), possiede una struttura tipo fluorite (CaF_2) (Fig. 1.8) con un reticolo cubico a facce centrate, dove le cavità tetraedriche sono occupate da anioni O^{2-} . Se sottoposta a trattamenti riducenti ad elevata temperatura la ceria può formare ossidi non stechiometrici con formula CeO_{2-x} ($0 < x < 0.5$).^{114,115,116}; è stato osservato che anche dopo aver perso una considerevole quantità di ossigeno, con la formazione di numerose vacanze, la struttura della CeO_2 rimane sempre tipo fluorite. Questi i sub-ossidi formati si riossidano velocemente a CeO_2 in ambiente ossidante.^{114,117,118}

Le analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR) danno molte informazioni sul comportamento della CeO_2 in ambiente riducente e le sue interazioni con H_2 a bassa ed elevata temperatura; si possono osservare due picchi principali, il primo a 770K e il secondo a 1100K (Fig. 1.8). Il primo picco a bassa temperatura è attribuibile alla riduzione dell'ossigeno superficiale, mentre il secondo picco è legato alla rimozione dell'ossigeno dal bulk.^{119,120} Studi ulteriori hanno mostrato una correlazione lineare tra l'area BET ed il consumo di idrogeno relativo al primo picco, indicando come la riduzione avvenga prima sulla superficie e successivamente nel bulk.¹²¹ Aumentando la temperatura in ambiente riducente, la ceria passa a Ce_2O_3 con struttura esagonale.¹²⁴

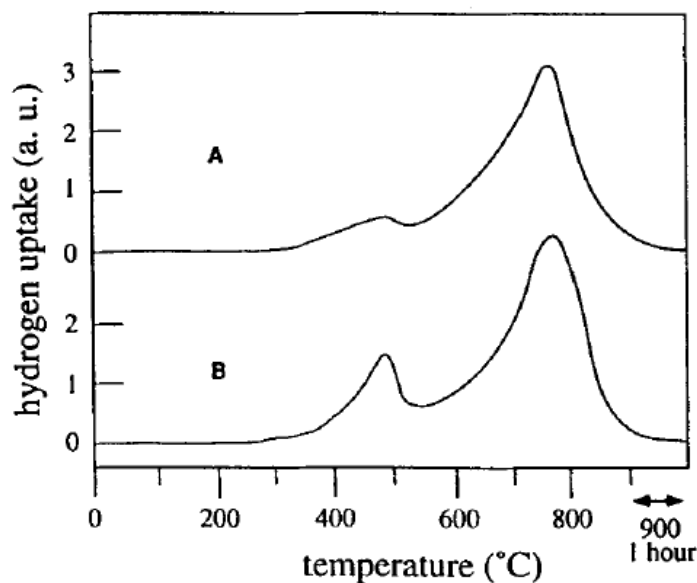


Fig. 1.8 - Analisi TPR di ceria con aree BET di (A) $1 \text{ m}^2/\text{g}$ e (B) $10 \text{ m}^2/\text{g}$

Un modello proposto di riduzione della ceria è basato su quattro stadi (Fig. 1.9):

1. dissociazione dell'idrogeno chemisorbito per formare gruppi idrossidi
2. formazione di una vacanza anionica e riduzione dei cationi vicini
3. desorbimento di acqua per ricombinazione di idrogeno e gruppi OH^-
4. diffusione della vacanza superficiale all'interno del bulk

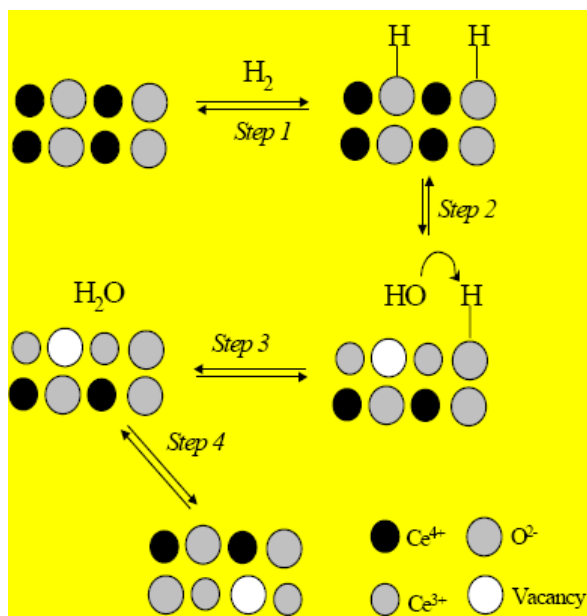


Fig. 1.8- Meccanismo di riduzione superficiale della ceria¹²²

La riduzione superficiale è lo stadio limitante della reazione che fino alla completa riduzione non permette la riduzione del bulk.^{123,124,125} Il trattamento con idrogeno ad oltre 1273K, permette la formazione di Ce₂O₃ con struttura esagonale. Le interazioni metallo-CeO₂ sono di notevole interesse soprattutto per gli effetti che si possono osservare con i diversi metalli; importante è l'interazione coi siti Ce³⁺ formati per riduzione nei sistemi Pd- e Pt-ceria, dove all'interfaccia di questi siti M-Ce³⁺ si ha l'attivazione di molecole come CO e CO₂, grazie al trasferimento di ossigeno da e per il supporto.^{126,127,128} Mentre nel caso di Rh/CeO₂, l'assorbimento di H₂ non è inibito dopo riduzione ad elevata temperatura,^{129,130,131} anzi quantità considerevoli di H₂ sono assorbite, presumibilmente per effetto spill-over dal metallo al supporto.¹³²

Un supporto molto studiato ed utilizzato è la ceria-zirconia (Ce_xZr_{1-x}O₂); in questo tipo di supporto la riducibilità del Ce aumenta grazie ad un aumento della mobilità di O che si ha in questi ossidi misti, dovuta alle modifiche poste al reticolo dall'aggiunta di ioni Zr⁴⁺. La quantità dei due metalli nell'ossido ha effetto anche sulla struttura; la CeO₂-ZrO₂ con una percentuale in moli di CeO₂ inferiore al 10% mostra una struttura monoclinica, una quantità di ceria compresa tra il 20% e 50% porta ad una struttura tetragonale, mentre con una quantità di CeO₂ del 50% o superiore la struttura è cubica. Il Ce⁴⁺ è più facilmente ridotto nell'ossido di composizione Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂.¹³³

Un altro ossido a cui è possibile unire la ceria è l'allumina; oltre alla già citata capacità di immagazzinare e mobilitare O₂ e le proprietà legate all'interazione metallo-ceria, l'aggiunta anche in piccole quantità di CeO₂ come promotore strutturale inibisce la transizione di fase da γ -Al₂O₃, ad elevata area superficiale, a α -Al₂O₃ nei trattamenti ad alta temperatura, principalmente in seguito alla formazione di CeAlO₃, che inibisce la crescita dei cristalli prevenendo la formazione di α -allumina responsabile della diminuzione dell'area superficiale. Tuttavia trattamenti termici a 1473K o temperature superiori portano alla sinterizzazione (Tabella 1.2).¹³⁴

T (K)	Al ₂ O ₃	CeO ₂ ^a				
		2% (1.2)	5% (3)	7.5% (4.6)	15% (9.5)	25% (16.5)
1273	147	155 (158) ^b	142 (149)	138 (149)	123 (144)	108 (144)
1373	68	103 (105)	90 (95)	87 (102)	81 (95)	68 (91)
1473	13	13 (13)	15 (16)	14 (16)	12 (14)	13 (17)

^a Values in parentheses indicate molar percentages of CeO₂.

^b Values in parentheses indicate surface area data referred to 1 g of Al₂O₃.

Tabella 1.2 -Area superficiale BET di campioni di ceria-allumina dopo trattamento di 6 h a differenti temperature.

Il meccanismo di blocco del sintering è stato studiato con allumina addizionata di La₂O₃, che è isostrutturale e con simili parametri di reticolo della Ce₂O₃.¹³⁵ Il meccanismo si basa sulla formazione di lantano-alluminati (ceria-alluminati) sulla superficie dell'allumina, che bloccano gli ioni alluminio insaturi in una struttura stabile.¹³⁶ La formazione di CeAlO₃ è possibile in seguito ad un trattamento ad elevata temperatura in ambiente riducente della ceria-allumina, come evidenziato dalle analisi TPR e XRD (Fig.s 1.10. e 1.11).¹³⁴

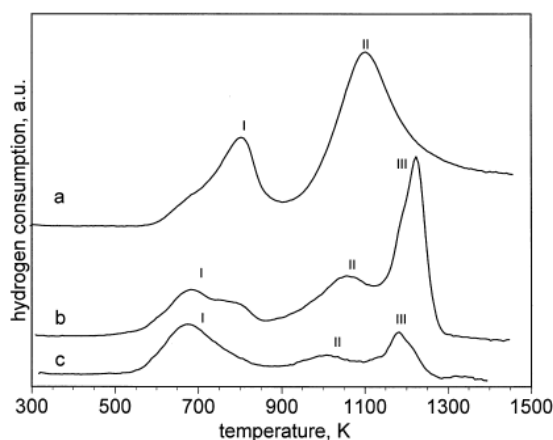


Fig. 1.10 -Profili TPR di (a) CeO₂ calcinata a 773K; (b) 15.0 % CeO₂/Al₂O₃ e (c) 7.5% CeO₂/Al₂O₃, calcinati per 6 h. I, II e III indicano rispettivamente I picchi dovuti alla riduzione della superficie della ceria (I), del bulk (II) e di CeAlO₃(III).

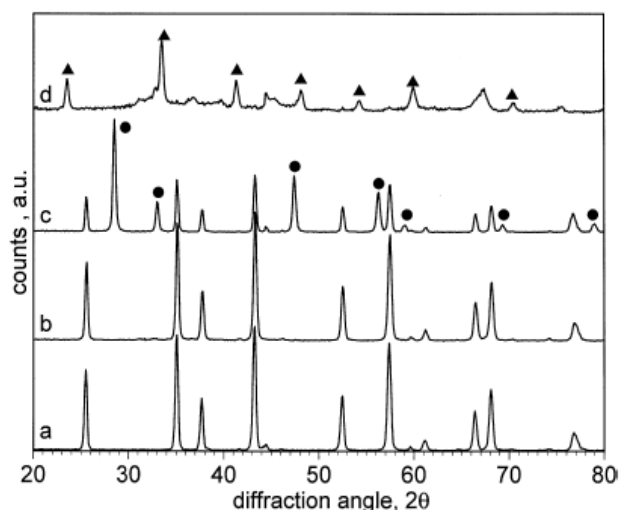


Fig. 1.11 - Profili XRD delle polveri di: Al_2O_3 trattata per 6 h a 1473K in aria (a) e in $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ (b); 15% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ trattata per 6 h a 1473K in aria (c) e in $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ (d). I picchi con il cerchio appartengono alla ceria mentre quelli con il triangolo a CeAlO_3

Un'altra proprietà interessante nei catalizzatori, sono le differenze di comportamento nella riduzione, in funzione del metodo di sintesi. I sistemi $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd}-\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ottenuti per incipient wetness impregnation, successive il primo e per co-impregnazione il secondo, hanno mostrato comportamenti differenti durante la riduzione; nel catalizzatore ottenuto per co-impregnazione il grado di riduzione è maggiore rispetto a quello ottenuto per impregnazione successive, evidenziando una maggiore interazione Pd-ceria facilitata dalla maggiore area di contatto tra metallo e ceria, che influenza l'attività a bassa temperatura.¹³⁷

Anche per la ceria ed i sistemi ceria-allumina i metodi di sintesi possono essere tecniche usuali come la coprecipitazione, partendo da nitrato di alluminio ed ammonio nitrato di cerio, mantenendo il pH tra 8-9 con una soluzione acquosa di NH_3 .^{138, 139} Un'altra tecnica utilizzata è la wetness o incipient wetness impregnation dell'allumina con una soluzione di Ce.^{98,140} Per la realizzazione di ossidi misti $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ sono stati studiati anche metodi di sintesi sol-gel, svolti con diversi tipi di solventi e precursori, ad esempio 2,4-pentandionato di cerio(III) idrato in etanolo ed alluminio sec-butossido in 2-metil-2,4-pentandiolo,¹⁴¹ oppure cerio(IV) tetrametossietossido e trimetilisopropossido solubilizzati in isopropanolo¹⁴² o sintesi per combustione o combustione indotta da microonde.^{143,144,145} Un'ulteriore via è la sintesi idrotermale sia con riscaldamento classico che con via microonde.¹⁴⁶ Un trattamento idrotermale classico per la sintesi della CeO_2 , è quello utilizzando l'urea come fonte d'ammoniaca per la precipitazione;^{147,148} questo metodo può essere utilizzato anche per ottenere ossidi misti come $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

1.7 Microonde (MW)

Le MW sono una parte dello spettro con frequenze comprese tra 300 MHz e 300 GHz; sotto i 30 GHz lo spettro delle MW si sovrappone a quello delle onde radio e questa porzione, detta banda L, è utilizzata per le comunicazioni, mentre le frequenze più elevate, banda W, sono utilizzate per tecniche analitiche come la spettroscopia (Fig. 1.12).

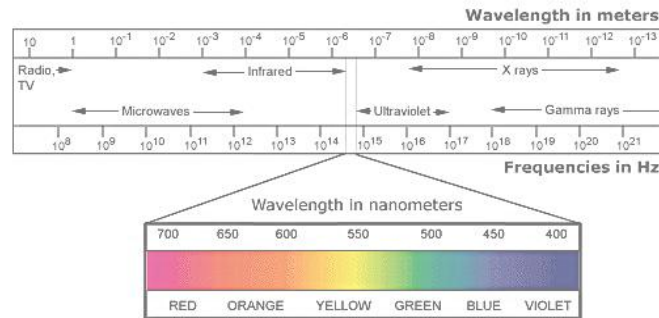


Fig.1.12 - Lo spettro elettromagnetico

Per impedire possibili interferenze, le lunghezze d'onda degli apparati sia industriali che domestici sono regolate a livelli nazionali e internazionali. Per il riscaldamento a microonde, la Federal Communication Commission (FCC) per gli utilizzi industriali, scientifici e medici ha riservato 2 frequenze 0.915 e 2.45 GHz. La maggior parte delle nazioni utilizza la frequenza a 2.450 ($\pm 0,050$) GHz, anche se esiste l'allocazione di altre frequenze. Gli apparati costruiti per operare al di fuori di queste bande, devono essere provvisti schermi che impediscano la dispersione delle radiazioni.¹⁴⁹

1.7.1 Interazione microonde-materiali

Nel riscaldamento tradizionale, l'energia è trasferita alla materia per convezione, conduzione e irraggiamento del calore dalla superficie del materiale; il trasferimento di energia è quindi dovuto a gradienti termici. Al contrario, l'energia delle MW giunge direttamente al materiale per interazione molecolare del materiale con il campo elettromagnetico; per questa ragione i gradienti termici sono minimizzati. La differenza nel modo con il quale l'energia viene fornita può dare diversi vantaggi nell'uso delle microonde. Poiché le MW possono penetrare alcuni materiali, il calore si può generare in tutto il volume, fornendo un riscaldamento rapido e uniforme del materiale. I materiali possono essere suddivisi in 3 categorie in base al loro modo di interagire con le microonde (Fig. 1.13):

- materiali che riflettono le microonde, metalli in bulk e leghe, come ad esempio l'ottone, che è utilizzato per le guide delle microonde
- materiali trasparenti alle MW , quarzo, zircono, diversi tipi di vetro e i materiali ceramici, sono utilizzati per produrre materiali da cucina e contenitori per svolgere le sintesi con MW
- materiali che assorbono le MW, che costituiscono la parte più importante dei materiali usati nelle sintesi con MW, prendono energia dal campo elettromagnetico e sono riscaldate molto rapidamente.

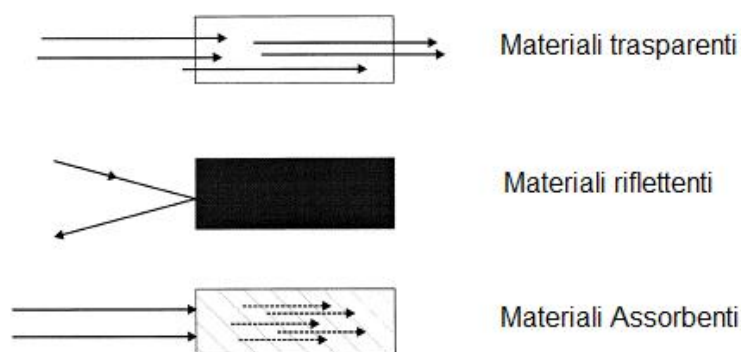


Fig. 1.13 - Classificazione dei materiali in base alle interazioni con le microonde

Le proprietà che contribuiscono alla risposta dielettrica sono diverse ed includono la polarizzazione elettronica, la polarizzazione atomica, la conduzione ionica, l'orientazione dei dipoli ed il meccanismo di polarizzazione di Maxwell-Wagner. Alle frequenze delle MW i più importanti meccanismi di trasferimento di energia a livello molecolare sono la polarizzazione dei dipoli e la conduzione ionica.^{150,151} L'energia è trasferita ai materiali tramite interazioni del campo elettromagnetico a livello molecolare e le proprietà dielettriche del materiale determinano gli effetti che il campo ha su di esso (Fig. 1.14). Per poter essere riscaldato con le MW un materiale deve avere la capacità di convertire l'energia elettromagnetica in calore ad una determinata frequenza e temperatura, questa proprietà è definita come tangente di perdita:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

dove ϵ'' è la perdita dielettrica, che indica l'efficienza con la quale l'energia assorbita viene convertita in calore, mentre ϵ' è la costante dielettrica che indica la capacità di una molecola di essere polarizzata da un campo elettromagnetico. L'interazione del materiale dielettrico con le MW viene indicata come *riscaldamento dielettrico*, ed è originato dalla polarizzazione dielettrica.¹⁵² I dipoli elettrici del materiale rispondono in maniera diversa al campo applicato:

in fasi nelle quali le molecole, sono libere come gas e liquidi, esse ruotano così velocemente che riescono a rispondere alle inversioni di campo pari a 10^6 volte al secondo o superiori. Mentre nei solidi le rotazioni molecolari sono impedita e quindi le riorientazioni nel campo elettromagnetico non contribuiscono al riscaldamento. Nei materiali ionici, il campo elettromagnetico genera una forza di Coulomb sulle cariche che vengono accelerate e traslate nella direzione del campo, formando una corrente per attriti e collisioni tra le cariche (effetto Joule) che genera calore.

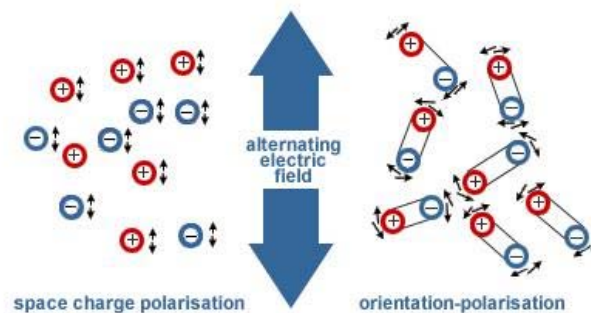


Fig. 1.14 - Metodi di riscaldamento mediante microonde

Gli effetti indotti dal riscaldamento a MW possono essere di due tipi, termici e non termici. Gli effetti termici sono quelli legati alle variazioni di temperatura generate dal riscaldamento dielettrico, come surriscaldamento ottenibile in presenza di molti ioni; si osserva anche un fenomeno detto fuga termica, dovuto alla diminuzione di ϵ' all'aumentare della temperatura; $\tan \delta$ aumenta e quindi si possono avere bruschi aumenti di temperatura, dovendo così monitorare la potenza fornita (Fig. 1.15).

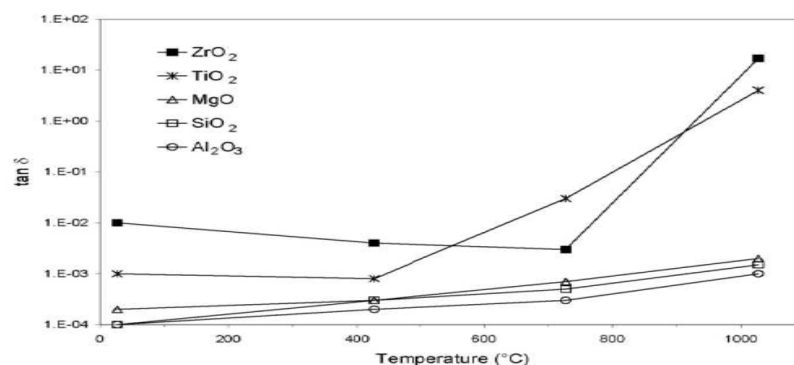


Fig. 1.15 - Esempi dell'andamento di $\tan \delta$ in funzione della temperatura

Altri fenomeni osservabili sono il veloce raggiungimento delle temperature di reazione ed una buona miscelazione, questi effetti sono stati osservati e descritti come effetti da riscaldamento rapido, hot spot o effetti superficiali e l'effetto pentola a pressione, che permette di riscaldare un liquido polare puro a temperature superiori a quella di ebollizione. Gli effetti non-termici, indipendenti dalla temperatura, sono l'aumento della velocità di reazione dovuto ad un abbassamento dell'energia di attivazione, maggiori rese con diverse selettività rispetto alle reazioni svolte con riscaldamento tradizionale, come ad esempio l'aumento della velocità di reazione di resine termoindurenti durante il trattamento a MW,¹⁵³ alte velocità di sinterizzazione di composti ceramici¹⁵⁴ e l'abbassamento dell'energia di attivazione della reazione.

1.7.2 Esempi di sintesi

In soluzione l'effetto del solvente è molto importante, dovendo poter interagire con la radiazione elettromagnetica. Tutti i solventi organici ed inorganici con basso peso molecolare ed alto momento di dipolo possono essere utilizzati con le MW a 2.45 GHz. Solventi come acqua, alcoli, dimetilformammide e glicole etilenico, sono ideali per il riscaldamento rapido con le MW grazie alle loro elevate costanti dielettriche. L'efficienza che si realizza con l'accoppiamento di solventi polari e MW può essere utilizzato per accelerare significativamente la reazione. Se il sistema di reazione è contenuto in un recipiente sigillato e trasparente alle microonde si genererà una pressione autogena che permetterà di sostituire il classico trattamento idrotermale. Il trattamento idrotermale sotto effetto delle MW consente riscaldamenti rapidi, cinetiche più veloci, fasi pure con rese maggiori, omogeneità ed elevate riproducibilità.^{155,156} Con questo tipo di trattamento sono stati sintetizzati materiali nanoporosi (zeoliti, alluminio fosfati, materiali micro e mesoporosi),¹⁵⁷ ceria monodispersa¹⁵⁸ e soluzioni solide di ceria-zirconia.¹⁵⁹ Nel 1996, Komarneni et al. sintetizzarono per trattamento idrotermale con MW i primi composti di tipo idrotalcite.¹⁶⁰

1.8 Catalizzatori strutturati

I catalizzatori strutturati costituiscono una nuova classe di catalizzatori, nei quali la fase attiva ricopre un solido, avente forma e geometria ben precise:

- Monoliti
- Schiume
- Fibre

Il monolita a nido d'ape, una delle forme più comunemente utilizzate come di supporto strutturale, ha canali dritti e paralleli che possono differire in dimensioni e forme, tra le quali le più comuni sono quelle quadrata, esagonale e triangolare. (Fig. 1.16). Sono caratterizzati da una determinata densità di celle per pollice quadrato (cps).

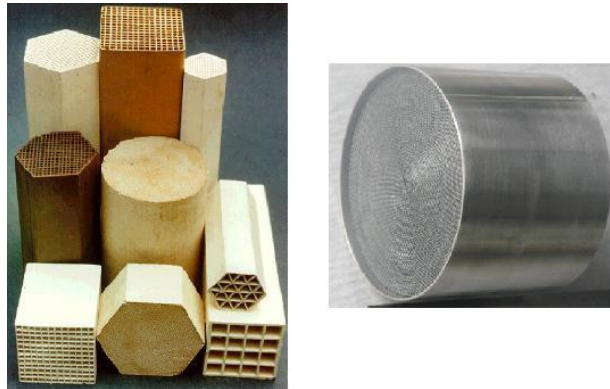


Fig. 1.16 - Esempi di monoliti ceramici(sx) e metallici(dx)

Questa conformazione evita l'ostruzione del flusso e permette di ottenere basse perdite di carico; il flusso all'interno dei canali è prevalentemente laminare ed un'eventuale maldistribuzione in ingresso non è compensabile per l'assenza di un flusso radiale.¹⁶¹ Per poterlo aumentare è necessario connettere tra loro i canali o inserire dei fori nei fogli metallici corrugati.^{162,163} Queste soluzioni portano all'aumento del flusso radiale, della turbolenza all'interno del monolite e delle perdite di carico, compensate dall'elevata efficienza di questi sistemi.

Un ulteriore famiglia di supporti strutturati sono le spugne (o foams) (Fig. 1.17) strutture tridimensionali con un network di canali tortuosi ed interconnessi tra loro, con elevate porosità e aree geometriche.¹⁶⁴ L'impiego delle schiume garantisce un aumento del flusso radiale dei reagenti e dello scambio termico, basse perdite di carico, migliore resistenza all'attrito ed alla frantumazione.



Fig. 1.17 - Esempi di spugne metalliche

Le fibre, sono un altro materiale utilizzabile come supporto, presentando una struttura aperta con basse perdite di carico ed elevate aree superficiali, inoltre essendo materiali molto malleabili è possibile disegnare catalizzatori flessibili. I materiali maggiormente impiegati per la fabbricazione di queste strutture sono di natura ceramica o metallica. I materiali ceramici utilizzati per costruire catalizzatori strutturati devono avere buone resistenza chimica e meccanica, essere termicamente stabili ed avere una superficie sulla quale si possano successivamente ancorare ulteriori elementi. I materiali ceramici più comunemente utilizzati sono cordierite o allumina. Il processo di estrusione è quello comunemente impiegato per la produzione di supporti strutturati a base di materiali ceramici, con questa tecnica si possono creare supporti semplici da rivestire con le specie attive oppure mescolare la fase attiva al supporto creando un catalizzatore in bulk.

Anche i materiali metallici sono impiegati nella preparazione di supporti catalitici, in relazione all'elevata resistenza meccanica e conducibilità termica; inoltre possono essere progettati in forme differenti e complesse rispetto ai materiali ceramici. I materiali metallici più utilizzati sono le leghe di Fe ed Al oppure quelle di Ni e Cr, come per esempio INCONEL[®], FeCrAlY. Fe, Cr, Al e Y formano una lega resistente all'ossidazione, ed allo shock termico, con un elevato punto di ammorbidimento e di fusione. I supporti costituiti da questa lega presentano elevate densità e basse perdite di carico. Il componente principale è il Fe, mentre il Cr varia tra il 17-22%, l' Al oscilla tra il 5-8%, e la percentuale di Y è molto bassa ($\leq 0.3\%$).¹⁶¹ L'Al forma uno strato superficiale di allumina che protegge dall'ossidazione i metalli costituenti il monolita e offre un punto di ancoraggio per il catalizzatore. Concentrazioni di Al superiori al 6% ne aumenterebbero la disponibilità,¹⁶⁵ ma alle elevate temperature o un'alta concentrazione di Al renderebbe la lega molto fragile. La

presenza di un elemento reattivo come l'Y aumenta la resistenza all'ossidazione e all'adesione degli ossidi. Le impurezze di carbonio e azoto devono essere minime per evitare un'eccessiva ossidazione dovuta all'incorporazione di carbo-nitruri nella struttura dell'allumina.¹⁶⁶ Per questo, la lega FeCrAlY è la migliore per quanto riguarda la produzione di monoliti metallici purché si lavori ad elevata temperatura.

I metodi più comuni di fabbricazione di un monolite metallico prevedono l'impilamento o l'arrotolamento di fogli metallici ondulati e piatti in modo da formare canali paralleli di strisce ondulate. Le schiume metalliche, possono essere sintetizzate depositando i metalli su una schiuma polimerica che funge da template, che viene rimossa per trattamento termico.

I catalizzatori strutturati possono essere preparati in diversi modi in funzione della tipologia di catalizzatore da utilizzare, ci sono catalizzatori incorporati, nei quali la fase attiva non è solo depositata sulla superficie esterna ma anche al suo interno: la fase attiva può essere impregnata sul supporto ad elevata area superficiale, o nel caso di monoliti ceramici, miscelata all'interno della pasta da estrarre.¹⁶¹ Un'altra tipologia di catalizzatori strutturati è quella dei catalizzatori ricoperti, dove il supporto è rivestito da un sottile strato di materiale poroso sul quale è dispersa la fase attiva¹⁶¹ o il catalizzatore.

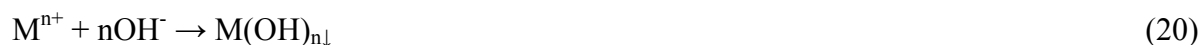
La scelta della tecnica di preparazione dipende dal tipo, dalle proprietà e dalla natura del catalizzatore e dalle condizioni operative dell'applicazione finale. I supporti metallici generalmente necessitano di un pretrattamento che migliora l'interazione tra strato catalitico, di natura ceramica, ed il metallo aumentando l'aderenza del film catalitico e diminuendo la formazione di crepe. La preparazione di un catalizzatore strutturato può essere effettuata mediante sintesi del precursore o del catalizzatore direttamente sul supporto, oppure per deposizione di un catalizzatore pre-preparato o di un supporto (MgO, Al₂O₃, TiO₂ CeO₂/ZrO₂) sul quale verrà poi depositata la fase attiva. In quest'ultimo caso la tecnica maggiormente utilizzata, sia per supporti ceramici che metallici, è quella di washcoating.¹⁶¹ Altre tecniche possono essere la deposizione chimica in fase vapore (chemical vapour deposition, CVD)¹⁶⁷ e la deposizione mediante fiamma (FAVD e FSP).¹⁶⁸ I supporti metallici possono sfruttare per la deposizione la loro conducibilità elettrica come la deposizione elettroforetica (EPD)¹⁶⁹ o la deposizione elettrochimica e l'electrolessplating.

1.9 Elettrosintesi

La preparazione di catalizzatori strutturati per elettrosintesi o elettrodeposizione (electroplating) è una tecnica recente; questo metodo permette di ricoprire un substrato strutturato, di natura metallica e con geometrie molto complesse, con un film sottile di fase attiva, sfruttando la conducibilità elettrica del supporto, nel caso del presente lavoro di tesi le schiume metalliche. L'elettrosintesi di ossidi o idrossidi prevede al generazione di un pH basico, nella prossimità del substrato da ricoprire, sfruttando la riduzione di anioni facilmente riducibili come NO_3^- o ClO_4^- ¹⁷⁰. Le reazioni di riduzione dell'anione nitrato(17)(18) e l'idrolisi dell'acqua(19) producono ioni OH^- ,



La reazione (20) porta alla formazione, sulla superficie elettrodica o nelle sue prossimità, dell'idrossido del metallo, in competizione con la reazione di riduzione del metallo(21).



I potenziali di riduzione dell'anione nitrato sono però maggiori di quelli di riduzione di molti metalli, quindi il metallo tende a depositarsi sul catodo come idrossido. Questa tecnica utilizzata in precedenza per la realizzazione di elettrodi modificati con film a base di composti di tipo idrotalcite,¹⁷¹ è stata stessa alla preparazione di catalizzatori strutturati utilizzabili nelle reazioni di SR¹⁷² e CPO.¹⁷³

2. Parte sperimentale

2.1 Preparazione dei catalizzatori

2.1.1 Sintesi per coprecipitazione

I catalizzatori Rh-CeO₂-Al₂O₃ (Tabella 2.1) sono stati preparati per coprecipitazione a pH costante; analogamente sono stati sintetizzati anche gli ossidi senza Rh per studiare le proprietà dei soli supporti.

	w/w Ce	w/w Rh	rapporto molare Al/Ce
RhCeAl20CP	20	0,25	10,4
RhCeAl10CP	10	0,25	24,1
CeAl20CP	20	//	10,4
CeCP	81,4	//	//
AlCP	//	//	//

Tabella 2.1 - Campioni preparati per coprecipitazione

Una soluzione 1M dei nitrati di Rh, Ce (III) ed Al nei rapporti voluti era aggiunta molto lentamente tramite un imbuto separatore in un analogo volume di una soluzione contenente una quantità di moli di carbonato di sodio equivalente alle moli di Ce della soluzione iniziale. Il sistema era mantenuto a pH = 9,0 ±0,2 aggiungendo goccia a goccia una soluzione di NH₄OH 6M. Il precipitato era mantenuto sotto agitazione per 1h ulteriore, filtrato sotto vuoto e lavato con acqua distillata. La sintesi, l'invecchiamento e la filtrazione erano svolti a temperatura ambiente. Il solido ottenuto era essiccato a 60°C e calcinato a 900°C per 12h. Con lo stesso metodo sono stati preparati anche gli ossidi di riferimento. I catalizzatori e i supporti sono stati pellettizzati pressando le polveri calcinate, frantumandole e setacciandole a 20-40 mesh. E' stato sintetizzato anche un catalizzatore di confronto ottenuto da un precursore tipo idrotalcite (HT) preparato per coprecipitazione ed avente un rapporto atomico Rh/Mg/Al = 0,1/67,9/32,0. La sintesi è stata realizzata gocciolando la soluzione dei nitrati di Rh, Mg ed Al in una soluzione contenente un eccesso di carbonato di sodio a 50-60°C e controllando il pH a 10,5±0,2 con una soluzione di NH₄OH 6M. Il precipitato era lasciato sotto agitazione per 1 h, filtrato sotto vuoto e lavato con acqua distillata calda. Il precipitato era poi essiccato in stufa e calcinato per 12h a 900°C.

2.1.2 Sintesi con urea per trattamento microonde-idrotermale

Sono stati preparati anche alcuni campioni per trattamento idrotermale (Tabella 2.2), utilizzando urea come agente precipitante (rapporto molare Ce/urea = 1:3) e le microonde come sorgente di riscaldamento. Analogamente a quanto riportato in precedenza, sono stati sintetizzati anche i soli supporti.

	w/w Ce	w/w Rh	rapporto molare Al/Ce
RhCeAl20MW	20	0,25	10,4
RhCeAl10MW	10	0,25	24,1
CeAl20MW	20	//	10,4
CeAl10MW	10	//	24,1
CeMW	81	//	//

Tabella 2.2 - Campioni preparati per sintesi con urea con trattamento idrotermale

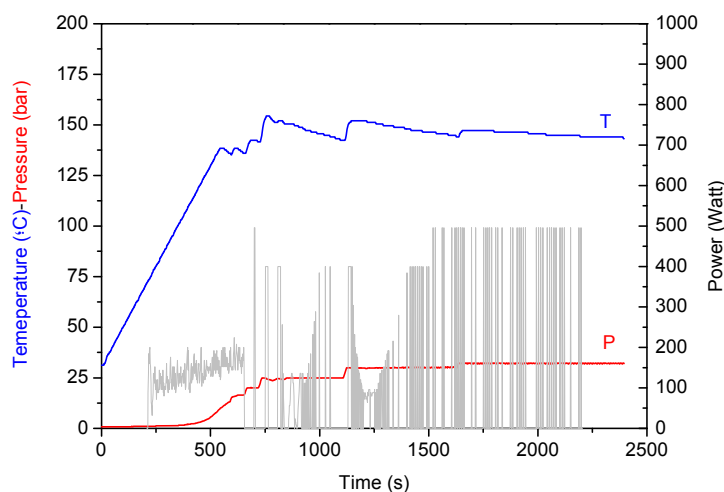


Fig. 2.1– Andamento della temperatura, pressione e potenza applicata durante la sintesi nel forno a microonde

In 50 ml di soluzione 0.5M dei nitrati di Rh, Ce (III) ed Al nei rapporti voluti era addizionata la quantità necessaria di urea; la soluzione era posta in un autoclave di teflon, dotata di una valvola di sicurezza per le sovrappressioni e di una termocoppia a fibra ottica, e collocata in un forno a microonde Milestone MicroSYNTH plus. Si impostava una rampa di riscaldamento di 15 °C/min per 10 min fino a 150 °C, mantenendo questa temperatura per 30 min, con una potenza massima di riscaldamento di 500 W ed una pressione massima di 4.0 MPa (Fig. 2.1). Una volta raffreddata, il precipitato ottenuto era filtrato, lavato con acqua distillata, essiccato a 60°C e successivamente calcinato a 900°C per 12h.

In entrambi i casi, i catalizzatori ed i supporti ottenuti sono poi stati pellettizzati pressando la polvere calcinata, frantumando la pasticca ottenuta e setacciando a 20-40 mesh.

2.1.3 Elettrosintesi

I catalizzatori strutturati sono stati preparati presso il Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica (Gruppo di Analitica). I supporti metallici, con un diametro di 10 mm e altezza di 11,9 mm erano ottenuti tagliando accuratamente un blocco di schiuma metallica a base di FeCrAlY (60 ppi; 5% densità relativa). I cilindretti di schiuma metallica, dopo lavaggio in etanolo e successiva asciugatura, erano rivestite del precursore Rh/Ce/Al con un rapporto atomico di 3,1/8,5/88,4 e del precursore HT Rh/Mg/Al (rapporto atomico di 5/70/25), scelto come catalizzatore di riferimento.

	Rapporto molare	Potenziale applicato (V)	Tempo (s)	Conc. soluzione (M)
RhMgAl_0.03	5/70/25	-1,2	2000	0,03
RhMgAl_0.06	5/70/25	-1,2	2000	0,06
RhCeAl_0.03	3,1/8,5/88,4	-1,2	2000	03
RhCeAl_0.06	3,1/8,5/88,4	-1,2	2000	0,06

Tabella 2. 3 - Campioni preparati per elettrosintesi

L'elettrosintesi è stata condotta in una cella elettrochimica, a singolo comparto, costituita da tre elettrodi: l'elettrodo di lavoro, dove avviene il processo elettrodico, è la schiuma metallica, l'elettrodo di riferimento, un elettrodo a calomelano saturo (SCE) dotato di un potenziale stabile, permette la misura del potenziale dell'elettrodo di lavoro, ed una retina di Pt come elettrodo ausiliario per chiudere il circuito. Il potenziale applicato per le sintesi era di -1.2V per un tempo di 2000s. Le soluzioni utilizzate avevano una concentrazione complessiva dei cationi pari a 0,03M e 0,06M. I campioni dopo essere stati lavati ed essiccati, sono stati calcinati a 900°C per 12h.



Fig. 2.2 - Cella elettrolitica per la sintesi dei catalizzatori strutturati

2.2 Caratterizzazione

2.2.1 Analisi di diffrazione a raggi X

I diffrattogrammi RX sono stati registrati mediante un rifrattometro PANalytical X'Pert, equipaggiato con un rivelatore veloce X'Celerator (Fig. 2.3).

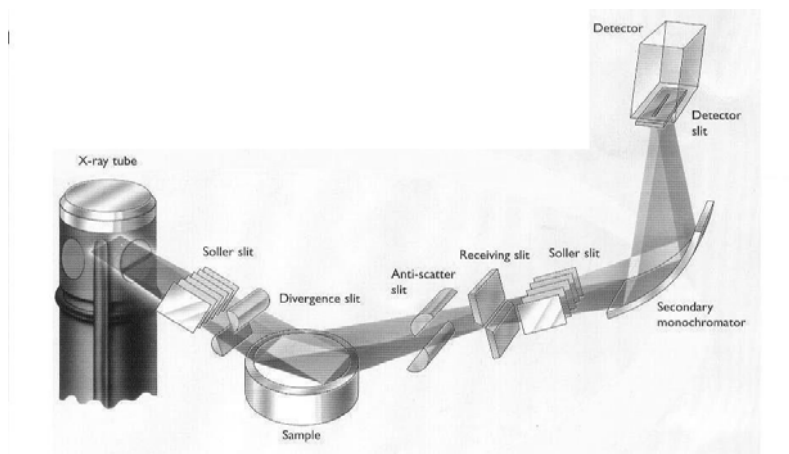


Fig. 2.3 - Schema del diffrattometro a raggi X

È stato investigato un intervallo di 2θ da 5 a 80° , con stadi di 0.05° e 20.7 s per ogni stadio. L'analisi è stata effettuata con il metodo delle polveri, utilizzando la radiazione $\text{Cu K}\alpha$ monocromatizzata mediante un filtro di nichel ($\lambda=0,15418$ nm) (40 KV, 25 mA). Le fasi sono state identificate utilizzando la legge di Bragg (2.1), che permette di calcolare i valori di d e confrontarli con quelli riportati nella banca dati del software usato per elaborare i diffrattogrammi,

$$n\lambda=2dsen\theta \quad (2.1)$$

n = ordine di riflessione

λ = lunghezza d'onda incidente

d = distanza fra i piani del reticolo

θ = angolo di diffrazione

2.2.2 Analisi di riduzione e ossidazione in programmata di temperatura

I profili di riduzione ed ossidazione dei catalizzatori sono stati ricavati utilizzando lo strumento TPD/R/O 1100 CatalyticSurface Analyzer TermoQuest. L'analisi utilizzava i pellets 20-40 mesh e richiedeva un pretrattamento in un flusso di He di 32 ml/min da 60°C a 150°C con un incremento di $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Si manteneva la temperatura a 150°C per 30 min e poi

si raffreddava a 60°C. Per le prove di riduzione è stato usato un flusso di 32 ml/min di H₂ al 5% in Ar, mentre per le prove di ossidazione è utilizzato un flusso di 32 ml/min di O₂ al 5% in He. Per la riduzione e l'ossidazione è stata utilizzata la stessa programmata di temperatura:

- inizio a 60°C
- incremento di 10°C/min fino a 950°C
- isoterma a 950 °C per 30 min
- raffreddamento a 60°C

Lo strumento utilizzava un rivelatore TCD, il cui segnale era direttamente elaborato dal computer tramite il software fornito con lo strumento.

2.2.3 Analisi della porosità

E' stato utilizzato un porosimetro Micromeritics ASAP 2020, utilizzando N₂ ed operando a -196°C. Il campione prima dell'analisi era pretrattato per eliminare eventuali specie adsorbite, riscaldando 150°C ed evacuandolo ad una pressione inferiore a 30 µmHg e mantenendo questa pressione per 30 min; poi si è incrementata la temperatura a 250°C mantenendola per altri 30 min. Si sono misurate le isoterme complete di adsorbimento e desorbimento del campione; l'area superficiale è stata calcolata utilizzando l'equazione B.E.T., il volume dei pori è stato calcolato ad una $p/p^0 = 0,95$ e la distribuzione con il metodo BJH, usando il ramo di desorbimento.

2.2.4 Microscopia a scansione elettronica ed EDS

Il microscopio a scansione elettronica SEM impiegato era un EVO 50 EP (LEO ZEISS) con microsonda a dispersione di energia (EDS) Oxford INCA 350, equipaggiato di un sistema INCASmartMap. La differenza di potenziale applicata per l'accelerazione degli elettroni era di 25 kV e il tempo di acquisizione degli spettri è di 100s (Fig. 2.4).

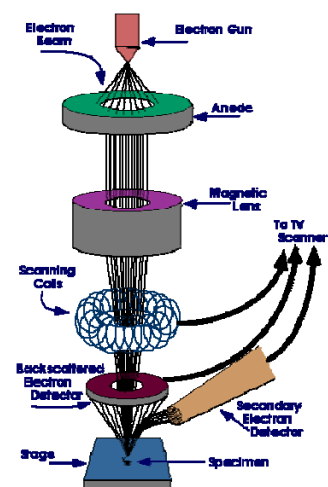


Fig. 2.4 - Schema del microscopio SEM con EDS

2.3 Prove catalitiche

La valutazione dell'attività catalitica è condotta nell'impianto da laboratorio descritto in figura 2.5.

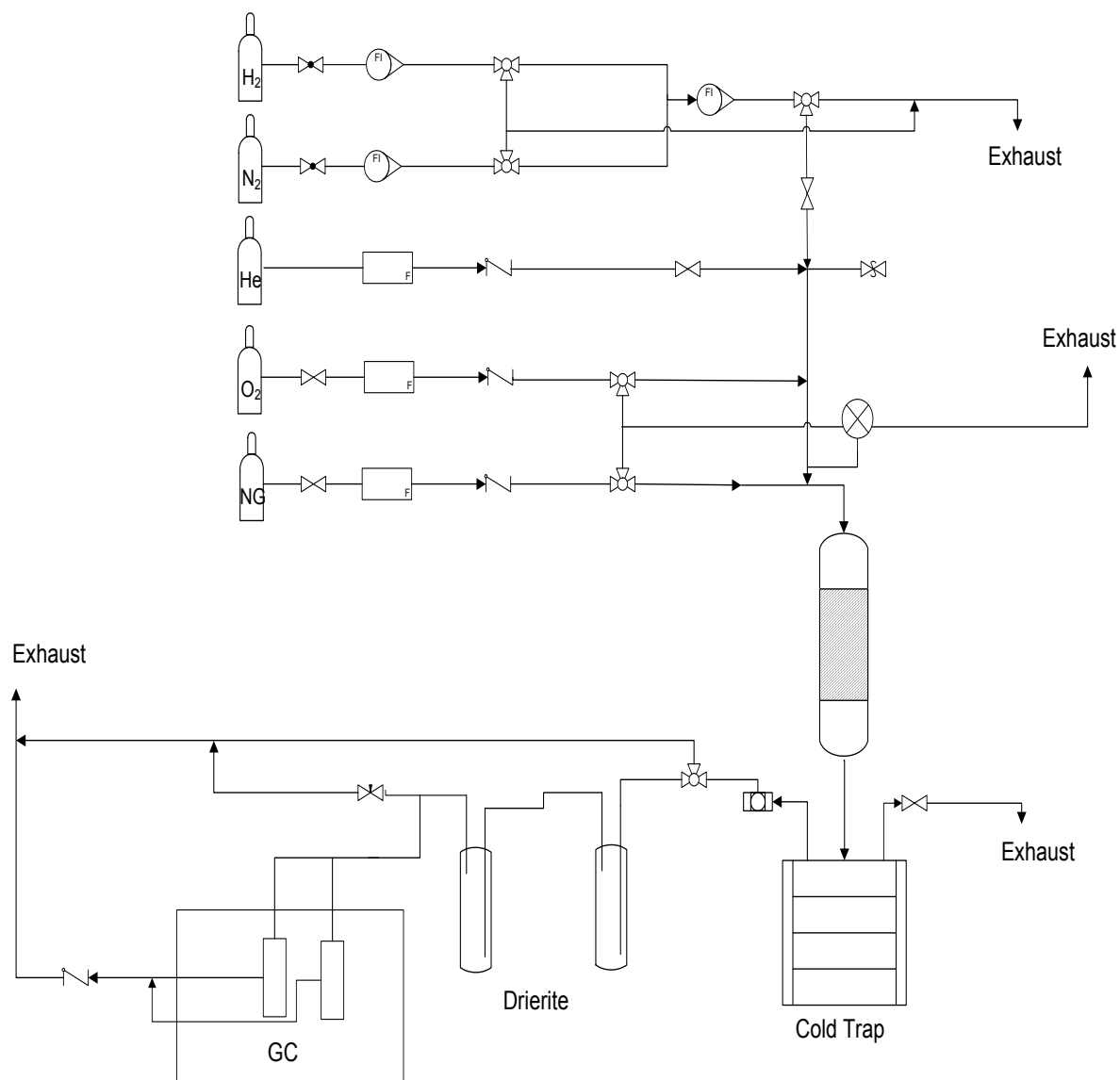


Fig. 2.5–Schema dell'impianto di laboratorio impiegato per le prove catalitiche

Sono stati utilizzati reattori tubolari in quarzo con un diametro interno di 10mm nel caso dei catalizzatori supportati e di 8mm nel caso dei catalizzatori in pellets. Nel fondo del reattore erano inseriti un monolita di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (che fungeva da supporto) ad uno strato di lana di quarzo impaccata (Fig. 2.6). Successivamente era inserito il catalizzatore in forma di pellets o i cilindretti di schiuma metallica, che aderendo perfettamente alla pareti del reattore evitavano problemi di by-pass.



Fig. 2.6 - Reattore impiegato nelle prove catalitiche

Il reattore era inserito all'interno di un forno riscaldato elettricamente da 500 W. La temperatura del letto catalitico variava in funzione dell'esotermicità o endotermicità dei processi catalitici. Utilizzando una termocoppia chromel-alumel, inserita in un tubo di quarzo si monitorava la temperatura lungo il letto catalitico nel caso dei pellets e in cima al letto nel caso delle schiume. Il flusso dei gas in uscita prima di raggiungere il gas cromatografo per le analisi online era disidratato utilizzando un sistema di condensazione a 0 °C ed un essiccatore contenente drierite (solfato di calcio anidro). Il gascromatografo era dotato di due colonne Carbosphere impaccate e due detector a conducibilità. Per l'analisi dell' H_2 il gas di trasporto era N_2 (20ml/min), mentre per l'analisi di O_2 , CO , CH_4 e CO_2 era He. La programmata di temperature per le analisi era:

- isoterma a 45 °C per 5 min
- una rampa di T di 10°C/min fino a 120°C
- una rampa di T di 15°C/min fino a 160°C

Nelle prove catalitiche sono stati caricati 0,5g di catalizzatore in pellets o 2 cilindretti di schiuma metallica, per un volume complessivo di 1,87mL. Prima di effettuare le prove catalitiche, il catalizzatore era ridotto *in situ* utilizzando un flusso equimolare di 7 L/h di H₂/N₂ per 2 h a 750°C. Ultimata la riduzione, si alimentava una corrente costituita da CH₄/O₂/He, modificando sia la velocità spaziale che la concentrazione dei gas nella miscela di reazione. Sono stati utilizzati differenti valori della velocità spaziale (GHSV o Gas Hourly Space Velocity), calcolati in riferimento alla massa di catalizzatore per i pellets ed al volume totale della schiuma per quelli strutturati, operando a 500°C e 750°C. Le condizioni di reazione adottate sono riportate in dettaglio nella Tabella 2.4 per i catalizzatori in pelletse nella Tabella 2.5 per le schiume metalliche

Condizione	Rapporto CH ₄ /O ₂ /He v/v	GHSV (ml*g ⁻¹ *h ⁻¹)	Temperatura (°C)
d5	2/1/20	55.000	500
d7	2/1/20	55.000	750
c7	2/1/4	55.600	750
21	2/1/1	33.000	750
42	4/2/2	65.000	750
r5	2/1/20	55.000	500
sd5	2/1/40	103.000	500
2sd5	4/2/40	111.000	500
2ssd5	4/2/80	206.000	500
2r5	2/1/20	55.000	500

Tabella. 2.4 - Condizioni di reazione delle prove con i catalizzatori in pellets

Condizione	Rapporto CH ₄ /O ₂ /He v/v	GHSV (h ⁻¹)	Temperatura (°C)
ssd7	2/1/20	63.000	750
sd7	2/1/20	38.400	750
ssd7	2/1/20	63.000	750
d7	2/1/20	14.800	750
ssd7	2/1/20	63.000	750
c7	2/1/4	15.000	750
ssd7	2/1/20	63.000	750
c7b	2/1/4	11.500	750
ssd7	2/1/20	63.000	750

Tabella 2.5 - Condizioni di reazioni nelle provecon i catalizzatori supportati

La conversione del CH₄ e le selettività in CO e H₂ sono state calcolate utilizzando le seguenti formule:

$$\text{Conv. CH}_4 = \frac{F_{\text{CH}_4 \text{ in}} - F_{\text{CH}_4 \text{ out}}}{F_{\text{CH}_4 \text{ in}}} * 100 = \frac{F_{\text{CO out}} + F_{\text{CO}_2 \text{ out}}}{F_{\text{CO out}} + F_{\text{CO}_2 \text{ out}} + F_{\text{CH}_4 \text{ out}}} * 100$$

$$\text{Conv. O}_2 = \frac{F_{\text{O}_2 \text{ in}} - F_{\text{O}_2 \text{ out}}}{F_{\text{O}_2 \text{ in}}} * 100 = \frac{0,5 * F_{\text{CO out}} + 0,5 * F_{\text{H}_2\text{O out}} + F_{\text{CO}_2 \text{ out}}}{0,5 * F_{\text{CO out}} + 0,5 * F_{\text{H}_2\text{O out}} + F_{\text{CO}_2 \text{ out}} + F_{\text{O}_2 \text{ out}}} * 100$$

$$\text{Sel. H}_2 = 0,5 * \frac{F_{\text{H}_2 \text{ out}}}{F_{\text{CO out}} + F_{\text{CO}_2 \text{ out}}} * 100$$

$$\text{Sel. CO} = \frac{F_{\text{CO out}}}{F_{\text{CO out}} + F_{\text{CO}_2 \text{ out}}} * 100$$

3. Risultati e discussione: Catalizzatori in pellets

In questo lavoro di tesi sono state investigate le proprietà catalitiche nella reazione di ossidazione parziale catalitica del metano di catalizzatori Rh-CeO₂-Al₂O₃ a diverse percentuali di cerio e preparati con diversi metodi di sintesi. In primo luogo sono stati preparati i catalizzatori per coprecipitazione ed il riferimento da precursore idrotalcitico. Una volta verificata l'attività di questi sistemi si è provveduto alla sintesi dei soli supporti senza metallo nobile e i catalizzatori preparati con urea per trattamento idrotermale e i relativi supporti. Infine, sono stati preparati i catalizzatori strutturati per elettrodeposizione del sistema Rh-CeO₂-Al₂O₃ su schiume metalliche, si è provveduto a testarne l'attività catalitica confrontandola con schiume con deposizione del sistema Rh-MgO-MgAl₂O₄.

I catalizzatori ed i supporti sono stati sottoposti ad: analisi diffrattometrica RX per identificarne le fasi; analisi porosimetrica per valutare le aree superficiali, il tipo di pori e la loro distribuzione; analisi di riduzione e ossidazione in programmata di temperatura per valutare la presenza e l'entità di specie redox; analisi al microscopio a scansione elettronica accoppiato ad un rivelatore EDS per valutare la morfologia ed avere una valutazione della composizione dei campioni.

3.1 Analisi diffrattometrica RX

3.1.1 Campioni preparati per coprecipitazione

Nei diffrattogrammi del precursore RhCeAl20CP in Fig. 3.1, si possono osservare i riflessi del AlO(OH), sotto forma di boehmite. Sono presenti anche riflessi di alluminio metallico dovuti all'interazione del fascio di raggi X con il porta campione. Nel campione dopo calcinazione, i riflessi dati dalla ceria con struttura cerianite sono ben individuabili. I picchi sono allargati per effetto dell'alta dispersione di CeO₂ nell'allumina. Inoltre si osservano dei picchi attribuiti ad allumina. La differenza di intensità fra i riflessi della ceria e dell'allumina sono dovuti alla minore cristallinità dell'allumina ma anche al maggiore scattering dei raggi X da parte della ceria. In nessuno dei diffrattogrammi sono individuabili riflessi attribuibili al Rh, a causa della bassa percentuale in peso presente.

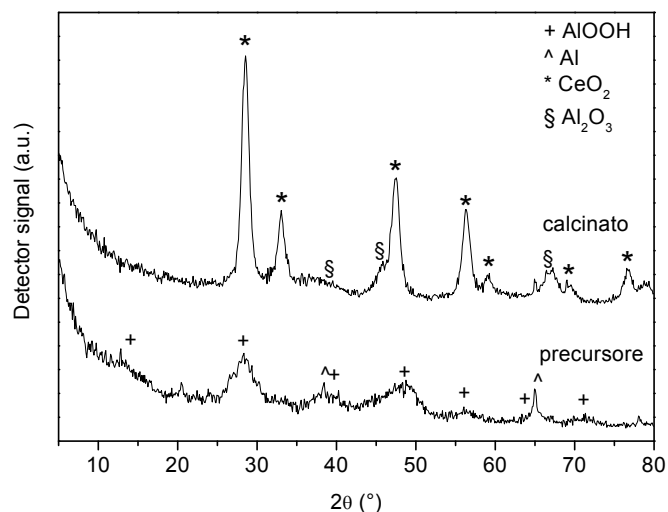


Fig. 3. 1 - Diffrattogrammi di RhCeAl20CP non calcinato e dopo calcinazione a 900°

Il campione RhCeAl10CP, i cui diffrattogrammi sono raccolti in Fig 3.2, mostra oltre ai riflessi agli angoli caratteristici della boehmite, quelli che sembrerebbero dovuti alla CeO₂, all'idrossido carbonato di cerio (Ce(OH)(CO₃)) e alla Al₂O₃. La segregazione di questi fasi nel campione prima della calcinazione può avere luogo durante l'essiccazione, infatti a causa della gran quantità d'acqua presente nel campione dopo filtrazione è stato necessario un lungo periodo di essiccazione. Mentre il campione calcinato mostra i riflessi di CeO₂ e Al₂O₃ agli stessi angoli 2θ del campione contenente il 20% di Ce, ma con un intensità superiore

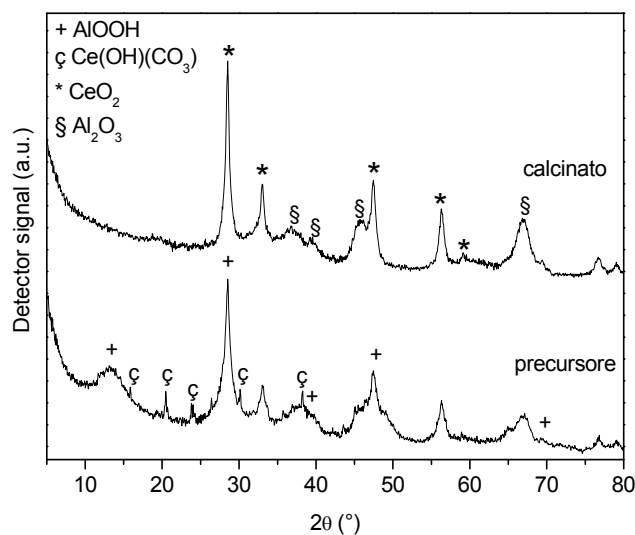


Fig. 3. 2 - Diffrattogrammi di RhCeAl10CP non calcinato e dopo calcinazione a 900°

I diffrattogrammi dei campioni CeAl20CP, raccolti nella Fig. 3.3, mostrano picchi sovrapponibili ai diffrattogrammi dei campioni RhCeAl20CP, sia per il precursore che per il calcinato, confermando una buona riproducibilità del metodo di sintesi. Anche in questo caso il campione calcinato mostra le caratteristiche di bassa cristallinità del campione contenente rodio.

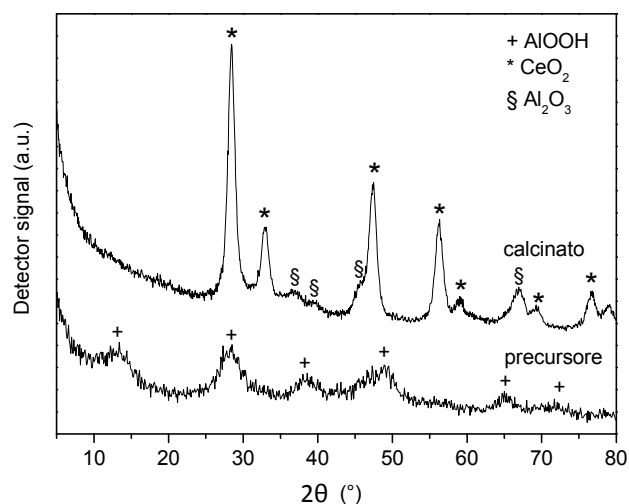


Fig. 3. 3 - Diffrattogrammi di CeAl20CP non calcinato e dopo calcinazione a 900°C

Per quanto riguarda il campione AlCP (Fig. 3.4), nel diffrattogramma del precursore si possono osservare i riflessi di AlO(OH) tipici della boehmite, confermando quelli osservati nei campioni precedenti. Mentre il campione dopo trattamento termico mostra i riflessi dell'allumina, le polveri analizzate sono composte principalmente da γ -Al₂O₃ con tracce di θ -Al₂O₃. I picchi dell'allumina molto allargati sono dovuti alla scarsa cristallinità del campione.

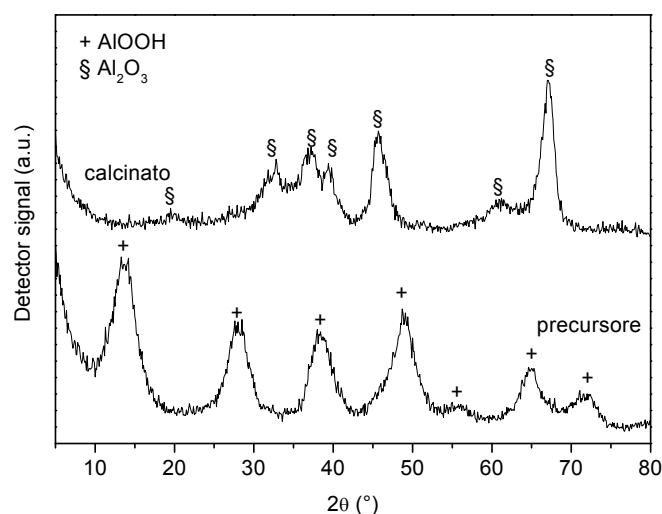


Fig. 3. 4 - Diffrattogrammi di AlCP non calcinato e dopo calcinazione a 900°C

In Fig. 3.5, possiamo vedere come il precursore ottenuto tramite precipitazione del nitrato di cerio, è carbonato di cerio esaidrato, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La formazione del cerio carbonato è probabilmente dovuta al fatto che la sintesi è svolta in presenza di carbonati. Il diffrattogramma del campione calcinato ha i riflessi agli angoli 2θ caratteristici della CeO_2 . I picchi molto stretti e intensi sono dovuti alla alta cristallinità del materiale dopo calcinazione a 900°C .

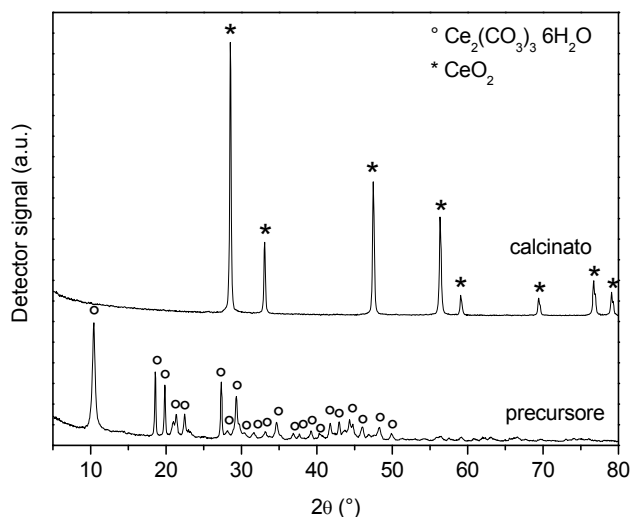


Fig. 3. 5 - Diffrattogrammi di CeCP non calcinato e dopo calcinazione a 900°C

Nota: Le acque madri dei campioni preparati per coprecipitazione sono state raccolte e sottoposte ad analisi XRF, dove si è ricercata la presenza dei cationi di Rh, Ce e Al. Le analisi non ne hanno rilevato tracce, si può quindi affermare che le sintesi sono state quantitative.

3.1.2 Campioni preparati con urea per trattamento microonde-idrotermale

I diffrattogrammi dei campioni RhCeAl10MW preparati tramite sintesi con urea in trattamento microonde-idrotermale sono riportati in Fig. 3.6. I campioni mostrano una cristallinità più elevata che i campioni studiati in precedenza. Nel diffrattogramma del precursore sono presenti oltre ai riflessi di $\text{AlO}(\text{OH})$ anche quelli del idrossicarbonato di cerio, $\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3)$. La segregazione delle due fasi non osservata nei campioni precedenti preparati per coprecipitazione può essere dovuta ad una precipitazione sequenziale o alle condizioni di sintesi. Per quanto riguarda la precipitazione sequenziale, usando urea come agente precipitante il pH aumenta ma mano che l'urea si decompone generando NH_3 , durante i primi tempi di sintesi il pH raggiunto dentro i contenitori permette di precipitare il catione Al^{3+}

come $\text{AlO}(\text{OH})$, mentre quando si alza il pH avrà luogo la precipitazione dei cationi di Ce^{3+} . Inoltre bisogna considerare che nell'autoclave la temperatura è di 150°C e la pressione autogena generata dalla decomposizione dell'urea e dall'ebollizione dell'acqua della soluzione è di circa 25 bar, le condizioni idrotermali promuovono l'aumento della cristallinità dei campioni preparati, favorendo anche la segregazione delle fasi.

Il diffrattogramma del campione calcinato conferma la maggiore cristallinità del catalizzatore, si osservano dei picchi di allumina e ceria più stretti e più separati, che indicano anche una maggiore segregazione delle fasi dopo il trattamento termico.

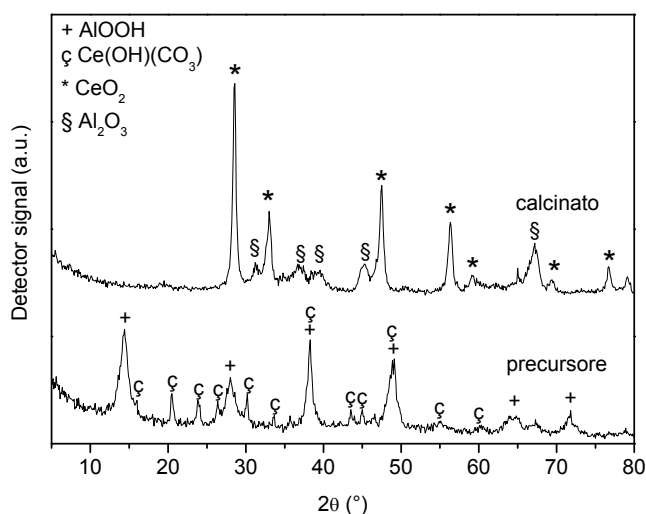


Fig. 3. 6 - Diffrattogrammi di RhCeAl10MW non calcinato e dopo calcinazione a 900°C

I diffrattogrammi dei campioni RhCeAl20MW (Fig. 3.7) confermano la formazione delle stesse fasi dei campioni precedenti e la più alta cristallinità e segregazione delle fasi ottenute con questo metodo di sintesi. Si può inoltre notare l'effetto del maggiore quantitativo. I riflessi della fase $\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nel precursore, e della fase CeO_2 nel calcinato sono più intensi rispetto al campione precedente.

In entrambi i catalizzatori preparati con il metodo di sintesi con urea per trattamento microonde-idrotermale, come per quelli preparati tramite coprecipitazione non si osservano dei riflessi attribuibili al rodio, a causa della bassa percentuale in cui è presente.

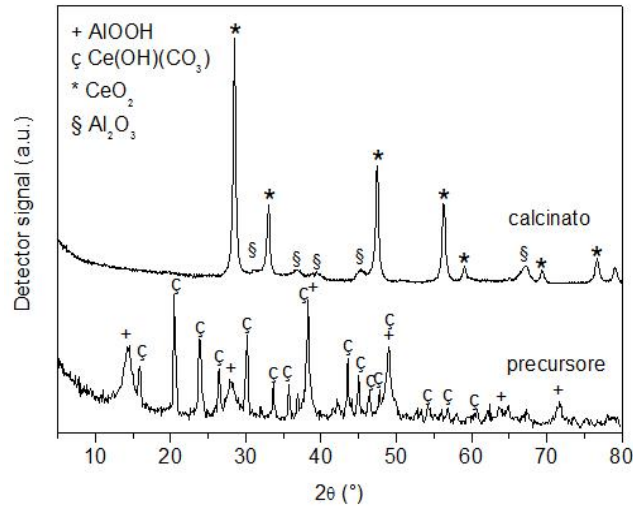


Fig. 3. 7 - Diffratogrammi di RhCeAl20MW non calcinato e dopo calcinazione a 900°C

I diffratogrammi dei campioni di riferimento CeAl10MW e CeAl20MW (Fig. 3.8), confermano la buona riproducibilità del metodo di sintesi. La segregazione delle fasi e la maggiore intensità dei riflessi del $\text{Ce(OH)(CO}_3\text{)}$ e della ceria nel campione CeAl20MW prima e dopo calcinazione, rispettivamente, sono paragonabili ai catalizzatori e relativi precursori mostrati in precedenza.

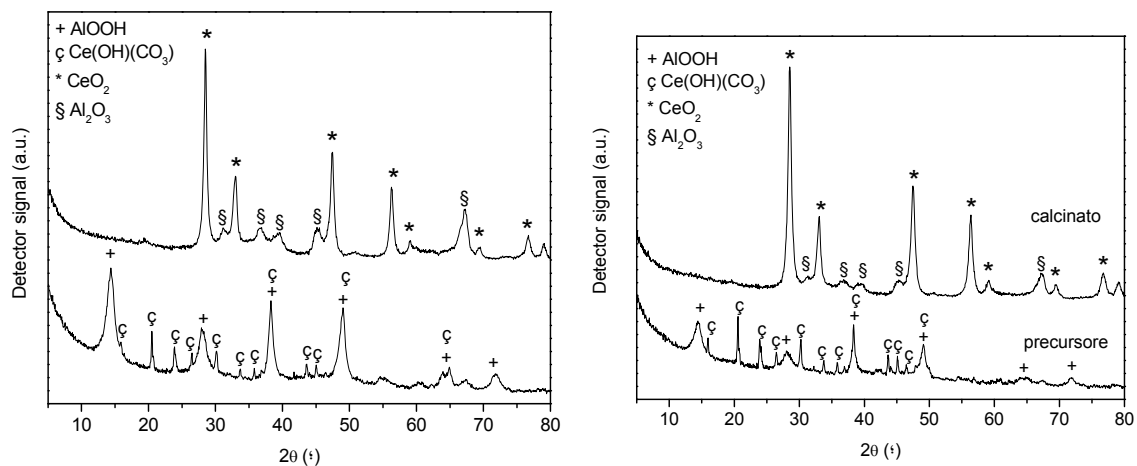


Fig. 3. 8 - Diffratogrammi di CeAl10MW(sx) e CeAl20MW(dx) non calcinati e dopo calcinazione

Nel diffratogramma del campione CeMW non calcinato (Fig. 3.9), si possono osservare i riflessi caratteristici dell'idrossido carbonato di cerio, a differenza della formazione del carbonato di cerio durante la coprecipitazione, fatto probabilmente legato alla minore quantità di carbonati generati con il metodo dell'urea. Mentre i picchi intensi e stretti nel diffratogramma di CeMW calcinato sono rappresentativi di un campione di ceria ad alta cristallinità.

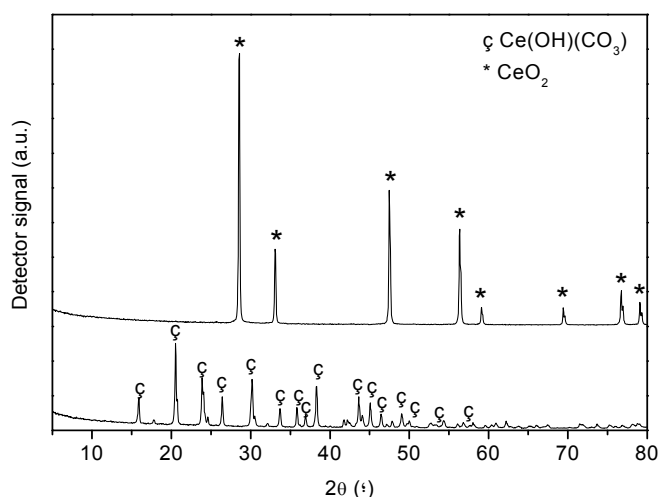


Fig. 3.9 - Diffratogrammi di CeMW non calcinato e dopo calcinazione a 900°C

Si è misurato il pH dello slurry ottenuto durante le sintesi con urea per trattamento idrotermale allo scaricamento dell'autoclave. I valori sono raccolti in Tab. 3.1. Si può notare come siano abbastanza simili, questo fa ritenere che la decomposizione dell'urea e il consumo di NH_4^+ siano simili per tutti i campioni. I valori sono inferiori al pH utilizzato durante la coprecipitazione (9.0). L'analisi delle acque madri dopo filtrazione tramite XRF ha comunque confermato la completa precipitazione di Rh^{3+} , Ce^{3+} e Al^{3+} .

Campione	pH
RhCeAl20MW_C9	7,64
RhCeAl10MW_C9	7,70
CeAl20MW_C9	7,20
CeAl10MW_C9	7,56
CeMW_C9	7,53

Tab. 3.1 - pH della soluzione misurati allo scaricamento dell'autoclave dopo sintesi con urea per trattamento idrotermale

Campione di riferimento

Il diffratogramma del precursore del catalizzatore RhMgAlCP_C9, Fig. 3.10, mostra i riflessi tipici di un idrotalcite contenente magnesio e alluminio. Nel campione calcinato sono state identificate le due fasi MgO e MgAl_2O_4 , il campione non mostra riflessi attribuibili al rodio a causa della bassa percentuale presente. Tuttavia, lavori precedenti hanno indicato che il rodio si può trovare sia nella fase tipo MgO che nella fase tipo MgAl_2O_4 .

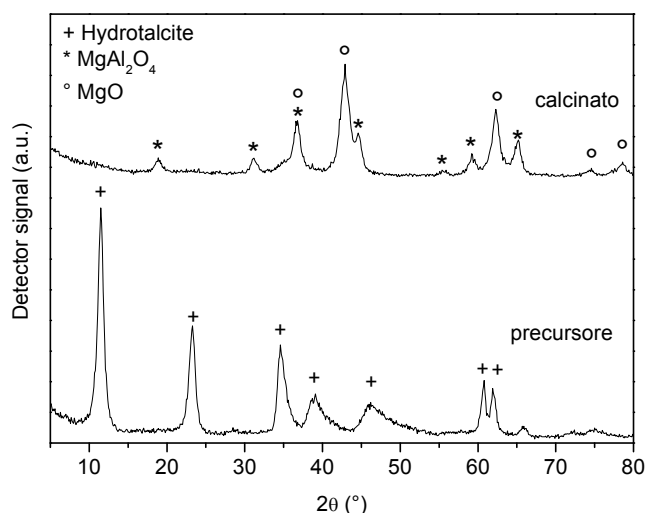


Fig. 3. 10 -Diffrattogrammi di RhMgAlCP non calcinato e dopo calcinazione a 900°C

3.2 Analisi della porosità

3.2.1 Campioni preparati per coprecipitazione

I dati di area superficiale specifica ottenuti tramite il metodo BET (S_{BET}) e i volumi dei pori (V_p) per i campioni preparati per coprecipitazione sono riassunti nella tabella 3.2. È possibile osservare come tutti i campioni, ad eccezione della CeO_2 , abbiano un'elevata area superficiale attorno ai $120 \text{ m}^2/\text{g}$ considerando le alte temperatura di calcinazione..

	$S_{BET} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
RhCeAl20CP_C9	124,8	0,36
RhCeAl10CP_C9	118,1	0,32
CeAl20CP_C9	117,1	0,35
CeCP_C9	12,2	0,06
AlCP_C9	124,6	0,36

Tab. 3. 2 - Aree superficiali specifiche (S_{BET}) e volume dei pori (V_p) dei campioni ottenuti per coprecipitazione e precipitazione

Il catalizzatore con il 10% di Ce (RhCeAl10CP_C9) possiede un area superficiale leggermente inferiore a quella del catalizzatore con il 20% (RhCeAl20CP_C9). Le differenze si possono mettere in relazione con piccole variazioni nel metodo di sintesi.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di N_2 dei catalizzatori riportate nella Fig. 3.11 (sx), sono di tipo IV, in accordo con la classificazione IUPAC, attribuite a campioni mesoporosi. Nella fase di desorbimento mostrano isteresi, causata dalla condensazione

capillare all'interno del poro. La forma dell'isteresi è dovuta alla particolare tortuosità e forma dei pori. Il metodo BJH è stato utilizzato per stabilire la distribuzione delle dimensioni dei pori. Dai grafici rappresentati in Fig. 3.11 (dx), si osserva che entrambi i campioni mostrano una distribuzione monomodale dei pori che ha un massimo attorno ai 90Å.

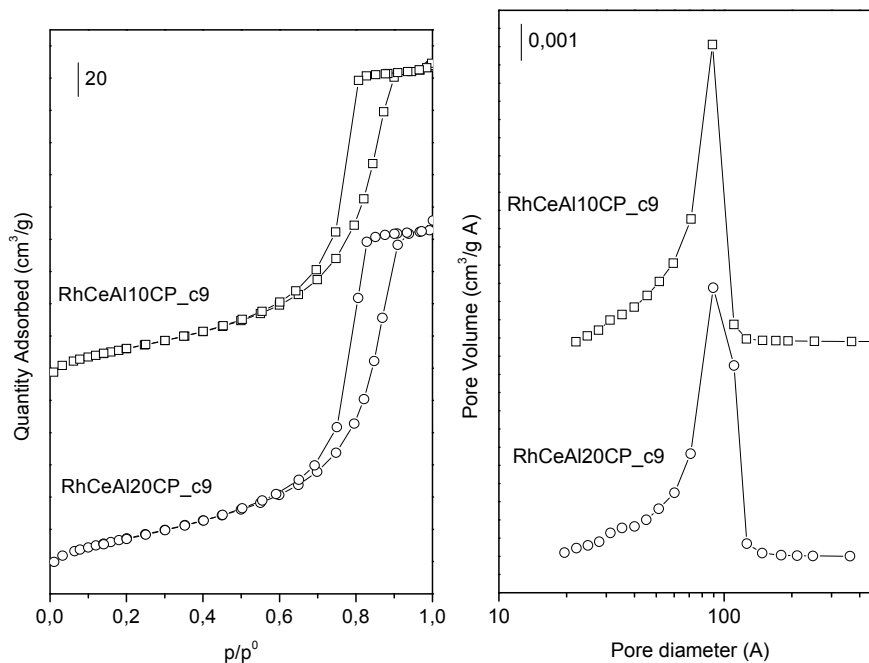


Fig. 3.11 - Isotherme di adsorbimento e deadsorbimento N₂ (sx) e distribuzione della dimensione dei pori(dx) nei catalizzatori RhCeAl10CP_C9 RhCeAl20CP_C9

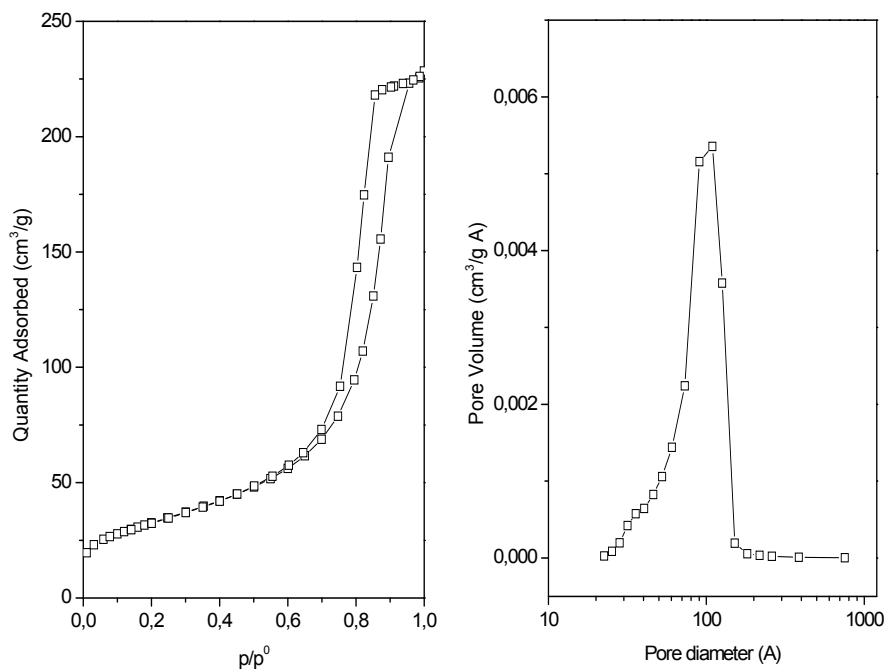


Fig. 3.12 - Isotherma di adsorbimento e deadsorbimento di N₂ (sx) e distribuzione del diametro dei pori(dx) nel supporto il campione CeAl20CP_C9

Il supporto CeAl20CP_C9 la cui isoterma è rappresentata in Fig. 3.12(sx) mostra un'isoterma tipo IV paragonabile al catalizzatore con lo stesso quantitativo di Ce. Ma possiede un'area superficiale leggermente inferiore 117,1 m²/g rispetto ai 124,8 m²/g del catalizzatore (RhCeAl20CP_C9). La piccola differenza (6%) si possono mettere in relazione a piccole variazioni durante la preparazione dei coprecipitati. La distribuzione del diametro dei pori, in Fig. 3.12(dx), è molto simile con la maggior parte dei pori con un diametro di 100Å.

I valori di S_{BET} e di volume dei pori, la forma dell'isoterma (Fig. 3.13 sx) e la distribuzione dei pori (Fig. 3.13 dx) per il campione contenente soltanto allumina sono paragonabili a quelli ottenuti per i campioni contenenti ceria. Perciò possiamo ritenere che le proprietà morfologiche dei catalizzatori descritti in precedenza (tipo dei pori e dimensioni) sono principalmente attribuibili all'allumina utilizzata come supporto.

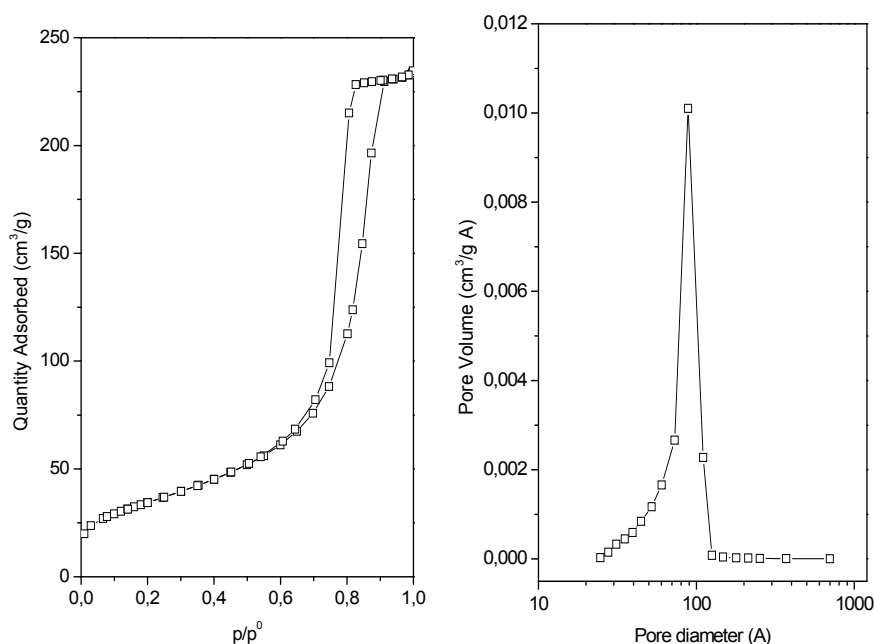


Fig. 3.13 - Isotherme di adsorbimento e desorbimento di N₂ (sx) e distribuzione del diametro dei pori (dx) il campione AlCP_C9

Per confronto l'isoterma del campione CeCP_C9 contenente solo CeO₂ è riportata nella Fig. 3.14(sx) ed è caratteristica di un solido macroporoso o non poroso (isoterma di tipo II). Infatti il campione ha una bassa area superficiale 12,2 m²/g, rappresentativa dell'alta cristallinità e dovuta alla sinterizzazione ottenuta dopo calcinazione. Anche il grafico della distribuzione dei pori, rappresentato in Fig. 3.14(dx), conferma l'assenza di porosità del campione e che le caratteristiche di porosità dei catalizzatori sono date da Al₂O₃.

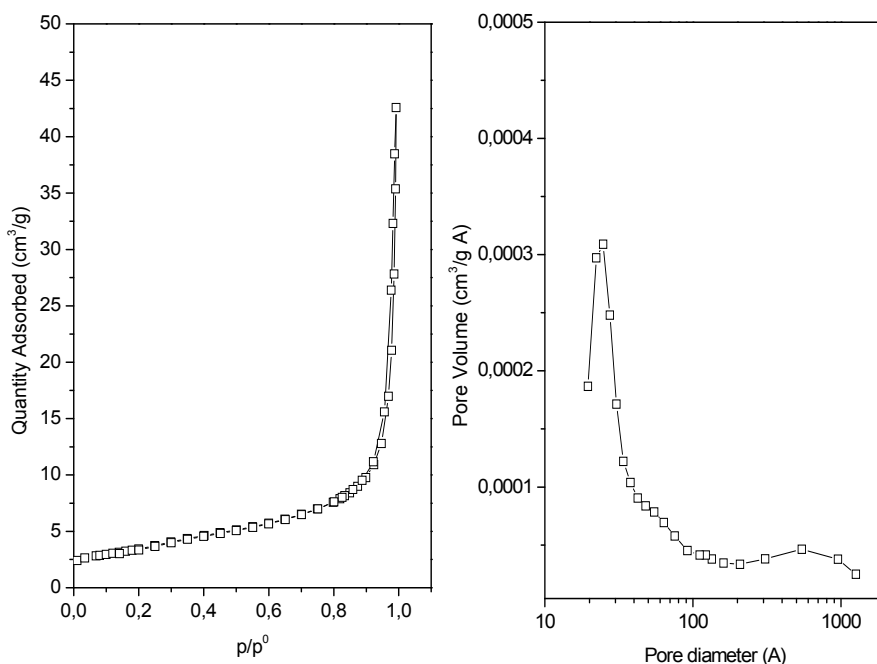


Fig. 3.14 – Isotherme di adsorbimento e deadsorbimento di N₂ (sx) e distribuzione del diametro dei pori (dx) CeCP_C9

3.3.2 Campioni preparati con urea per trattamento microonde-idrotermale

In Tab. 3.3, sono raccolti i dati relativi alle aree superficiali e di volumi dei pori dei campioni preparati con il metodo dell'urea. Le aree superficiali inferiori a quelle dei campioni preparati per coprecipitazione sono dovute alla maggiore cristallinità di questi campioni.

	S BET (m ² *g ⁻¹)	Vp (cm ³ *g ⁻¹)
RhCeAl20MW_C9	71,3	0,42
RhCeAl10MW_C9	68,9	0,37
CeAl20MW_C9	77,9	0,47
CeAl10MW_C9	77,5	0,52
CeMW_C9	3,3	0,02

Tab. 3.3 - Aree superficiali e volume dei pori dei campioni ottenuti con il metodo dell'urea
 I catalizzatori RhCeAl20MW_C9 e RhCeAl10MW_C9, mostrano un isoterma di tipo II (Fig. 3.15 sx) relativa a solidi macroporosi o non porosi. L'assenza di porosità è confermata dalla distribuzione dei pori Fig. 3.15 dx. Si osserva una piccola isteresi dovuta all'aggregazione dei cristalli e di piccole dimensioni che formano delle cavità, la forma dell'isteresi, la quale si può classificare come di tipo H3, indica che questi pori sono slit-shaped (a forma di fessura).

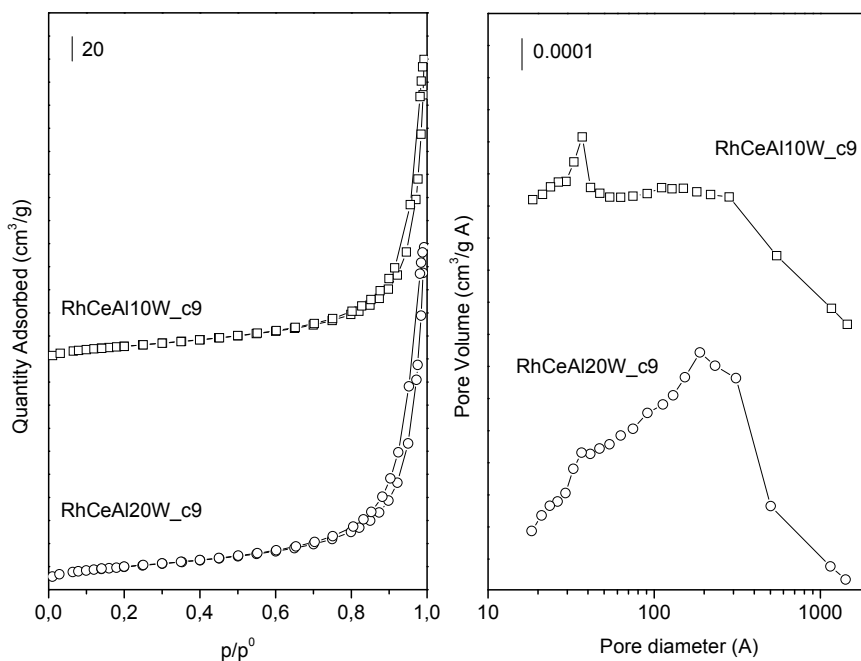


Fig. 3.15- Isotherme di adsorbimento e deadsorbimento di N₂ (sx) e distribuzione del diametro dei pori nei catalizzatori RhCeAl10MW_C9 e RhCeAl20MW_C9

Le proprietà morfologiche dei campioni senza rodio sono state studiate, CeAl20MW_C9, e CeAl10MW_C9, Fig. 3.16(sx e dx). Entrambi i campioni mostrano valori di S_{BET}, V_p, isoterme e distribuzione dei pori simili a quelle dei rispettivi catalizzatori, indicando l'alta riproducibilità d metodo di sintesi.

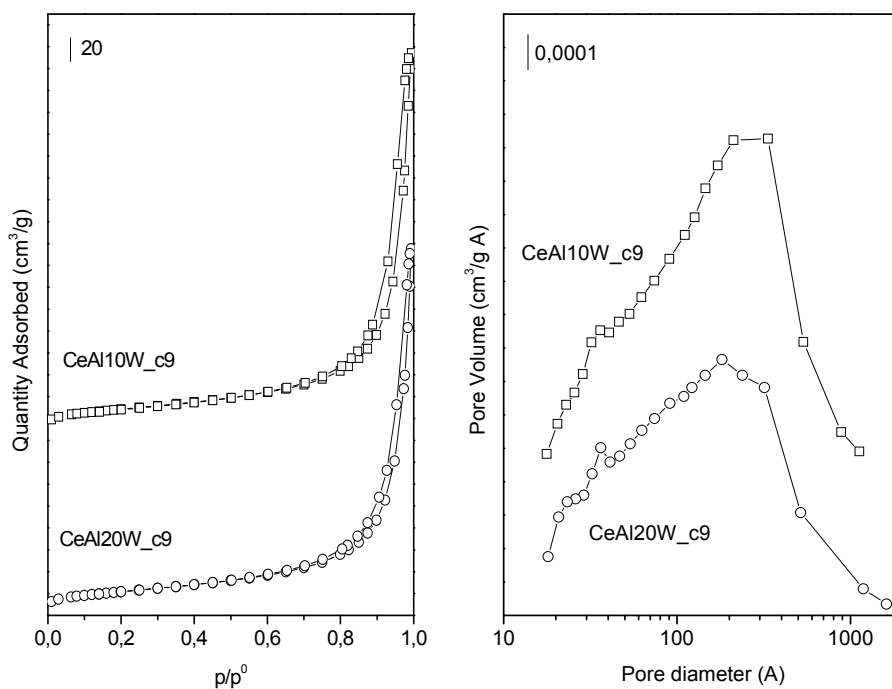


Fig. 3.16 - Isotherme di adsorbimento e deadsorbimento di N₂ (sx) e distribuzioni dei pori (dx) per i campioni CeAl20MW_C9 e CeAl10MW

La ceria preparata per sintesi con urea per trattamento idrotermale(CeMW_C9), possiede una bassissima area superficiale ($3,3 \text{ m}^2/\text{g}$) e un basso volume dei pori di $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$. Questi dati confermano un'elevata sinterizzazione del materiale durante il trattamento termico a 900°C . L'isoterma, è di tipo II, in Fig. 3.17 sx. La distribuzione dei pori Fig. 3.17(dx), è rappresentativa di un campione in cui è assente porosità.

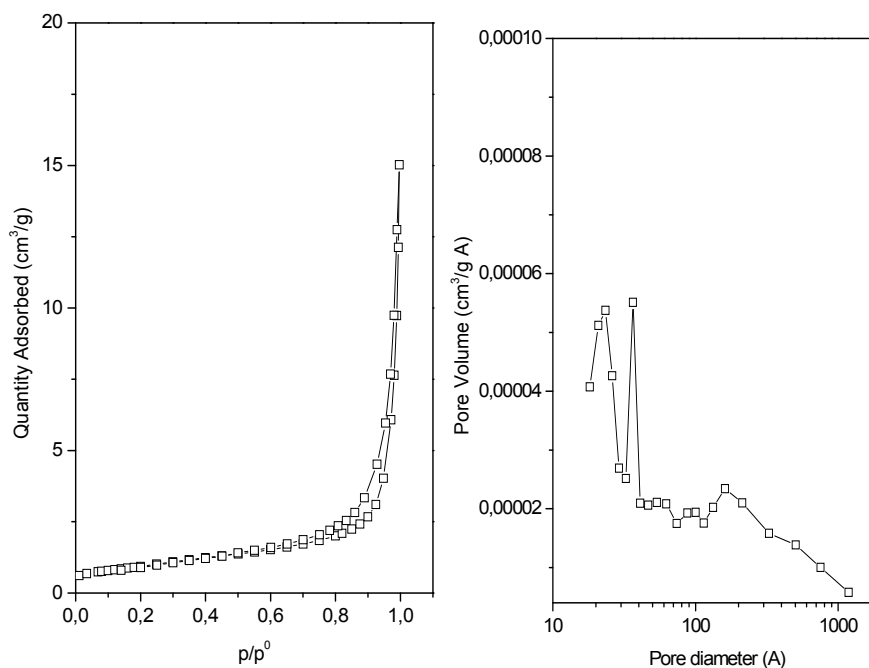


Fig. 3.17 - Isotherme di adsorbimento e deadsorbimento di N_2 (sx) e distribuzione del voume dei pori (dx) di CeMW_C9

3.2.3 Campione di riferimento

Il catalizzatore RhMgAlCP_C9, la cui area superficiale specifica S_{BET} è di $126,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ed un V_p di $0,63 \text{ cm}^3/\text{g}$, mostra caratteristiche diverse rispetto ai campioni con cerio. L'isoterma si può classificare di tipo II (Fig. 3.18sx), caratteristica di un solido macroporoso. La presenza di isteresi è dovuta alla formazione di pori interparticellari. Le cavità formatesi hanno un volume molto piccolo come è possibile osservare in Fig. 3.18(dx).

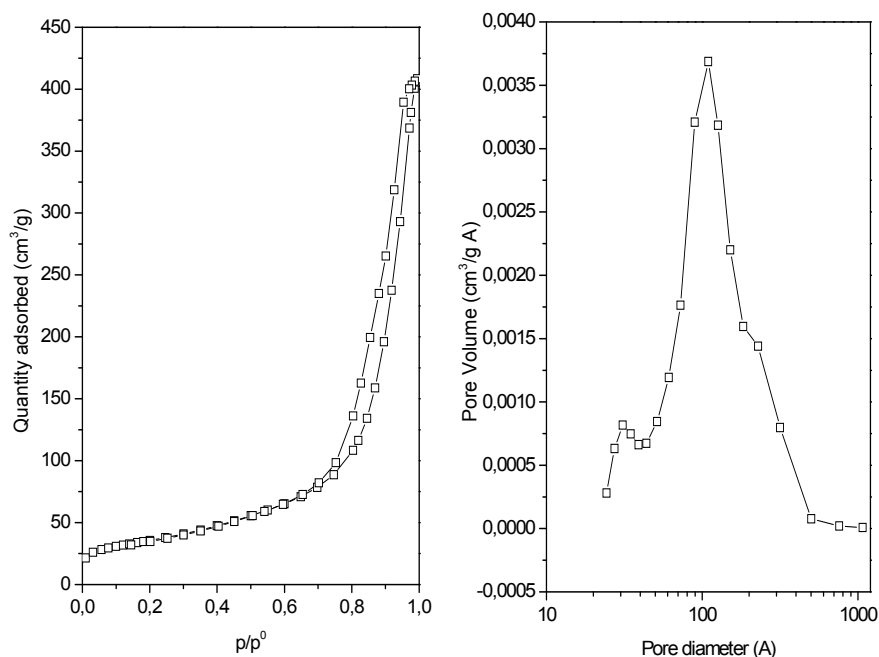


Fig. 3.18 - Isotherme di adsorbimento e deadsorbimento di N₂ (sx) e distribuzione del diametro dei pori(dx) nel catalizzatore RhMgAlCP_C9

3.3 Analisi di riduzione e ossidazione in programmata di temperatura

3.3.1 Campioni preparati per coprecipitazione

L'analisi di riduzione in programmata di temperatura dei catalizzatori RhCeAl20CP_c9 e RhCeAl10CP_c9 (Fig 3.19(a) e 3.19(b)) mostra dei profili di riduzioni complessi con diversi picchi i quali possono essere attribuiti sia alla riduzione del Rh³⁺ a Rh⁰ che del Ce⁴⁺ a Ce³⁺ superficiale e in bulk. L'analisi del campione contenente soltanto CeO₂ e di quello senza rodio hanno permesso una migliore interpretazione dei picchi. Per una maggiore comprensione di questi effetti la descrizione dei supporti viene esposta prima di quella dei catalizzatori.

Nel primo ciclo di riduzione del campione di sola ceria, ottenuta per coprecipitazione CeCP_C9 (Fig. 3.19(d)), si può osservare un solo picco di riduzione ad alta temperatura attribuito alla riduzione di Ce⁴⁺ a Ce³⁺ presente nel bulk con formazione dei ossidi CeO_{2-x} non stechiometrici. Dovuto alla bassa area superficiale del campione non si osserva il picco corrispondente alla riduzione del cerio superficiale. Dal grafico TPO, in Fig. 3.20(d), è visibile che l'ossidazione è completata ad alta temperatura (750°C). Il grafico del TPR dopo il ciclo di ossidazione è quasi perfettamente sovrapponibile all'analisi precedente per quanto

riguarda il consumo d'idrogeno ad alta temperatura. Si osserva soltanto una piccola differenza a più basse temperature: una lieve spalla a circa 450°C, la quale potrebbe essere attribuita alla riduzione di specie di ceria nella superficie delle particelle

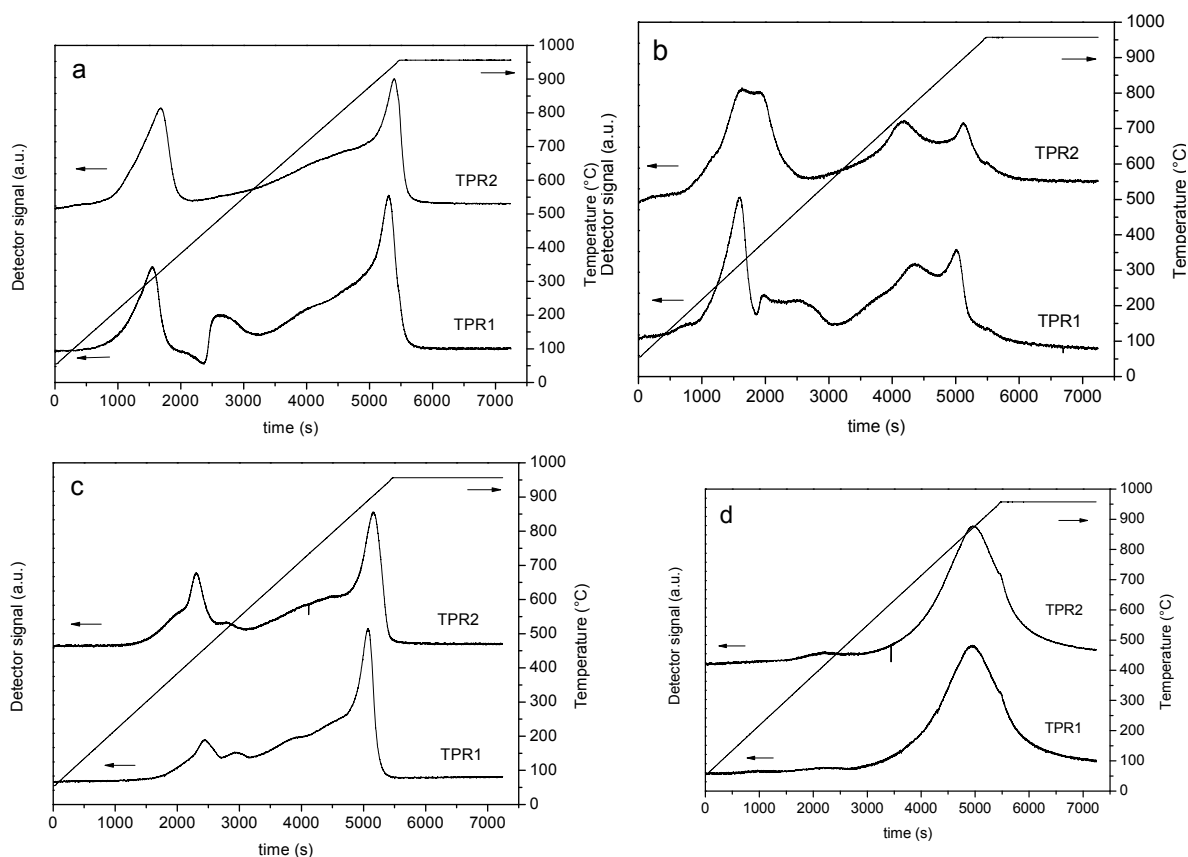


Fig. 3. 119 - Grafici delle analisi di riduzione in programmata di temperatura per i campioni RhCeAl20CP_C9 (a), RhCeAl10CP_C9 (b), CeAl20CP_C9 (c) e CeCP_C9 (d)

L'effetto di dispersione della ceria sull'allumina nel campione CeAl20CP_C9, è osservabile nel profilo di TPR (Fig 3.19(c)). In questo caso si può osservare la riduzione della CeO₂ superficiale a circa a 450°C mentre il bulk viene ridotto lentamente all'aumentare della temperatura. Il picco osservabile a 900°C si attribuisce alla riduzione di Ce⁴⁺ a Ce³⁺ con formazione di CeAlO₃. Nell'ossidazione in programmata di temperatura, rappresentata in Fig. 3.20(c), si può osservare come l'ossidazione avvenga a più basse temperature rispetto al campione contenente solo CeO₂: questo è dovuto all'alta dispersione della ceria sull'allumina. Nella seconda analisi TPR è visibile un aumento di intensità del primo picco di riduzione, suggerendo un riarrangiamento delle fasi presenti nel campione.¹³⁴

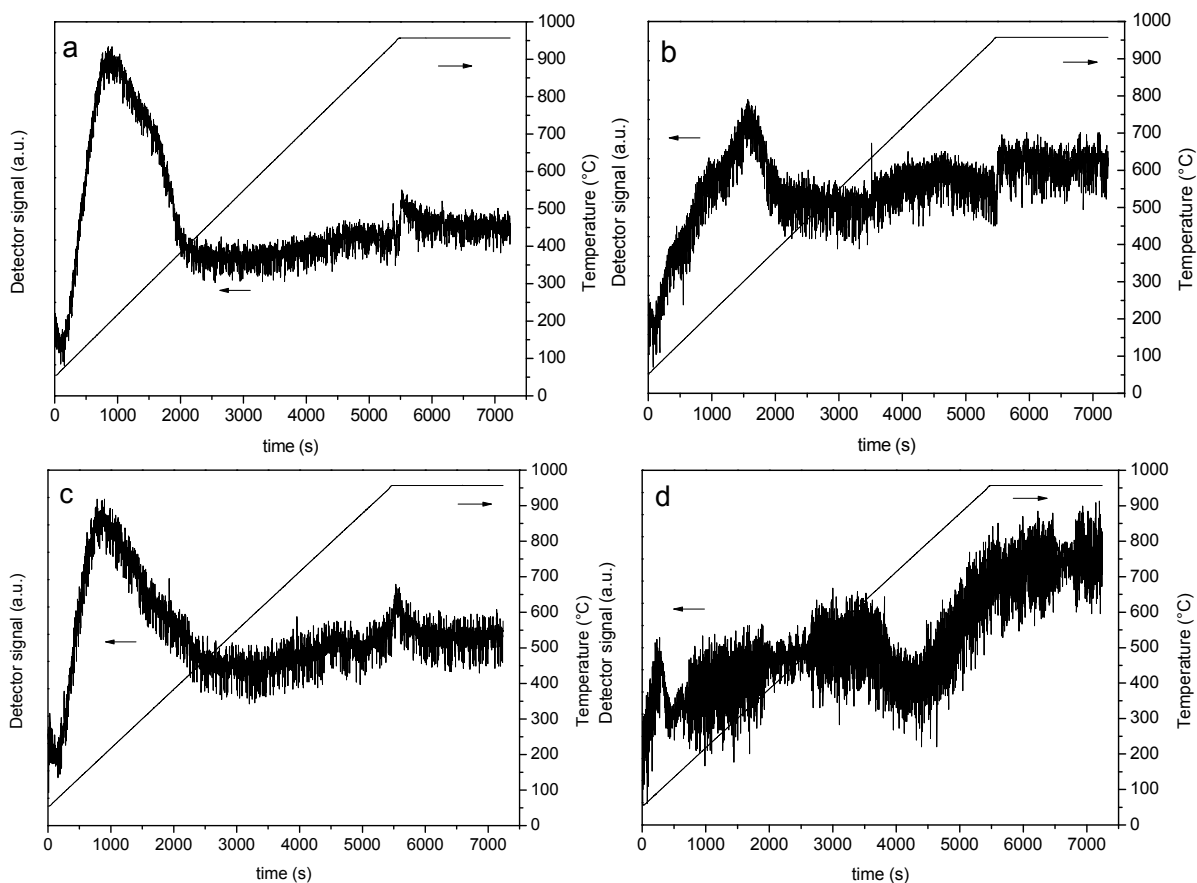


Fig. 3.20 - Grafici delle analisi d'ossidazione in programmata di temperatura per i campioni RhCeAl20CP_C9 (a), RhCeAl10CP_C9 (b), CeAl20CP_C9 (c) e CeCP_C9 (d)

L'introduzione del rodio altera la riduzione del cerio per entrambi i catalizzatori. Nel catalizzatore RhCeAl20CP_C9, i cui TPR sono raccolti in Fig. 3.19(a), si osserva un picco di riduzione a 350°C, seguito da un picco negativo e si osserva successivamente l'aumento di consumo di idrogeno dovuto alla ceria superficiale nel picco a 450°C. Il primo picco è correlato sia col consumo di H₂ dovuto alla riduzione del rodio che della ceria superficiale. Le temperature inferiori di riduzione della ceria in superficie, rispetto al campione CeAl20CP_C9 sono dovute alla formazione prima di Rh⁰ che attiva l'idrogeno e grazie ad un effetto di spill-over promuove il fenomeno di riduzione della ceria. Il picco negativo è probabilmente dovuto alla decomposizione di carbonati adsorbiti non rimossi durante il pretrattamento. Mentre il picco a circa 450 °C può essere dovuto sia alla riduzione di specie di rodio molto stabilizzate che con la riduzione di ceria superficiale. L'inclusione di rodio non modifica significativamente la riduzione delle specie di ceria in bulk e di quelle che formano il cerio alluminato. Dall'analisi TPO (Fig. 3.20(a)) possiamo avere la conferma di quanto affermato per il campione CeAl20CP_C9, ovvero che l'elevata dispersione della ceria comporta che l'ossidazione avvenga per la maggior parte a basse temperature;

contemporaneamente avviene anche quella del rodio. Il secondo TPR dopo l'ossidazione mostra leggere differenze rispetto al primo TPR: il massimo del primo picco si sposta verso alte temperature, non si osserva il picco a circa 450 °C e sembrerebbe che la quantità di CeAlO₃ diminuisca. Tutti questi fattori fanno ritenere che durante il ciclo di ossidazione si modifichi la struttura della ceria.

Al diminuire della quantità di cerio nel campione RhCeAl10CP_C9 si modifica anche la riducibilità del campione. Si può vedere nel primo TPR del catalizzatore, in Fig. 3.19(b), che la riduzione è divisa in 4 fasi, le prime due riduzioni a circa 300 °C e lungo l'intervallo tra 350°C e 450°C sono dovute alla riduzione di ossido di rodio e ceria superficiale. La fase successiva è la riduzione del bulk della ceria con un massimo a 750°C ed è osservabile un picco a 900°C dovuto alla formazione del CeAlO₃. Si osserva come l'intensità dei picchi ad alta temperatura è minore rispetto ai picchi a bassa temperatura indicando una maggiore dispersione della ceria. Nel grafico TPO rappresentato in Fig. 3.20(b), si può vedere un picco di ossidazione a circa 200°C, di intensità molto inferiore rispetto a quella del catalizzatore precedente, dovuto alla inferiore percentuale di Ce. Nel TPR di ritorno si osserva come il picco della riduzione a bassa temperatura sia come sdoppiato rispetto all'analisi precedente mentre non si osservano i picchi fra 350-450 °C. La riduzione del bulk della ceria è spostata verso più basse temperature (attorno ai 700°C), e la riduzione a CeAlO₃ avviene sempre a circa 900°C. Anche per questo catalizzatore le modifiche fra i TPR prima e dopo l'ossidazione fanno ritenere che avvengano alterazioni della ceria durante l'analisi.

3.3.2 Campioni preparati con urea con trattamento microonde-idrotermale

I profili di riduzione del campione CeMW_C9, preparato per sintesi con urea, sono riportati in Fig. 3.21(sx). Come per il campione preparato per coprecipitazione si può notare un solo picco ad alta temperatura dovuto alla riduzione del bulk della ceria, questo è legato alla bassissima area superficiale del campione (3,3 m²/g). Nel grafico del TPO rappresentato in Fig. 3.21(dx), si osserva un picco di consumo di ossigeno a 100°C, indicando che l'ossido di cerio non stechiometrico formato durante la riduzione è facilmente ossidabile. L'andamento della seconda analisi TPR è paragonabile a quello della prima.

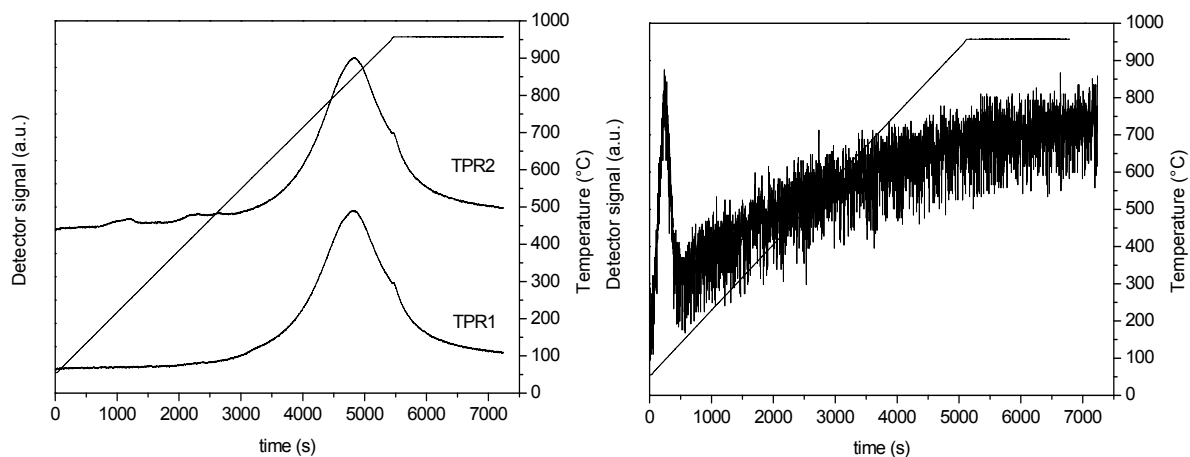


Fig. 3.21 - Grafici delle analisi di riduzione(sx) e ossidazione(dx) in programmata di temperatura di CeMW_C9(TPR)

Nel primo TPR del campione senza rodio CeAl20MW_C9, rappresentato in Fig. 3.22(c), si può notare l'assenza del picco a basse temperature del consumo di idrogeno della ceria superficiale, questo può essere dovuto all'alta cristallinità del campione. Mentre si possono osservare la riduzione del bulk di CeO_2 e la formazione di CeAlO_3 . L'analisi TPO, in Fig. 3.23(c), mostra 2 picchi attribuibili all'ossidazione del CeO_{2-x} e del CeAlO_3 . Nel secondo TPR si osserva del consumo il idrogeno a circa 550°C dovuto alla riduzione della ceria superficiale. Il picco della riduzione della ceria con formazione di CeAlO_3 si è sdoppiato, come se durante l'ossidazione fosse segregata della ceria dalla struttura dell'allumina non formando più CeAlO_3 .

Il supporto contenente il 10% di Ce, nella prima analisi TPR (Fig. 3.22(d)) non presenta consumo di idrogeno per la riduzione della ceria superficiale, come il campione precedente, mentre sono osservabili la riduzione di CeO_2 in bulk e la riduzione della CeO_2 con formazione di CeAlO_3 . In Fig. 3.23(d), il grafico relativo all'analisi TPO, mostra i due picchi di ossidazione come il campione precedente, il picco a temperature superiori ha un intensità inferiore, fattore dovuto probabilmente al minor contenuto di Ce.

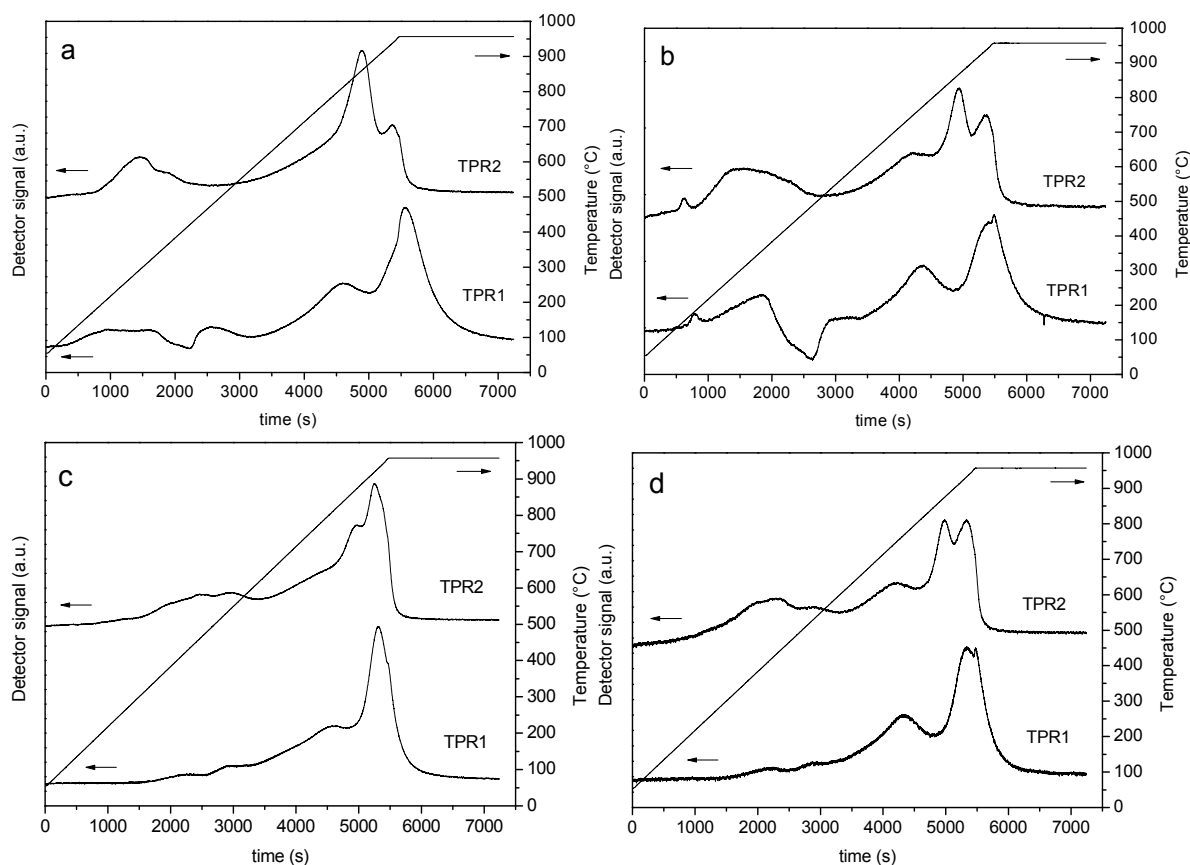


Fig. 3.22 - Grafici delle analisi di riduzione in programmata di temperatura per i campioni RhCeAl20MW_C9 (a), RhCeAl10MW_C9 (b), CeAl20MW_C9 (c) e CeAl10MW_C9 (d)

Nella seconda analisi TPR, si può osservare anche in questo campione l'aumento del consumo di idrogeno a bassa temperatura, e uno sdoppiamento del picco ad alta temperatura. In entrambi i TPR di questo campione i picchi di riduzione ad alta temperatura hanno intensità inferiori rispetto a quelli del campione contenente il 20% di Ce.

Per il catalizzatore RhCeAl20MW_C9, i cui TPR sono rappresentati in Fig. 3.22(a) si può notare un consumo di idrogeno a basse temperature tra i 200°C e i 300°C, dovuto alla riduzione di Rh_2O_3 e forse a ceria superficiale. Poi si osserva un minimo a 400°C probabilmente dovuto alla decomposizione di carbonati rimasti adsorbiti. Con un successivo aumento del consumo di idrogeno dovuto alla riduzione della CeO_2 superficiale a 500°C. Si osserva che in questo catalizzatore l'effetto dell'aggiunta di rodio non modifica molto la riducibilità della ceria. La riduzione del bulk della ceria ha un massimo a 800°C e la formazione del cerio alluminato è visibile a 950°C. L'analisi TPO (Fig. 3.23(a)) mostra 2 picchi come per i campioni precedenti. Nel secondo TPR sono visibili a bassa temperatura la riduzione di Rh_2O_3 con la contemporanea riduzione della CeO_2 superficiale. Si osserva una modifica importante nella forma della curva TPR ad alta temperatura: una diminuzione del

picco dovuto alla formazione di CeAlO_3 a circa 900°C e picco a circa 850°C probabilmente dovuto alla segregazione della CeO_2 .

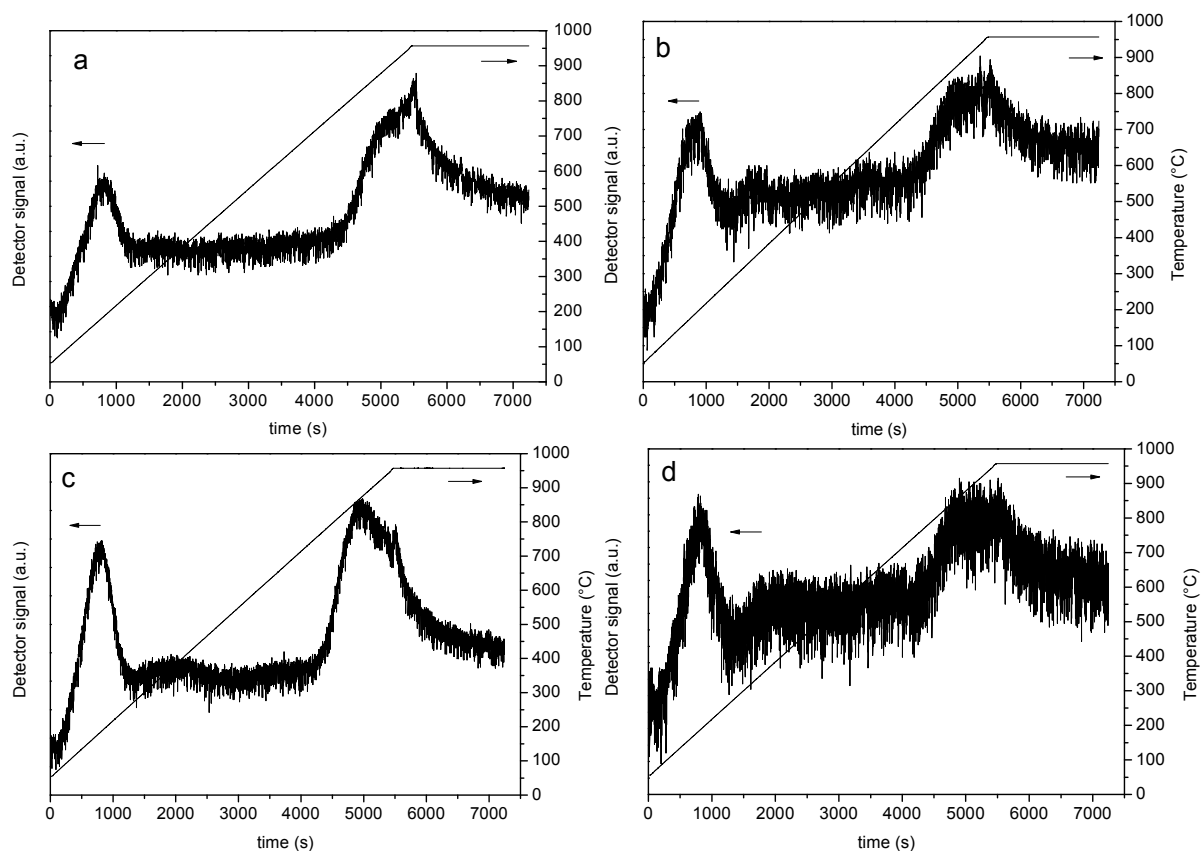


Fig. 3.23 - Grafici delle analisi d'ossidazione in programmata di temperatura per i campioni RhCeAl20MW_C9 (a), RhCeAl10MW_C9 (b), CeAl20MW_C9 (c) e CeAl10MW_C9 (d)

Il catalizzatore RhCeAl10MW_C9 (Fig. 3.22(b)) mostra un piccolo picco a 150°C e un successivo aumento del consumo di H_2 dovuti alla riduzione di Rh_2O_3 e della ceria superficiale. Questo effetto è però sovrapposto alla degradazione dei carbonati che genera un picco negativo a causa delle specie rilasciate che alterano la risposta al TCD. Successivamente si possono osservare i picchi della riduzione del bulk della ceria e della formazione di CeAlO_3 , a 750°C e 925°C . Nel grafico dell'analisi TPO, in Fig. 3.23(b), il campione mostra due picchi di consumo di ossigeno attribuibili all'ossidazione del rodio, della ceria e del cerio alluminato. Il secondo TPR mostra come il picco di consumo di idrogeno per la riduzione della ceria superficiale si sia avvicinato al picco di riduzione del rodio, questo è dovuto allo spill-over di H_2 che attiva la riduzione della ceria. Come per il campione precedente si osserva un nuovo picco a circa 850°C e una diminuzione della formazione di cerio alluminato a 925°C .

3.4 Caratterizzazione SEM con analisi EDS

In Fig. 3.24 è riportata a modo di esempio una foto SEM di un campione preparato per coprecipitazione (RhCeAl20CP_C9). Si osserva come il solido sia formato da un aggregato di particelle di forma non ben definita e determinabile in queste condizioni di analisi. Non si osservano delle differenze nella morfologia del catalizzatore con un minore quantitativo di cerio.

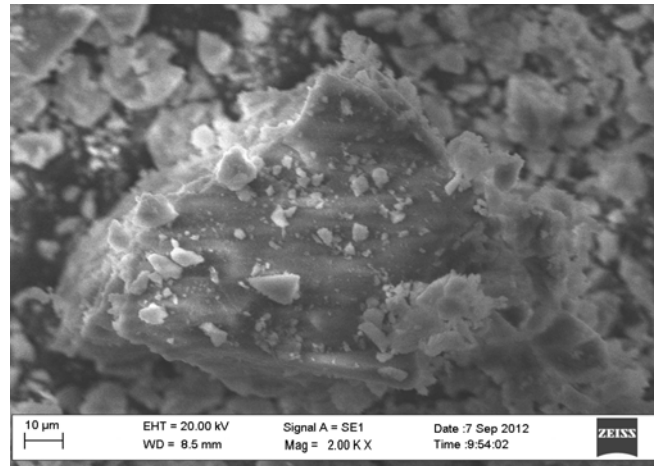


Fig. 3.24 – Immagine SEM del campione RhCeAl20CP_C9

I campioni ottenuti per sintesi con urea con trattamento idrotermale hanno una morfologia diversa. In Fig. 3.25 è riportata una immagine SEM del campione RhCeAl10MW_C9 come esempio. Si osservano aggregati di particelle aghiformi delle dimensioni di circa 1 μm.

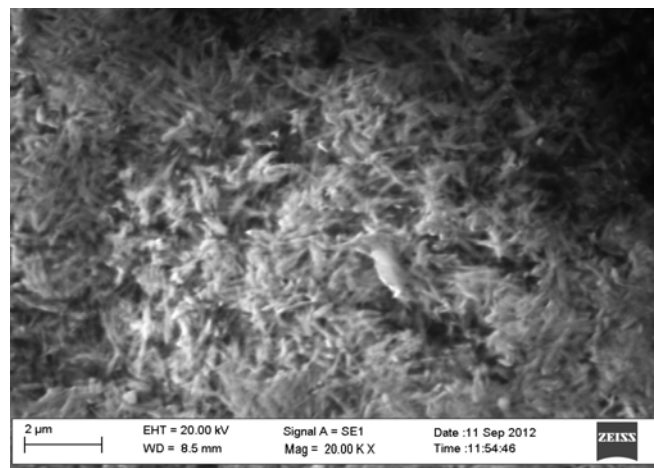


Fig. 3.25 - Immagine SEM del campione RhCeAl10MW_C9

Tramite l'analisi EDS si ottiene una valutazione semi-quantitativa della composizione del materiale in diversi punti del campione. Per i catalizzatori contenenti il 20% di cerio sia per il catalizzatore coprecipitato sia per il catalizzatore preparato con il metodo dell'urea, si determinano rapporti atomici Al/Ce molto vicini a quello teorico in diversi punti del campione fresco, confermando il completamento della precipitazione e l'omogeneità dei campioni. Per i catalizzatori con il 10% di Ce i rapporti Al/Ce delle composizioni sono più disomogenei sia al variare del metodo di sintesi che tra campioni calcinati e non.

3.5 Prove Catalitiche

3.5.1 Catalizzatore di riferimento

Il catalizzatore utilizzato come riferimento è un sistema Rh-MgO-MgAl₂O₄ ottenuto da un composto tipo idrotalcite con composizione in rapporto atomico Rh/Mg/Al = 0,1/68/31,9. Questi tipi di catalizzatori sono stati largamente studiati per la reazione di CPO di metano.¹⁷⁴¹⁷⁵ Gli andamenti in conversione di CH₄, selettività in CO e in H₂ sono riportati in Fig 3.26.

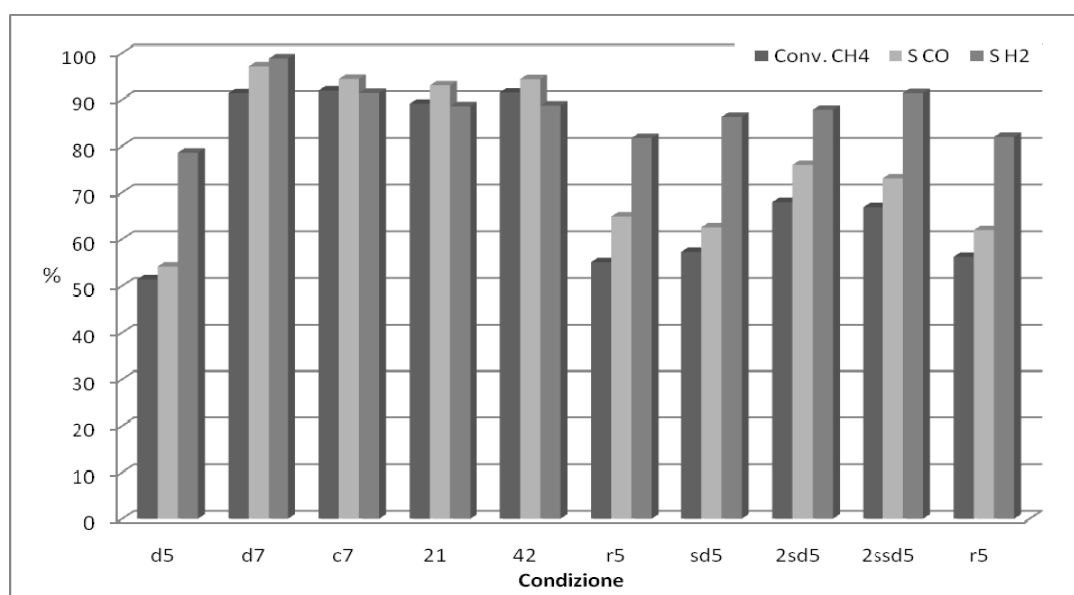


Fig. 3.26 -Attività catalitica di RhMgAlCP_C9 per in funzione delle condizioni di reazione. Il campione si mostra attivo nella prova iniziale (d5), cioè a temperatura del forno di 500°C e alimentando una miscela gassosa con composizione CH₄/O₂/He = 2/1/20 v/v. Si ottiene una conversione di CH₄ del 51% con selettività in CO del 54% e in H₂ del 79%. La selettività in H₂ così elevata è attribuita al contributo della reazione di water gas shift.

La temperatura è stata aumentata a 750°C, nella prova con miscela di gas diluita (d7) il catalizzatore mostra una conversione di CH₄ superiore al 90% e valori di selettività prossimi al 97% per CO e al 98% per H₂. Si è osservata una variazione della temperatura lungo il letto catalitico. La temperatura misurata all'ingresso del letto è di 787°C mentre che in uscita è di 743°C (Tab. 3.4). La temperatura in uscita, inferiore alla temperatura del forno, è dovuta alle reazioni endotermiche che avvengono nella parte finale del letto catalitico come lo steam reforming del CH₄. Invece l'innalzamento della temperatura all'inizio del letto è una conseguenza delle reazioni di esotermiche di ossidazione (parziale o totale).

Condizione	d5	d7	c7	21	42	d7	r5	sd5	2sd5	2ssd5	2r5
T _{Max} (°C)	608	787	847	845	895	x	597	589	634	618	589
T _{out} (°C)	507	743	747	748	765	x	503	511	523	524	504

Tab. 3.4 - Temperature massime (T_{Max}) e temperature in uscita (T_{out}) dal letto catalitico di RhMgAlCP_C9 in funzione delle condizioni di reazione

Nella prova con la miscela gassosa concentrata, CH₄/O₂/He = 2/1/4 v/v (prova c7), mantenendo costante il valore di GHSV (55,600 h⁻¹), la conversione di CH₄ rimane pressoché costante (92%). Invece si osserva un leggero calo dei valori di selettività, 94% per il CO e 91% per l'H₂. Durante la prova si è misurato un innalzamento della temperatura massima fino a 847°C, mentre la temperatura in uscita ha mostrato soltanto delle piccole variazioni.

Nel passaggio dalla prova c7 alla prova 21 sono stati modificati sia il valore di GHSV (33,000 h⁻¹) che la concentrazione dei gas (CH₄/O₂/He = 2/1/1 v/v). La conversione di CH₄ è leggermente in calo da 92% per c7 a 89% per 21. L'aumento delle pressioni parziali dei reagenti potrebbe essere la responsabile della diminuzione delle prestazioni catalitiche. Con l'aumento della GHSV (65,000 h⁻¹) nella prova 42, la conversione di CH₄ torna paragonabile alla prova c7. Questo comportamento si può spiegare considerando le variazioni nella temperatura nel letto catalitico: la temperatura massima nella prova 42 è 895°C rispetto agli 845°C della prova 21, perciò l'aumento della temperatura bilancia l'effetto dell'aumento della GHSV in questa prova.

L'aumento della temperatura spiega anche la maggiore selettività in CO che in H₂ ottenuta in tutte le prove concentrate. Le alte temperature promuovono la reazione di water gas shift inversa, infatti i rapporti H₂/CO sono compresi tra 1.90 e 1.95, inferiori al valore caratteristico di questa reazione che è pari a 2.

Nella prova r5, reimpostando le condizioni di reazione iniziali ($T = 500^{\circ}\text{C}$ e $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/20$ v/v), si osserva come il catalizzatore venga attivato durante le prove precedenti. Infatti, i valori di conversione di CH_4 e selettività in H_2 e CO sono aumentati rispetto alla prova iniziale d5, e la temperatura massima misurata è di 597°C , inferiore rispetto ai 608°C della prova d5.

Proseguendo con le prove a bassa temperatura (prova sd5) si può osservare come all'aumentare della diluizione della miscela gassosa ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/40$ v/v) e del valore di GHSV ($103,000 \text{ h}^{-1}$) le prestazioni catalitiche migliorano leggermente. Nel passaggio da sd5 a 2sd5, l'aumento della concentrazione dei reagenti ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 4/2/40$ v/v) a valore costante di GHSV, provoca un aumento nella quantità di calore prodotto dalle reazioni di ossidazione e perciò migliorano ancora le prestazioni catalitiche. Al contrario nella prova 2ssd5, a più elevata GHSV ($206,000 \text{ h}^{-1}$) e diluizione dei reagenti $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 4/2/80$ v/v, è possibile ridurre il contributo del calore sviluppato dalla reazione. La conversione di CH_4 e selettività in CO sono leggermente inferiori alla prova 2sd5 mentre la selettività in H_2 è superiore. Durante l'ultima prova di ritorno, 2r5, si nota che il catalizzatore è ancora più attivato rispetto alla prova r5 con conversione di CH_4 del 56% e selettività in CO del 62% e in H_2 del 81%.

3.5.2 Catalizzatori preparati per coprecipitazione

I valori di conversione di metano, selettività in H_2 e CO ottenuti durante le prove catalitiche col campione con 10 % p/p di cerio preparato per coprecipitazione (RhCeAl10CP_c9) sono riportati nella Figura 3.27.

Durante la prima prova a bassa temperatura e nelle condizioni diluite si ottiene una conversione di CH_4 del 57 %. Con l'aumento della temperatura del forno a 750°C è possibile ottenere la quasi totale conversione del CH_4 in H_2 e CO (selettività in syngas vicine al 100 %), producendo così un gas di sintesi con rapporto H_2/CO di 2. Con la miscela di reazione più concentrata nella prova c7, l'aumento delle pressioni parziali del CH_4 e O_2 provoca, nonostante l'incremento della temperatura (Tab. 3.5), la diminuzione delle prestazioni del catalizzatore, sia conversione che selettività. Infatti, l'ulteriore concentrazione della miscela gassosa (prove 21 e 42) conduce ad una diminuzione della conversione di CH_4 , di circa 85 %, e delle selettività in H_2 e CO . In modo analogo al catalizzatore ottenuto da idrotalcite RhMgAlCP_C9 i rapporti H_2/CO sono compresi tra 1.87 e 1.92 inferiori al valore di 2. Un aspetto da sottolineare è il valore della temperatura in uscita del letto catalitico durante le

prove a 750 °C (Tab. 3.5). Indipendentemente delle condizioni di reazione i valori misurati sono inferiori alla temperatura del forno (750 °C), detto comportamento indica la presenza di una reazione endotermica in questa parte del letto catalitico.

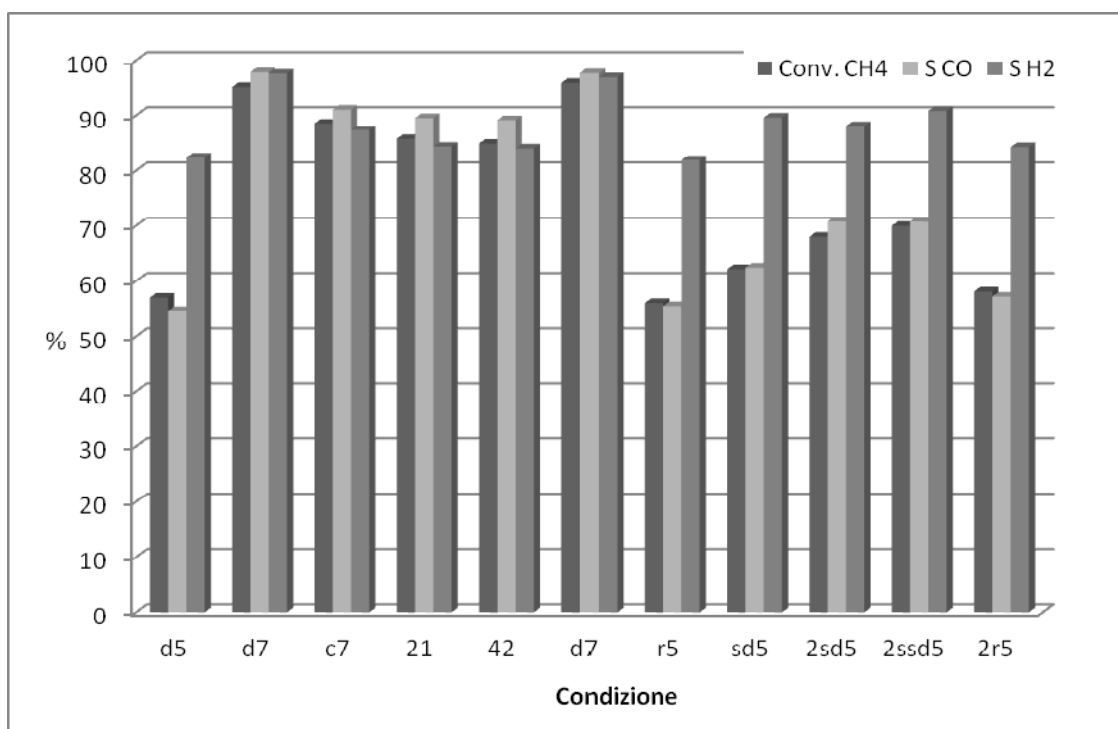


Fig. 3.27 – Attività catalitica di RhCeAl10CP_C9 per in funzione delle condizioni di reazione

Condizione	d5	d7	c7	21	42	d7	r5	sd5	2sd5	2ssd5	2r5
T max (°C)	580	786	862	862	925	783	578	578	625	616	578
T out (°C)	520	739	715	722	732	742	520	523	548	552	520

Tab. 3.5 - Temperature massime (T_{Max}) e temperature in uscita (T_{out}) dal letto catalitico di RhCeAl10CP_C9 in funzione delle condizioni di reazione

Nel ritorno alle condizioni iniziali, prove d5, le proprietà catalitiche rimangono invariate rispetto alla prova effettuata in precedenza. Questi risultati confermano che la riduzione del catalizzatore è stata completa durante il pretrattamento e che il campione è stabile nelle condizioni di lavoro.

A differenza del catalizzatore RhMgAl, sia la conversione che le selettività aumentano progressivamente con le miscele diluite dalla prova sd5 alla prova 2ssd5. Conversioni di CH₄ prossime al 70 % con una selettività in H₂ di circa il 90 % sono state ottenute nella prova 2ssd5, cioè in condizione diluite (CH₄/O₂/He = 4/2/80 v/v) e ad alte valori di GHSV (206,000 ml g⁻¹ h⁻¹). Sono da sottolineare gli alti valori di rapporto H₂/CO ottenuti nelle prove a bassa

temperatura, cioè 2.87, 2.49 e 2.58 per le prove sd5, ssd5, 2ssd5. La presenza di ceria potrebbe promuovere la reazione di water gas shift. Le temperature in uscita al letto catalitico sono sempre più elevate di quelle del catalizzatore RhMgAl. Il contributo del calore sviluppato dalla reazione di water gas shift potrebbe spiegare l'aumento della temperatura in uscita.

Nell'ultima prova di ritorno, 2r5, la conversione di metano rimane invariata anche se si osservano delle piccole differenze nei valori di selettività. Questi dati confermano la stabilità del catalizzatore a basse temperature e alte GHSV. Comunque sarebbero necessari ulteriori studi alimentando delle miscele gassose più concentrate per proporre l'utilizzo del catalizzatore a bassa temperatura in processi d'interesse industriale.

I risultati delle prove catalitiche svolte sul catalizzatore con un maggiore quantitativo di cerio preparato tramite coprecipitazione, RhCeAl20CP_C9, sono riportati nella Figura 3.28. L'andamento dei valori calcolati di conversione e selettività è simile a quello del catalizzatore ottenuto da idrotalcite, ma leggermente diverso da quello del catalizzatore con una minore quantità di cerio.

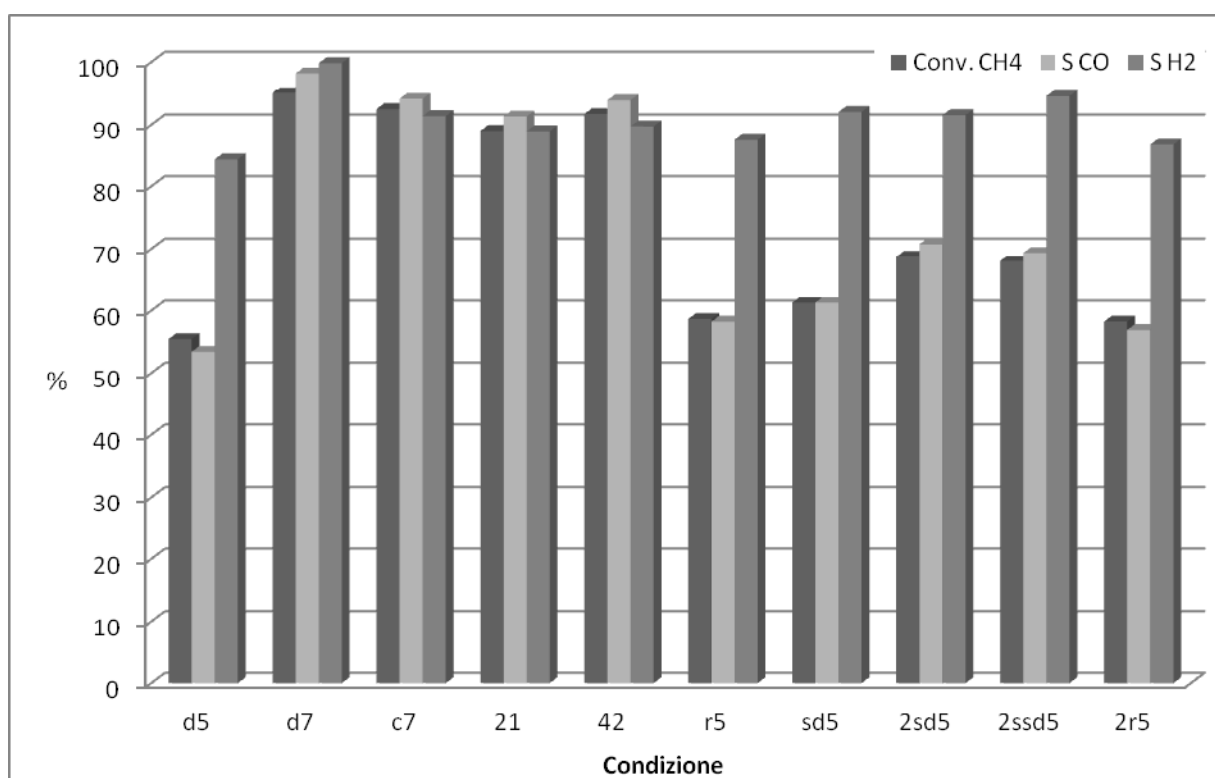


Fig. 3.28 - Attività catalitica di RhCeAl20CP_C9 in funzione delle condizioni di reazione

La conversione di CH₄ durante la prova iniziale d5 è di circa 57 %, indice di una buona attività del catalizzatore. Tuttavia la temperatura misurata in uscita dal letto catalitico (538 °C) è più alta che per i catalizzatori precedenti, vedi tabella 3.6.

Nella prova con temperatura del forno di 750 °C e alimentando al reattore la stessa miscela dei gas, prova d7, si raggiungono valori di conversione e selettività vicini a quelli dell'equilibrio termodinamico. Inoltre, si osserva soltanto un piccolo aumento della temperatura massima del gas al inizio del letto catalitico pari a 777 °C. Le prestazioni catalitiche diminuiscono nelle prove c7 e 21 come per il catalizzatore RhCeAl20CP_C9. Nella prova 42, analogamente al catalizzatore RhMgAlCP_C9, nonostante il valore di GHSV sia stato raddoppiato, la maggiore quantità dei reagenti alimentati provoca l'aumento della temperatura, e perciò un leggero miglioramento nell'attività. In particolare, la conversione di CH₄ è paragonabile a quella ottenuta nella prova c7, tuttavia la selettività in CO è maggiore e quella in H₂ minore. Questo comportamento può attribuito al maggiore contributo della reazione di water gas shift inversa.

Condizione	d5	d7	c7	21	42	r5	sd5	2sd5	2ssd5	2r5
T max (°C)	594	777	838	865	881	582	582	627	622	585
T out (°C)	538	749	761	749	790	539	540	570	574	534

Tab. 3. 6 - Temperature massime (T_{Max}) e temperature in uscita (T_{out}) dal letto catalitico di RhCeAl20CP_C9 in funzione delle condizioni di reazione

Nella prima prova di ritorno, r5, si osserva un leggero aumento dell'attività rispetto alla prova iniziale d5 e una diminuzione della temperatura massima. Tale comportamento suggerisce che il catalizzatore sia stato attivato durante le prove ad alta temperatura. Come per i catalizzatori precedenti l'aumento della diluizione della miscela e della GHSV nella prova sd5 e 2sd5 porta ad un aumento di attività catalitica. L'innalzamento sia della temperatura massima che quella dei gas in uscita (T_{max}=627°C; T_{out}=570°C) spiega l'aumento di conversione di CH₄ al 69%, prova 2sd5. Tuttavia, la rimozione del calore durante la prova 2ssd5 porta ad una diminuzione della conversione. In modo analogo al catalizzatore col 10 % p/p di Ce sono da segnalare le alte temperature raggiunte in uscita al letto catalitico.

Infine, la prova di ritorno 2r5 mette in evidenza la stabilità del catalizzatore, si osservano soltanto delle lievissime differenze fra i risultati ottenuti col catalizzatore appena ridotto e quelli dopo 15,5 ore di lavoro nell'impianto.

3.5.3 Campioni preparati con urea per trattamento microonde-idrotermale

I catalizzatori ottenuti dai precursori sintetizzati per trattamento in microonde mostrano comportamenti catalitici diversi dai catalizzatori sopra descritti ottenuti per coprecipitazione. In particolare, l'attività catalitica varia durante le prove, perciò assieme alle prestazioni raggiunte alla fine delle prove catalitiche si è riportato la variazione dei valori di conversione e selettività nel tempo.

Nelle Figure 3.29 e 3.30 sono stati riportati l'andamento col tempo di reazione e con le prove, rispettivamente, della conversione del CH₄ e selettività in H₂ e CO per il catalizzatore RhCeAl10MW_C9.

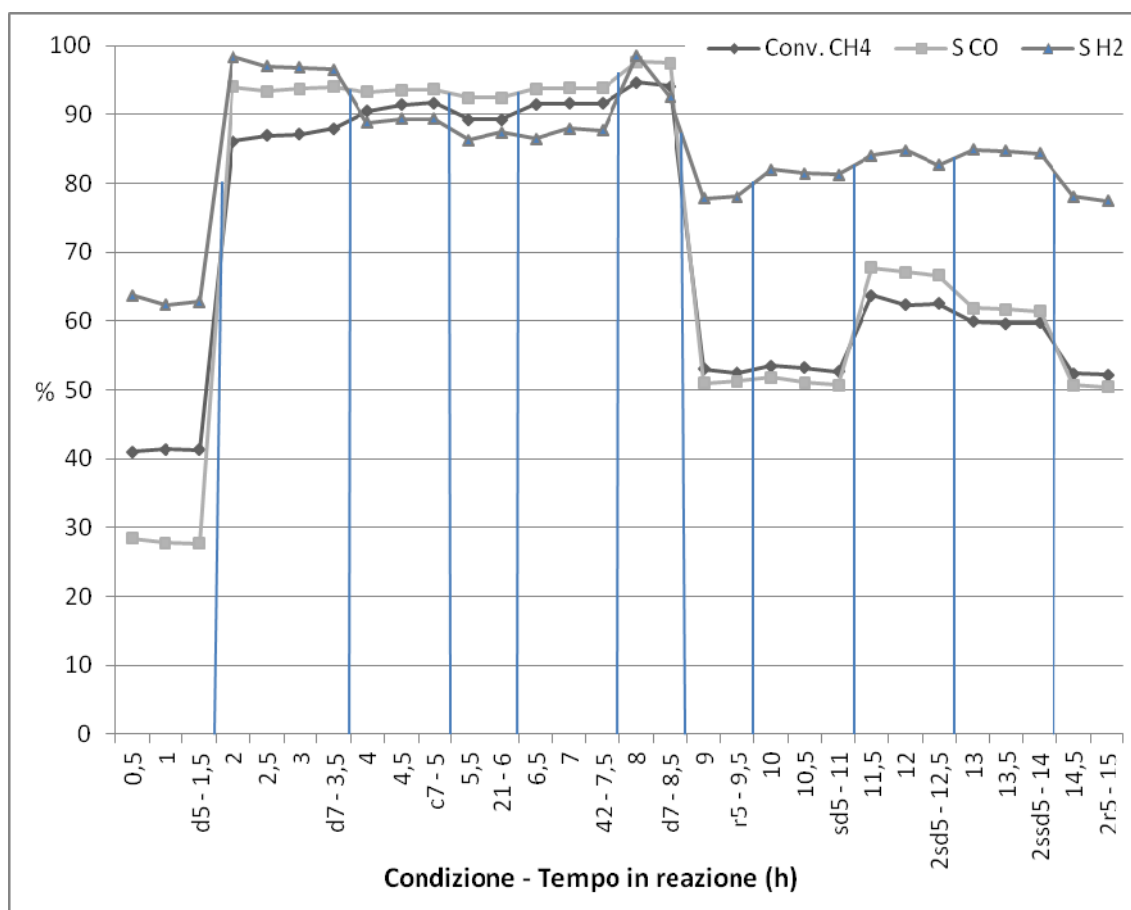


Fig. 3.29 – Andamento dell'attività catalitica di RhCeAl10MW_C9 in funzione del tempo

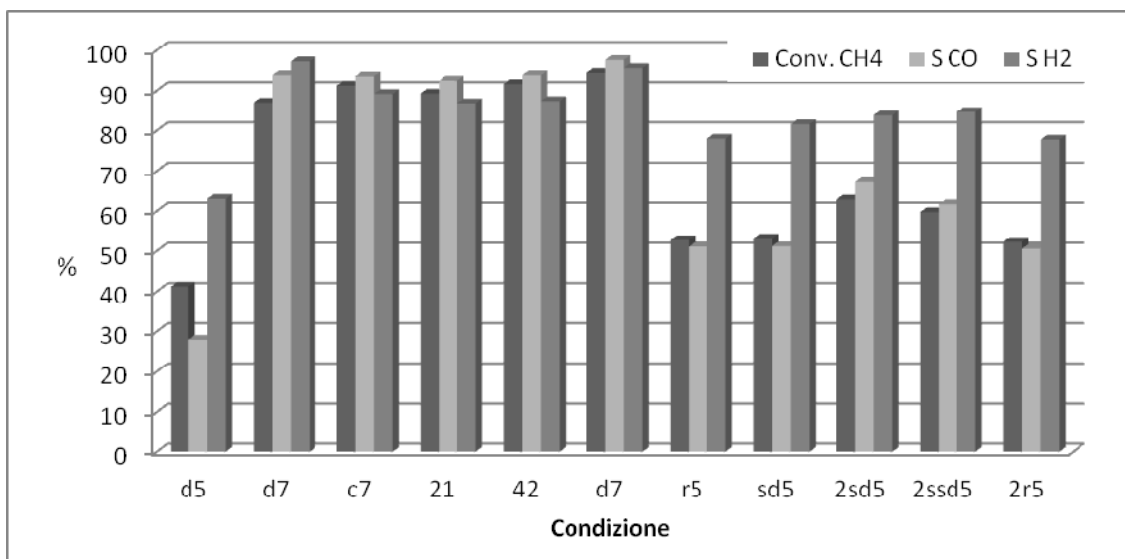


Fig. 3.30 - Attività catalitica di RhCeAl20CP_C9 in funzione delle condizioni di reazione

Il catalizzatore mostra una scarsa attività nella condizione iniziale d5 con un innalzamento della temperatura massima fino a 618 °C. La conversione di CH₄ è di solo 41%, dovuta probabilmente a diversi fattori come una bassa dispersione sia del rodio metallico che della ceria, una non corretta riduzione del catalizzatore durante il pretrattamento o alla sua ossidazione durante l'alimentazione della miscela gassosa a bassa temperatura.

Condizione	d5	d7	c7	21	42	d7	r5	sd5	2sd5	2ssd5	2r5
T max (°C)	618	759	845	831	896	778	598	600	658	650	x
T out (°C)	522	738	755	757	777	749	517	525	547	558	x

Tab. 3.7 - Temperature massime (T_{Max}) e temperature in uscita (T_{out}) dal letto catalitico di RhCeAl10MW_C9 in funzione delle condizioni di reazione

Aumentando la temperatura del forno a 750°C, condizione d7, si osserva una piccola attivazione del campione durante il tempo di reazione, ma tuttavia il valore di conversione di CH₄ del 87% indica che le prestazioni catalitiche non hanno raggiunto l'equilibrio termodinamico. La miscela riducente e la temperatura elevata possono avere ridotto il catalizzatore. L'aumento di concentrazione dei reagenti nella prova c7 porta ad un ulteriore aumento di conversione, raggiungendo il valore di circa 92% dopo 270 min di reazione. L'aumento della temperatura nel letto (T_{Max} = 845 °C) potrebbe essere la causa dell'attivazione del catalizzatore. Infine, si può notare come la concentrazione più elevata della miscela e il calo della velocità spaziale del gas della prova 21 incida negativamente sull'attività diminuendo la conversione del metano al 89%. Raddoppiando il valore della GHSV, portandola a 65,000 ml·g⁻¹·h⁻¹, con sempre lo stesso rapporto CH₄/O₂/He nella

miscela, condizione 42, provoca un aumento della temperatura raggiunta nel letto catalitico ($T_{Max} = 896^{\circ}C$ $T_{out} = 777^{\circ}C$), col conseguente aumento nella conversione del CH_4 e la selettività in CO aumentano rispettivamente al 92% e al 94%, mentre la selettività in H_2 rimane costante. Come per i campioni precedenti il rapporto H_2/CO è basso in tutte le prove concentrate ottenendo dei valori attorno a 1.88.

Allo scopo di verificare se le alte temperature e la presenza di una miscela riducente durante le prove c7, 21 e 42 abbiano attivato il catalizzatore si è provveduto a reimpostare la condizione di reazione d7. In effetti il catalizzatore mostra prestazioni catalitiche migliori rispetto alla prima prova con conversione di metano del 94% e selettività in CO del 98% e in H_2 del 96%.

Nella prima prova di ritorno a $500^{\circ}C$ si osservano gli effetti dell'attivazione avvenuta durante le prove ad alta temperatura. L'attività catalitica migliora significativamente, con una conversione di CH_4 del 53% e selettività in CO e H_2 rispettivamente del 51% e 78%. Inoltre si osserva una diminuzione della temperatura sia massima che in uscita dal letto. Nonostante l'attivazione, il comportamento catalitico risulta diverso rispetto ai catalizzatori precedenti. L'aumento della diluizione della miscela e della GHSV della prova sd5, lascia inalterate la conversione di CH_4 e la selettività in CO, anche se si osserva un aumento nella selettività in H_2 fino al 82%. Durante entrambi i test catalitici si sono misurati profili termici simili. Nella condizione 2sd5, si osserva una temperatura massima di $658^{\circ}C$ e in uscita di $547^{\circ}C$ che danno luogo a migliori conversioni e selettività. Tuttavia, aumentando ulteriormente GHSV e diluizione, prova 2ssd5, si osserva un calo di conversione di CH_4 e di selettività in CO, ma con un aumento di selettività in H_2 . Nell'ultima prova di ritorno 2r5 si è osservato che il catalizzatore ha proprietà catalitiche pressoché costanti rispetto alla prova r5. Tali risultati indicano che, una volta attivato, il catalizzatore è stabile nelle condizioni di lavoro utilizzate.

Il catalizzatore col 20 % p/p di Ce preparato per sintesi con urea con trattamento idrotermale RhCeAl20MW_C9 mostra una maggiore instabilità durante le prove catalitiche, Figura 3.31 e 3.32.

Dopo la riduzione il catalizzatore è scarsamente attivo durante la prova iniziale a $500^{\circ}C$ e si disattiva col tempo di reazione. La conversione iniziale di 34 % diminuisce di 2 punti percentuali in 90 min, mentre i valori di selettività sia in CO che in H_2 mostrano una diminuzione più accentuata. I bassi valori di conversione e selettività insieme alle alte temperature misurate indicano che il catalizzatore in questa condizione di reazione da luogo

principalmente ad ossidazione totale di CH₄. L'apertura del forno per osservare il colore del letto catalitico alla fine della prova d5, ha evidenziato che il catalizzatore aveva cambiato colore, cioè da grigio a giallo. Le basse prestazioni catalitiche si possono correlare con l'ossidazione del catalizzatore in contatto con la miscela dei reagenti. Infatti è noto che le specie attive nella reazione di ossidazione parziale sono i metalli, mentre che gli ossidi promuovono soltanto la reazione di ossidazione totale.

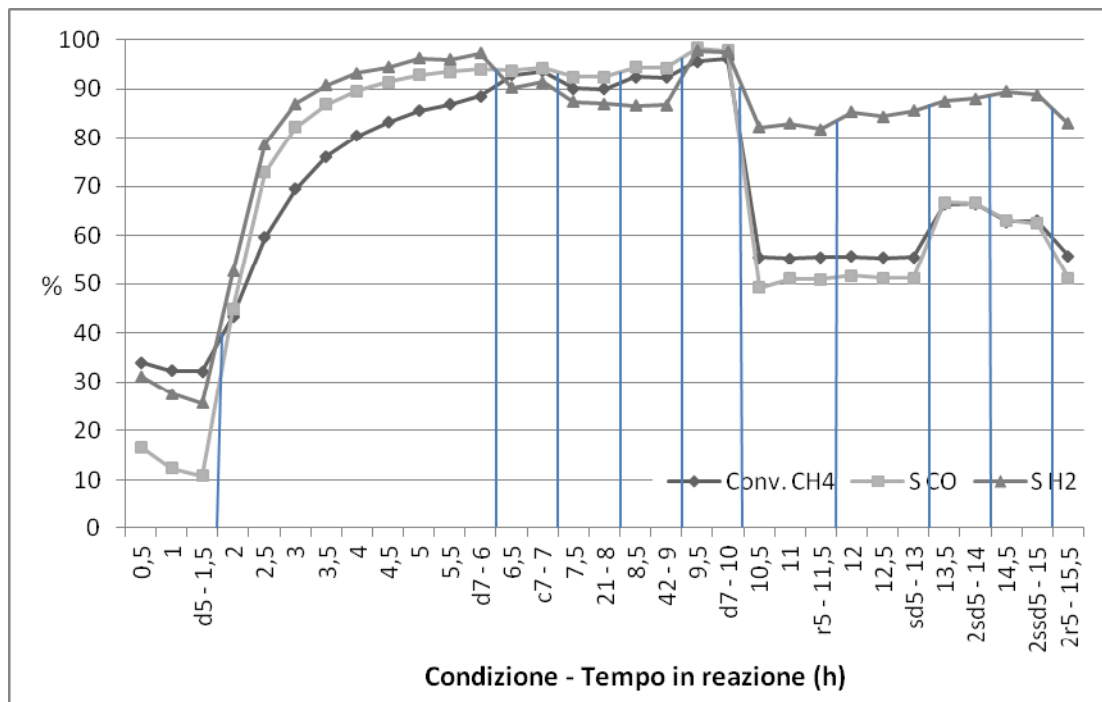


Fig. 3.31 – Andamento dell'attività catalitica di RhCeAl20MW_C9 in funzione del tempo

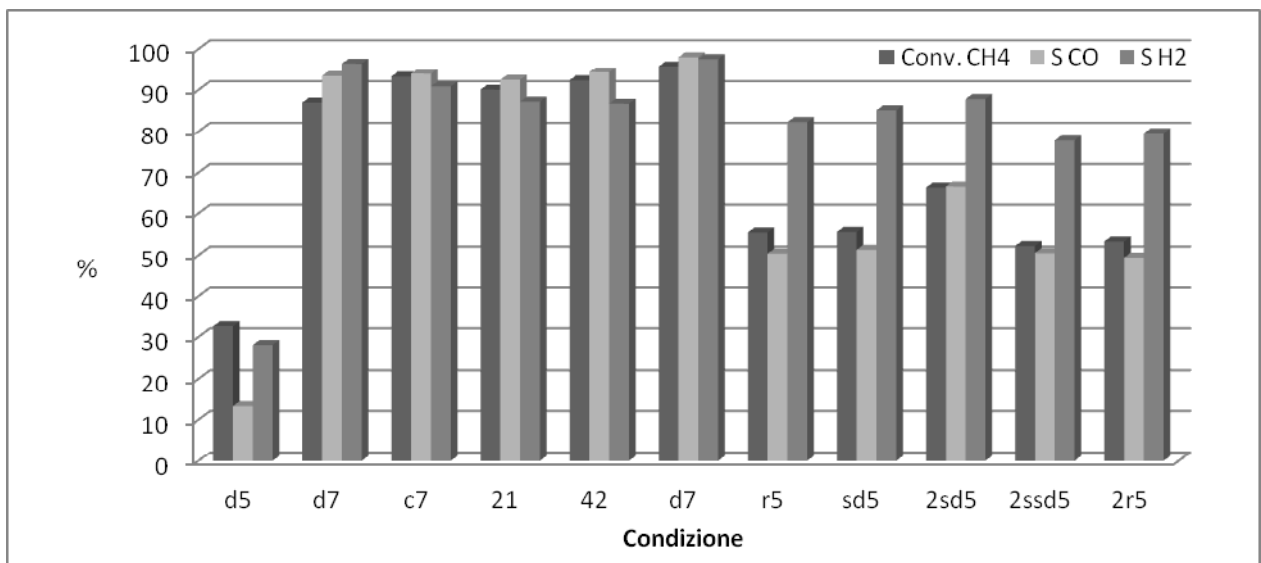


Fig. 3.32 - Attività catalitica di ReCeAl20MW_C9 in funzione delle condizioni di reazione

La bassa attività del campione è osservata anche durante le prove catalitiche a 750 °C alimentando la miscela CH₄/O₂/He = 2/1/20 v/v, condizione d7. All'inizio della prova catalitica è ottenuta una conversione di soltanto il 43 %; tuttavia il catalizzatore si attiva lentamente col tempo di reazione, raggiungendo prestazioni catalitiche accettabili (Conv. CH₄= 87%, Sel. CO=93%, Sel. H₂= 97%) dopo circa 5 ore di reazione. L'attivazione è accompagnata dalla modifica del profilo termico lungo il letto catalitico, si osserva una diminuzione della temperatura, soprattutto nella zona dove avvengono le reazioni di ossidazione del CH₄. L'incremento della temperatura e la formazione di CO e H₂ hanno causato la riduzione del catalizzatore, iniziando dalla parte inferiore del letto catalitico fino alla parte superiore, promuovendo così le reazioni di ossidazione parziale e steam reforming.

In modo simile al campione precedente, durante la prima prova con miscela concentrata la temperatura massima del gas aumenta fino a 856°C attivando ulteriormente il catalizzatore. La conversione del CH₄ è aumentata fino a 93%, mentre che la selettività in CO è rimasta costante (94%) rispetto alla prova precedente e la selettività in H₂ è inferiore (91%). Inoltre, si osserva che nella prova 21 la conversione diminuisce e poi aumenta nella prova 42. Reimpostando la condizione d7 si ottengono dei valori di conversione e selettività prossime all'equilibrio termodinamico confermando la sua ulteriore attivazione durante le prove concentrate.

Condizione	d5	d7	c7	21	42	d7	r5	sd5	2sd5	2ssd5	2r5
T max (°C)	629	792	856	850	913	781	597	595	654	640	598
T out (°C)	527	750	755	757	780	749	512	518	540	554	518

Tab. 3.8 - Temperature massime (T_{Max}) e temperature in uscita (T_{out}) dal letto catalitico di RhCeAl20MW_C9 in funzione delle condizioni di reazione

Nella prima prova di ritorno (r5), il campione presenta migliori proprietà catalitiche rispetto alla prima prova a 500°C (d5), si sono ottenuti dei valori di conversione di CH₄ del 55% e selettività del 50% in CO e del 82% in H₂. Inoltre si è osservata una diminuzione notevole della temperature del gas nel letto, confermando la maggiore selettività del catalizzatore verso l'ossidazione parziale. Per quanto riguarda i dati catalitici ottenuti nelle successive prove a 500 °C, modificando sia la concentrazione della miscela che i valori di GHSV, si è osservato lo stesso andamento del catalizzatore precedente. L'aumento della GHSV (103,000 ml·g⁻¹·h⁻¹) e della diluizione della miscela gassosa (CH₄/O₂/He = 2/1/40 v/v), nella prova sd5 mostra un aumento di 3% della selettività in H₂, mentre le altre proprietà catalitiche rimangono costanti. La successiva prova 2sd5, a concentrazione della miscela più elevata CH₄/O₂/He = 4/2/40 v/v,

mostra un aumento di conversione del metano fino al 66%, e di selettività pari al 67% in CO e 88% in H₂. Infine, durante la prova 2ssd5 le prestazioni catalitiche diminuiscono. Nell'ultima prova di ritorno 2r5, si nota che, anche se inizialmente l'attività del catalizzatore è simile a quella ottenuta durante la prova r5, il catalizzatore si disattiva col tempo di reazione, indice di una bassa stabilità nelle condizioni di reazione.

3.6 Caratterizzazione catalizzatori scaricati

I catalizzatori utilizzati durante le prove catalitiche sono stati esaminati mediante analisi diffrattometrica RX, per valutare il cambiamento delle fasi presenti o la formazione di nuove, ed analisi porosimetrica per valutare gli effetti termici subiti dal catalizzatore a livello di sinterizzazione e perdita di area superficiale.

3.6.1 Analisi diffrattometrica RX

Catalizzatori ottenuti per coprecipitazione

Nel diffrattogramma del catalizzatore RhCeAl20CP (Fig. 3.33), si può vedere come i riflessi dovuti alla ceria perdano di intensità dopo le prove catalitiche, questo effetto è dovuto alla riduzione di CeO₂ durante il pretrattamento di riduzione e/o i test catalitici. Infatti, l'ossigeno del supporto può entrare a far parte della reazione ed è possibile la formazione di ossidi di ceria non stechiometrici.¹¹³ Rispetto alla fase allumina, non si osservano delle differenze significative nei riflessi prima e dopo reazione, suggerendo la stabilità della fase γ -Al₂O₃ del supporto nelle condizioni di reazione utilizzate.

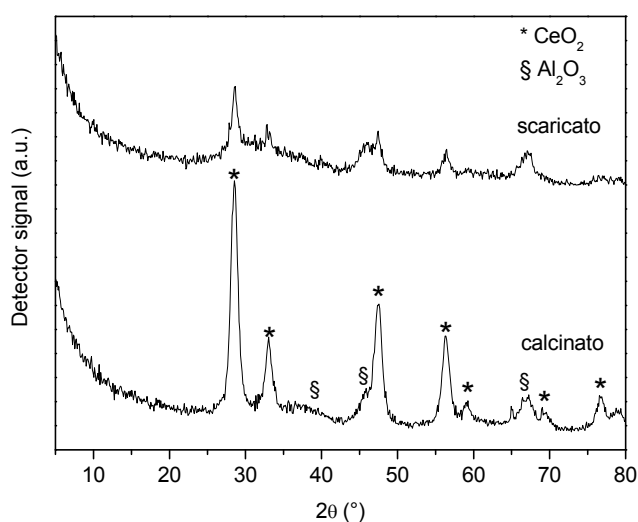


Fig. 3.33 - Diffrattogrammi di RhCeAl20CP dopo calcinazione e scaricato dal reattore

Nel catalizzatore RhCeAl10CP, il cui diffrattogramma è riportato in Fig. 3.34, come per il campione precedente si evidenzia un calo nell'intensità dei riflessi della CeO_2 , ma di entità inferiore, questo effetto può essere dovuto sia alla diversa riducibilità della ceria sia nella fase di riduzione che durante le prove catalitiche I riflessi attribuiti alla allumina non sono significativamente modificati dopo i test catalitici come per il campione precedente.

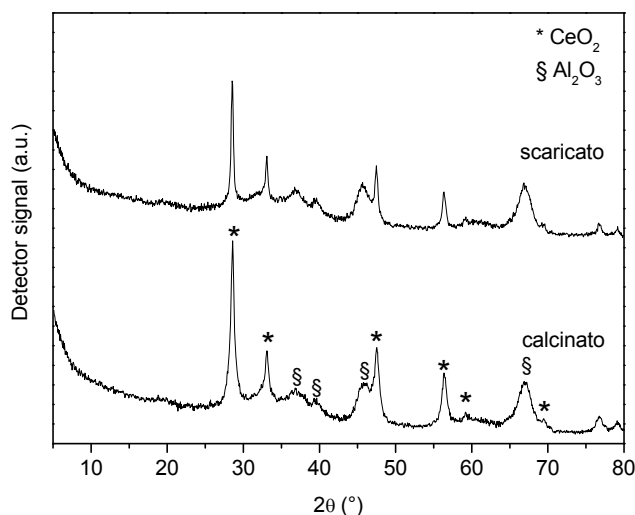


Fig. 3.34 - Diffrattogrammi di RhCeAl10CP dopo calcinazione e scaricato dal reattore

Campioni preparati con urea per trattamento idrotermale

Il diffrattogramma del catalizzatore preparato con il metodo dell'urea con il 20% p/p di Ce, RhCeAl20MW è riportato nella Fig 3.35. Il più elevato livello di sinterizzazione della CeO_2 in questo campione ha permesso che la ceria si riducesse in maniera inferiore. L'effetto della riduzione e delle alte temperature raggiunte nel letto catalitico hanno consentito la formazione di CeAlO_3 .

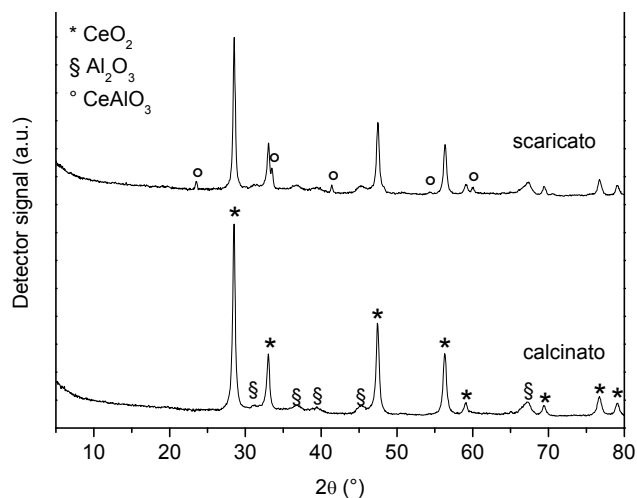


Fig. 3.35 - Diffrattogrammi di RhCeAl20MW dopo calcinazione e scaricato dal reattore

Il catalizzatore con il 10% di Ce, RhCeAl10MW_C9, dopo reazione mostra una diminuzione nell'intensità dei riflessi della CeO₂ (Fig. 3.36) e la formazione di cerio alluminato. L'allumina non evidenzia delle variazioni significative.

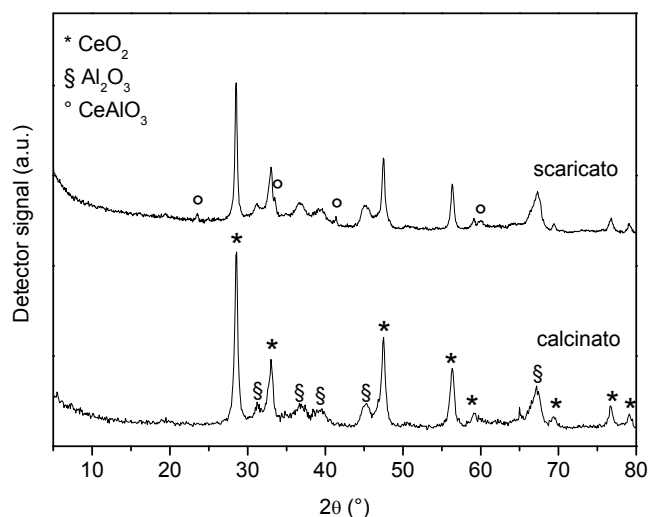


Fig. 3.36 - Diffratogrammi di RhCeAl10MW dopo calcinazione e scaricato dal reattore

3.6.2 Analisi della porosità

I valori delle aree superficiali e del volume dei pori dei catalizzatori calcinati e dei campioni scaricati stati raccolti in Tab. 3.9. Per tutti i campioni l'area superficiale è ridotta dopo le prove catalitiche. Tuttavia, le differenze fra il campione fresco e scaricato non notevoli, tranne che per il campione RhCeAl10CP. I tipi di pori e la distribuzione delle dimensioni nei campioni non sono cambiate, infatti si è osservato che l'andamento delle isoterme e i grafici BJH sono pressoché uguali a quelli dei campioni calcinati. I risultati delle analisi porosimetriche di adsorbimento e desorbimento di N₂ evidenziano come questi sistemi siano abbastanza stabili alle alte temperature e alle alte velocità dei gas a cui sono sottoposti.

	Campioni calcinati		Campioni scaricati	
	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
RhCeAl20CP	124.8	0.36	114.6	0.33
RhCeAl10CP	118.1	0.32	98.6	0.33
RhMgAlCP	126.8	0.63	113.0	0.45
RhCeAl20MW_C9	71.3	0.42	60.9	0.46
RhCeAl10MW_C9	68.9	0.37	69.6	0.51

Tab. 3.9 - Aree superficiali dei catalizzatori calcinati e scaricati dal reattore

3.7 Confronto dei catalizzatori

Nelle Fig. 3.37 e 3.38 sono raccolti rispettivamente gli andamenti sia di conversione di CH₄ e di selettività in CO e in H₂, nelle diverse condizioni di lavoro per tutti i catalizzatori provati.

Durante le prove iniziali a 500°C in condizioni di lavoro lontane dall'equilibrio termodinamico i catalizzatori preparati per coprecipitazione sono più attivi anche in confronto al catalizzatore di riferimento. La non corretta attivazione dei catalizzatori preparati con il metodo dell'urea e/o l'ossidazione del campione al contatto con la miscela dei reagenti a bassa temperatura possono spiegare le differenze delle attività catalitiche. Inoltre bisogna sottolineare la selettività in H₂ più elevata del catalizzatore con il 20% di Ce preparato per coprecipitazione anche se ha una conversione di CH₄ leggermente inferiore a quello preparato al 10%.

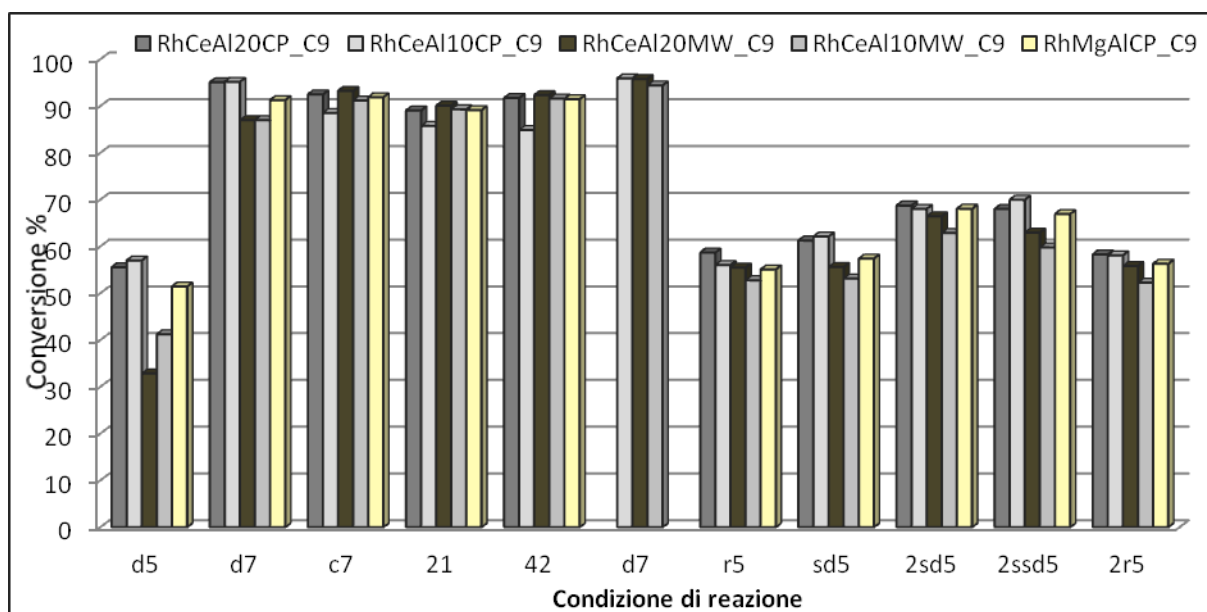


Fig. 3.37 - Confronto delle conversioni di CH₄ in funzione delle condizioni di lavoro

Con l'aumento della temperatura del forno a 750°C, le differenze fra i catalizzatori si sono ridotte. L'aumento delle temperature all'interno del letto catalitico e le condizioni di lavoro diluite con un rapporto dei gas nella miscela CH₄/O₂/He = 2/1/20 v/v, sono favorevoli al raggiungimento di valori di conversione e selettività prossime all'equilibrio termodinamico. Ciò nonostante i catalizzatori ottenuti per trattamento idrotermale mostrano ancora attività inferiori dovute ad un'attivazione non completa. Nelle prove in cui i campioni sono sottoposti a condizioni di lavoro prossime a quelle utilizzate industrialmente, (aumentando le concentrazioni dei reagenti) si osserva un relativo aumento delle temperature nel letto catalitico. In queste condizioni le alte temperature e la presenza di un'atmosfera riducente permettono la completa attivazione dei catalizzatori ottenuti per trattamento idrotermale,

promuovono la reazione e assottigliano le differenze di conversione e selettività tra i catalizzatori. Tuttavia si può osservare una tendenza nell'andamento di conversione di CH₄ e selettività in syngas che dipende dalla composizione dei catalizzatori, ovvero i catalizzatori contenenti il 20% di Ce hanno un'attività superiore di quelli al 10%, indipendentemente dal metodo di sintesi.

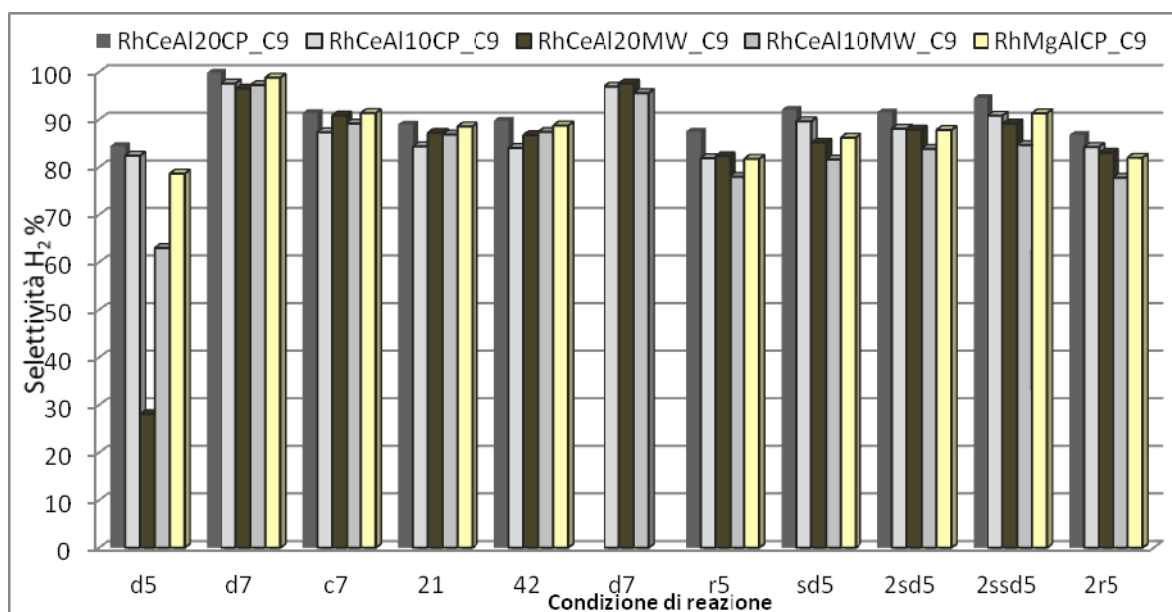
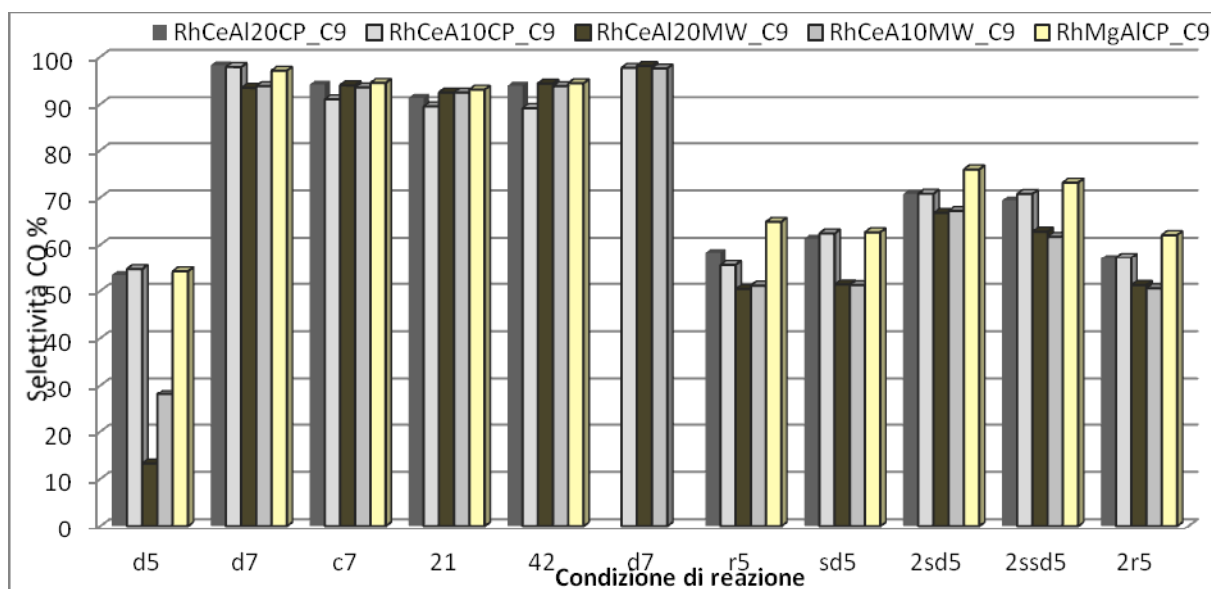


Fig. 3.38 – Confronto delle selettività in CO e H₂ in funzione nelle diverse condizioni di lavoro

Nella prima prova di ritorno le differenze di attività tra i catalizzatori sono meno significative rispetto alla prova iniziale d5. Questo aumento delle proprietà catalitiche dei campioni preparati per trattamento idrotermale è dovuto all'attivazione avvenuta nelle prove precedenti. Tuttavia i catalizzatori preparati per coprecipitazione hanno proprietà catalitiche comunque

migliori. Contrariamente alla prova precedente. Il catalizzatore RhCeAl10CP_C9 è meno attivo di quello contenente il 20% di Ce preparato con lo stesso metodo di sintesi. Nelle successive prove a bassa temperatura si può osservare una tendenza generalmente costante per la conversione di CH₄ e le selettività in CO e H₂, dove per tutti i catalizzatori all'aumentare della GHSV e della concentrazione si ha un aumento di selettività in H₂, mentre la conversione di CH₄ e la selettività in CO crescono all'aumentare di concentrazione dei gas nella miscela e mostrano una stabilizzazione nella condizione 2ssd5 ad altissima GHSV. Tuttavia il catalizzatore preparato con il 10% di Ce per coprecipitazione nelle prove ad altissima diluizione (sd5 e 2ssd5), con un rapporto CH₄/O₂/He = 2/1/40 v/v, ha prestazioni come conversione di CH₄ e selettività di CO migliori di quello al 20%. I catalizzatori preparati per sintesi idrotermale mostrano prestazioni catalitiche comunque ancora inferiori a quelle dei campioni preparati per coprecipitazione.

L'ultima prova di ritorno 2r5 mostra una leggera disattivazione per il catalizzatore RhCeAl20CP_C9, mentre gli altri catalizzatori hanno una attività paragonabile a quella della seconda prova svolta in queste condizioni di lavoro.

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi hanno messo in evidenza che sia l'influenza del metodo di sintesi sia il quantitativo di Ce modificano le prestazioni catalitiche. Come spiegato nelle sezioni precedenti il metodo di sintesi influenza largamente le proprietà dei materiali e quindi la loro attività catalitica. Nei catalizzatori in bulk la distribuzione degli elementi nel precursore determina anche la sua distribuzione nel catalizzatore finale.

Dalla caratterizzazione dei precursori dei catalizzatori si è visto che i campioni preparati per coprecipitazione possiedono una struttura meno cristallina e una maggiore area superficiale rispetto ai campioni preparati per sintesi idrotermale. Le differenze strutturali e morfologiche dei campioni sono dovute al modo in cui le particelle si formano e crescono nell'ambiente di reazione. Nel caso della coprecipitazione la sintesi si svolge a pH 9 mantenuto costante tramite l'aggiunta di idrossido d'ammonio, perciò i cationi di Rh³⁺, Ce³⁺ e Al³⁺ precipitano simultaneamente formando degli ossi-idrossidi a bassa cristallinità. Durante la sintesi anche se sotto vigorosa agitazione, si possono creare dei gradienti di concentrazione che variano la velocità di nucleazione e crescita dei cristalliti così come la segregazione delle fasi. La distribuzione delle dimensioni delle particelle sarà ampia, perché le particelle formatesi all'inizio della sintesi hanno più tempo di crescere di quelle verso la fine. Durante l'invecchiamento il meccanismo di maturazione delle particelle è l'*Ostwald ripening*, dove le

particelle di piccole dimensioni vengono facilmente ridissolte nella soluzione e riaggregano all'interno di particelle di dimensioni maggiori, aumentandole. Tuttavia le condizioni blande del trattamento di invecchiamento (temperatura ambiente e la durata di un ora) non migliorano la cristallinità e non modificano la distribuzione delle dimensioni delle particelle. Come risultato si formano dei composti mesoporosi a bassa cristallinità.

Nella sintesi con urea per trattamento idrotermale tramite riscaldamento a microonde, l'ambiente di reazione più omogeneo dovuto all'utilizzo dell'urea come agente precipitante e al metodo di riscaldamento. Le microonde provocano un aumento di temperatura omogeneo in tutta la soluzione dei reagenti permettendo una decomposizione dell'urea in tempi brevi e costante in tutto il sistema. Questo consente che in tutto l'ambiente di reazione vi siano condizioni molto simili che permettono una velocità di nucleazione elevata, e questo si ripercuote in una maggiore omogeneità di dimensioni e cristallinità delle particelle. L'avanzamento della reazione fa aumentare il pH, che può dare luogo ad una precipitazione sequenziale degli idrossidi ovvero, prima avviene la formazione di idrossido di alluminio e idrossido di rodio e poi la precipitazione del cerio. Le condizioni del trattamento idrotermale possono promuovere ed accelerare il meccanismo di invecchiamento di tipo *Ostwald ripening*. Come conseguenza i materiali preparati hanno un'alta cristallinità e sono macroporosi, anche se formano dei pori interparticellari.

Nei catalizzatori in bulk le differenze osservate nei precursori si ripercuotono sulle proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori e perciò sulla loro attività catalitica.

I risultati di conversione di CH_4 e selettività in syngas inferiori per i catalizzatori preparati con il metodo dell'urea possono essere dovuti alla maggiore cristallinità e di conseguenza ad una minore area superficiale, per questi motivi si osserva una minore dispersione di Rh e CeO_2 . Oltre a ridurre la quantità di reagenti che possono raggiungere i siti catalitici, in questi campioni si riduce la capacità di mobilità dell'ossigeno superficiale di CeO_2 , che attivava l'ossidazione riducendo la formazione di carbone sul catalizzatore. Le prestazioni catalitiche inferiori di questi catalizzatori possono essere dovute anche alla formazione di CeAlO_3 che influisce negativamente sulla mobilità di ossigeno del campione.

Le elevate prestazioni catalitiche dei campioni RhCeAl20CP_C9 e RhCeAl10CP_C9 possono essere attribuiti ad una combinazione di effetti positivi dovuti alla ceria altamente dispersa nel campione e probabilmente anche al rodio. Dai risultati delle prove con miscele concentrate, in cui la conversione di CH_4 è maggiore per RhCeAl20CP_C9 e dalle prove ad altissima

diluizione dove invece le prestazioni catalitiche sono migliori per RhCeAl10CP_C9, si può ipotizzare che sul catalizzatore con il 10% di cerio si abbia una dispersione minore sia del Rh. L'effetto della minore dispersione di Rh nel catalizzatore al 10% comporta che il metallo sia condensato in particelle di dimensioni maggiori ed sia più facilmente raggiungibile durante le prove catalitiche a ad alta diluizione, mentre nelle condizioni di lavoro con alte concentrazioni di reagenti si può avere la saturazione dei siti attivi e di conseguenza una minore attività.

L'effetto del quantitativo di cerio sulle prestazioni catalitiche è interessante perché entrambi i catalizzatori contenenti il 20% di Ce hanno proprietà catalitiche migliori confrontate a quelli contenenti il 10% preparati con lo stesso metodo.

Infine, l'alta stabilità termica di tutti catalizzatori è dovuta all'inibizione della transizione di fase dell'allumina da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dovuta alla formazione di CeAlO_3 che permette il mantenimento delle alte aree superficiali anche dopo aver raggiunto temperature molto elevate in reazione.

4 Risultati e discussione: Catalizzatori strutturati

I catalizzatori strutturati utilizzati consistevano da una schiuma metallica FeCrAlY ricoperta da un sottile strato di catalizzatore a base di Rh. Il ricoprimento del supporto è stato effettuato mediante elettrosintesi. L'elettrosintesi dei precursori della fase catalitica sotto forma di idrossidi e/o ossi-idrossidi avviene generando in prossimità della schiuma un pH basico. L'applicazione di un potenziale catodico dà luogo alla riduzione dello ione nitrato formando ioni OH⁻ (3.1 e 3.2); controllando il pH della soluzione elettrolitica si realizza la precipitazione degli idrossidi dei metalli, evitando la riduzione degli ioni Rh³⁺ a Rh⁰.¹⁷³



Il pH e, di conseguenza, le proprietà del ricoprimento dipendono dal potenziale applicato e dalla composizione della soluzione elettrolitica, in particolare dalla concentrazione degli anioni NO₃⁻; viceversa, il tempo di elettrosintesi determina il grado di ricoprimento e la composizione del film depositato. In precedenza, la ricerca era stata indirizzata alla precipitazione di composti tipo idrotalcite, precursori di catalizzatori strutturati attivi nella CPO.¹⁷⁶

In questo lavoro di tesi, la ricerca è stata estesa alla sintesi di precursori contenenti Ce, analoghi a quelli descritti nella sezione precedente. Le sintesi sono state effettuate nelle condizioni ottimizzate, ovvero con un potenziale applicato di -1.2 V, un tempo di sintesi di 2000 s ed una concentrazione dei cationi nella soluzione di 0.03 M e 0.06 M. Per ogni catalizzatore si è valutata la conversione del CH₄ e la selettività in syngas, in funzione del valore di GHSV e della concentrazione della miscela gassosa alimentata. La temperatura del forno era mantenuta costante a 750 °C. Nelle prime prove catalitiche si manteneva un rapporto nella miscela CH₄/O₂/He = 2/1/20 v/v, diminuendo la quantità dei gas inviati al reattore (cioè la GHSV): 63.000 h⁻¹ (prova ssd7); 38.400 h⁻¹ (prova sd7) e 14.800 h⁻¹ (prova d7). Successivamente si aumenta la concentrazione delle miscele alimentate utilizzando un rapporto CH₄/O₂/He = 2/1/4 v/v, variando il valori di GHSV da 15.000 h⁻¹ (prova c7) a 11.500 h⁻¹ (prova c7b). Dopo ogni modifica delle condizioni di reazione, si ripristinavano le condizioni iniziali (prova ssd7) per valutare possibili effetti di attivazione o disattivazione del catalizzatore. L'unica temperatura misurabile all'interno del letto catalitico era quella in testa, in funzione dell'impossibilità di inserire all'interno della schiuma un porta termocoppie. La

sola schiuma FeCrAlY calcinata nelle condizioni di reazione precedentemente descritte non ha mostrato alcuna attività catalitica.¹⁷⁶

4.1 Prove catalitiche

4.1.1 Catalizzatori di riferimento

Gli andamenti dei valori di conversione e selettività del catalizzatore strutturato di riferimento, con deposizione di una fase tipo idrotalcite da una soluzione 0,03M e successiva calcinazione e riduzione, sono raccolti in figura. 4.1 e 4.2. Nelle condizioni iniziali (prova ssd7), con elevati valori di GHSV ed alimentando una miscela diluita, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/20$ v/v, si osserva un'attivazione del catalizzatore; l'elevata temperatura e la presenza di una miscela riducente portano alla riduzione totale dei siti attivi della fase catalitica, che non era stata completata nella riduzione iniziale. La conversione del CH_4 passa dal 70% subito dopo la riduzione al 78% dopo 5 h di reazione. I valori di selettività sono 88% per il CO e 90% per l' H_2 .

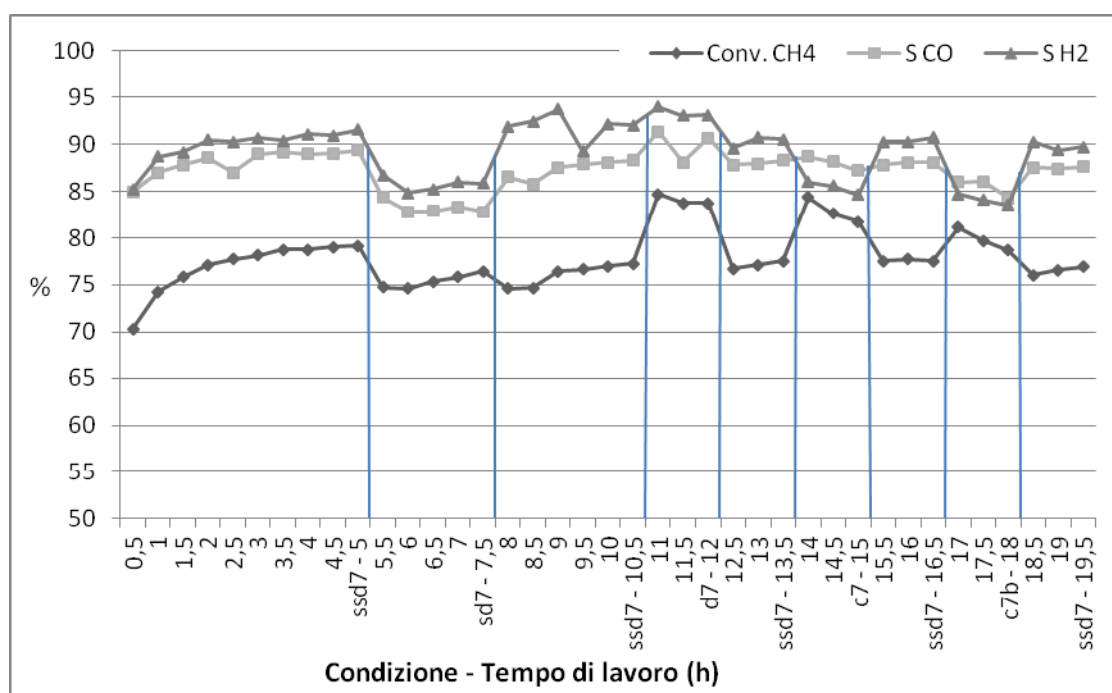


Fig. 4.1 - Rappresentazione grafica delle prove svolte con il catalizzatore RhMgAl_{0.03}

La prova sd7, con il valore inferiore di GHSV, dovrebbe in teoria mostrare un'attività catalitica migliore, come osservato in precedenza per questo tipo di catalizzatori,¹⁷⁶ viceversa la conversione del CH_4 ottenuta è leggermente inferiore (76%), con valori di selettività in CO e H_2 rispettivamente dell'83% e del 86%. Questi risultati possono essere attribuiti al fatto che

la prova sd7 è stata svolta il giorno dopo, con una possibile disattivazione del catalizzatore. Infatti nelle prove ssd7 successive si può osservare una riattivazione del catalizzatore, con prestazioni pressoché uguali a quelle del giorno precedente.

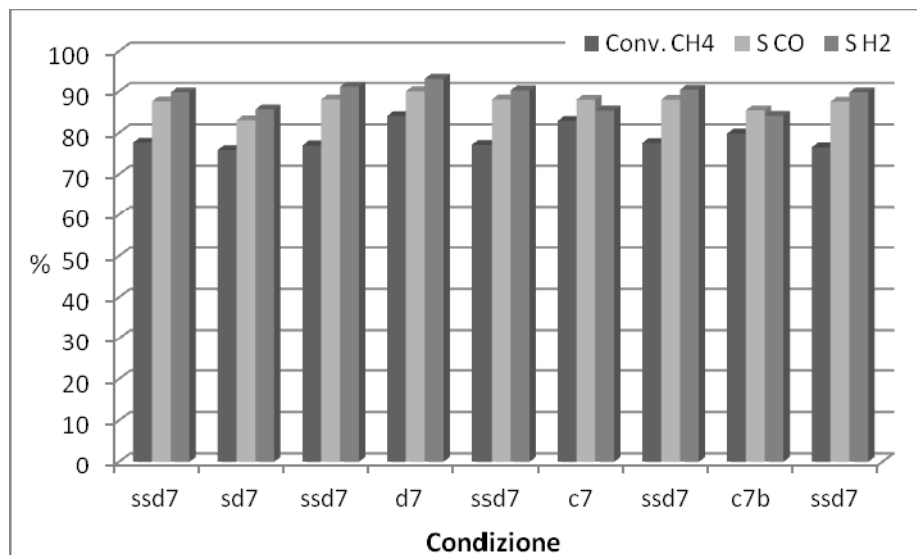


Fig. 4.2 - Attività catalitica di RhMgAl_003_C9 in funzione delle condizioni di reazione

Nella condizione della prova d7, alimentando una miscela gassosa $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/20$ v/v (come nelle prove precedenti) ma con un valore inferiore di GHSV (14.800 h^{-1}), la conversione del CH_4 aumenta significativamente fino all'84% e le selettività raggiungono il 90% per il CO e il 93% per l' H_2 . Diminuendo il valore di GHSV, l'attività catalitica aumenta in quanto da un lato sono inferiori le quantità di reagenti da convertire e dall'altro si modifica la distribuzione delle reazioni lungo il letto catalitico, ovvero la zona del letto catalitico nella quale avvengono le reazioni di ossidazione diminuisce, lasciando più siti per la conversione del CH_4 mediante steam (SR) a dry reforming (DR). Reimpostando le condizioni iniziali (ssd7), i valori di attività rimangono costanti rispetto alle prove precedenti, evidenziando la stabilità del catalizzatore.

L'aumento della concentrazione della miscela, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/4$ v/v, mantenendo costante il valore di GHSV (15.000 h^{-1}), porta ad un aumento della conversione di CH_4 e ad un arricchimento della miscela in CO rispetto all' H_2 . La conversione del CH_4 è dell'83%, con selettività in CO e H_2 rispettivamente dell'88% e 85%. All'aumentare delle concentrazioni di CH_4 e O_2 , nella prima parte del letto catalitico la temperatura aumenta in conseguenza del calore prodotto dalle reazioni di ossidazione. Il calore prodotto può essere trasferito alla parte inferiore del letto catalitico, aumentando così l'attività nella reazione di SR. Nella prova

successiva c7b, dove la miscela è più concentrata $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/4$ v/v e si opera con una GHSV inferiore (11.500 h^{-1}), si osserva una diminuzione generale delle prestazioni catalitiche dovuto ad un calore generato inferiore legata alla minore quantità di reagenti alimentata. I risultati di questa prova sono una conversione del CH_4 pari all'80%, con l'85% ed l'84% di selettività in CO e H_2 . La figura 4.2 evidenzia come durante le prove c7 e c7b si verifichi una disattivazione del catalizzatore. Nell'ultima prova (ssd7) l'attività è simile a quelle delle prove discusse in precedenza, con una conversione di CH_4 del 76% e selettività in CO e H_2 rispettivamente dell'88% e 90%.

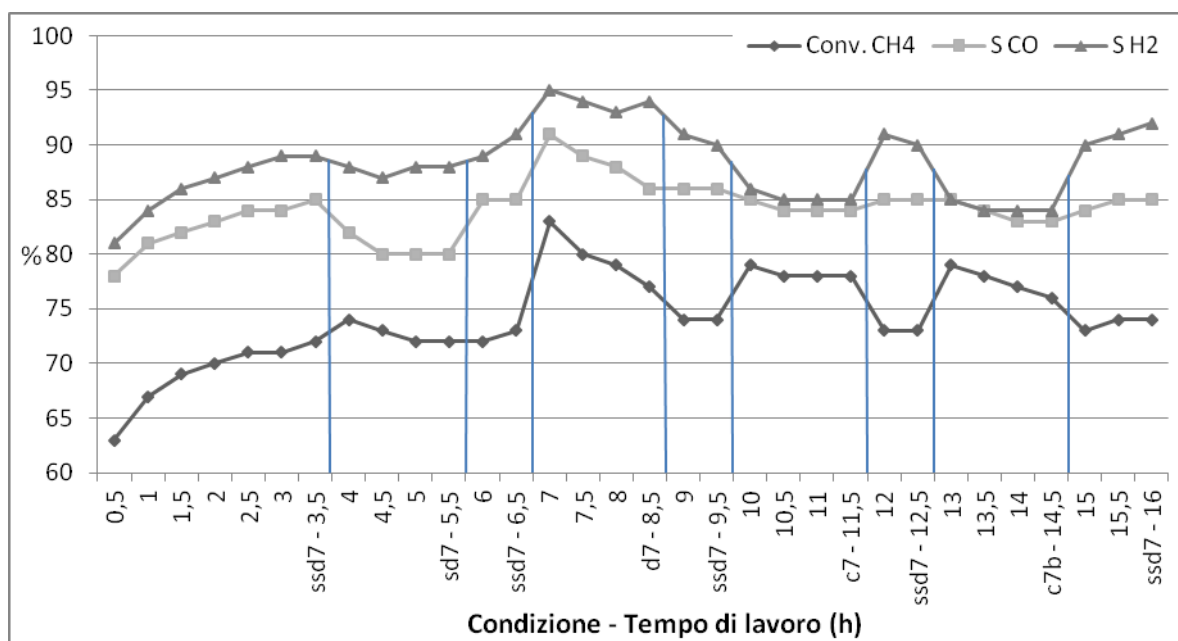


Fig. 4.3 - Rappresentazione grafica delle prove svolte con catalizzatore RhMgAl_{0.06}

Nel secondo catalizzatore di riferimento è stata raddoppiata la concentrazione dei cationi a 0.06 M; gli andamenti della conversione e delle selettività nelle prove catalitiche sono riassunti nelle figure. 4.3 e 4.4. Come per il catalizzatore precedente si osserva un'attivazione durante la prova iniziale (ssd7): al termine della prova, il catalizzatore presenta una conversione di CH_4 del 72% e selettività in CO e H_2 , rispettivamente dell'85% e 89%, con prestazioni leggermente inferiori a quelle del catalizzatore precedente (RhMgAl_{0.03}). Diminuendo il valore di GHSV da 63.000 a 38.400 h^{-1} , mantenendo però costante la composizione della miscela gassosa $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/20$ v/v, si osserva un aumento della conversione del 2% ed una diminuzione della selettività in CO del 4%, mentre rimane costante la selettività in H_2 . L'ulteriore riduzione del valore di GHSV (14.800 h^{-1} ; prova d7) porta ad un aumento dei valori sia della conversione che delle selettività. In questa condizione

la conversione di CH₄ è dell'80%, con selettività in CO e H₂ dell'89% e 94%. Al diminuire del valore di GHSV (prove sd7 e d7) la zona di ossidazione in testa al letto catalitico è inferiore, aumentando la zona di SR ed attivando la reazione di water gas shift (WGS). Tuttavia, il minore calore prodotto nella prova d7 porta ad una rapida disattivazione. Nella prova con la miscela più concentrata (c7) il calore generato attiva il catalizzatore, con un'attività costante in funzione del tempo di reazione, mentre nella prova c7b al diminuire del valore di GHSV il catalizzatore evidenzia una parziale disattivazione. La prova ssd7 evidenzia un andamento lievemente crescente della conversione e delle selettività, con il 74% di CH₄ convertito e 85% e 91% di selettività in CO e H₂, indice di un'attivazione durante le prove catalitiche.

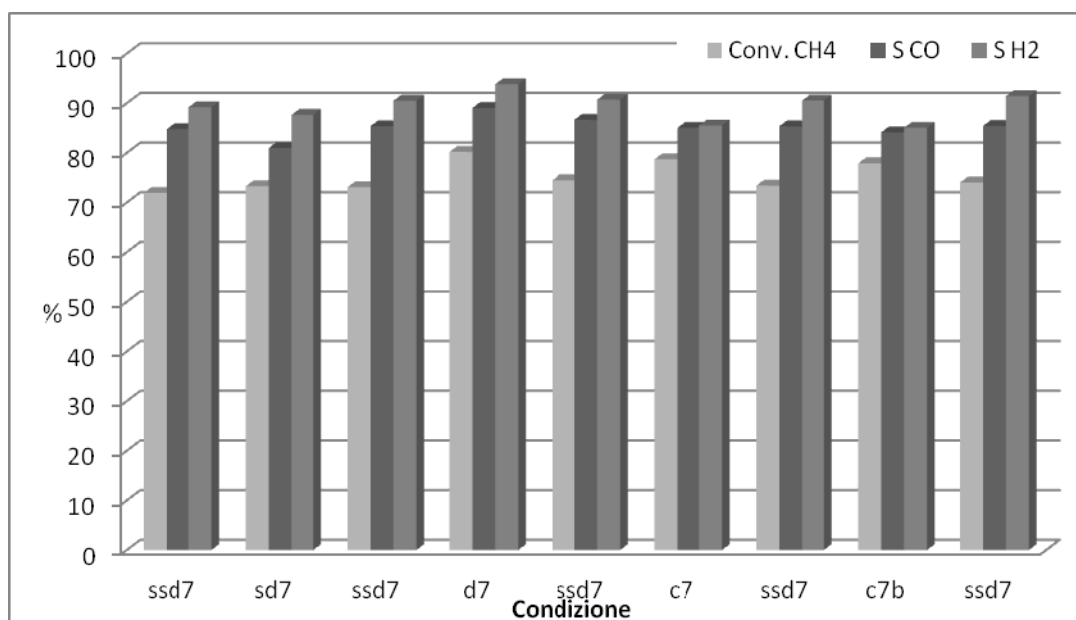


Fig. 4.4 - Attività catalitica di RhMgAl_{0.06}C₉ in funzione delle condizioni di reazione

4.1.2 Catalizzatori contenenti Ce

I catalizzatori contenenti Ce mostrano prestazioni catalitiche inferiori a quelle dei campioni ottenuti per elettrosintesi di composti tipo idrotalcite. I risultati per il campione preparato da una soluzione con concentrazione 0.03M sono riportati nelle figure 4.5 e 4.6. Nella prova iniziale il catalizzatore mostra una bassa conversione iniziale che, anche se si osserva una certa attivazione, raggiunge al massimo il 46%. Inoltre, a differenza delle prove precedenti si osserva una bassa selettività in H₂, con una conversione del O₂ sempre totale. I risultati catalitici suggeriscono un numero ridotto di siti attivi, che non consentono di realizzare la

reazione di SR nella seconda parte del letto catalitico. La diminuzione della selettività in H_2 potrebbe essere una conseguenza della reazione fra H_2 e O_2 che non ha reagito con il CH_4 , per formare H_2O . Diminuendo il valore di GHSV a 38.400 h^{-1} si osserva un lieve miglioramento della conversione di CH_4 , anche se il catalizzatore non sembra stabile. L'ulteriore diminuzione del valore di GHSV a 14.800 h^{-1} porta ad una conversione più elevata (56%), con un aumento della selettività in H_2 (71%), diminuendo così le differenze fra le selettività in CO e in H_2 . Tuttavia, in questa condizione si osserva anche la disattivazione del catalizzatore con il tempo di reazione.

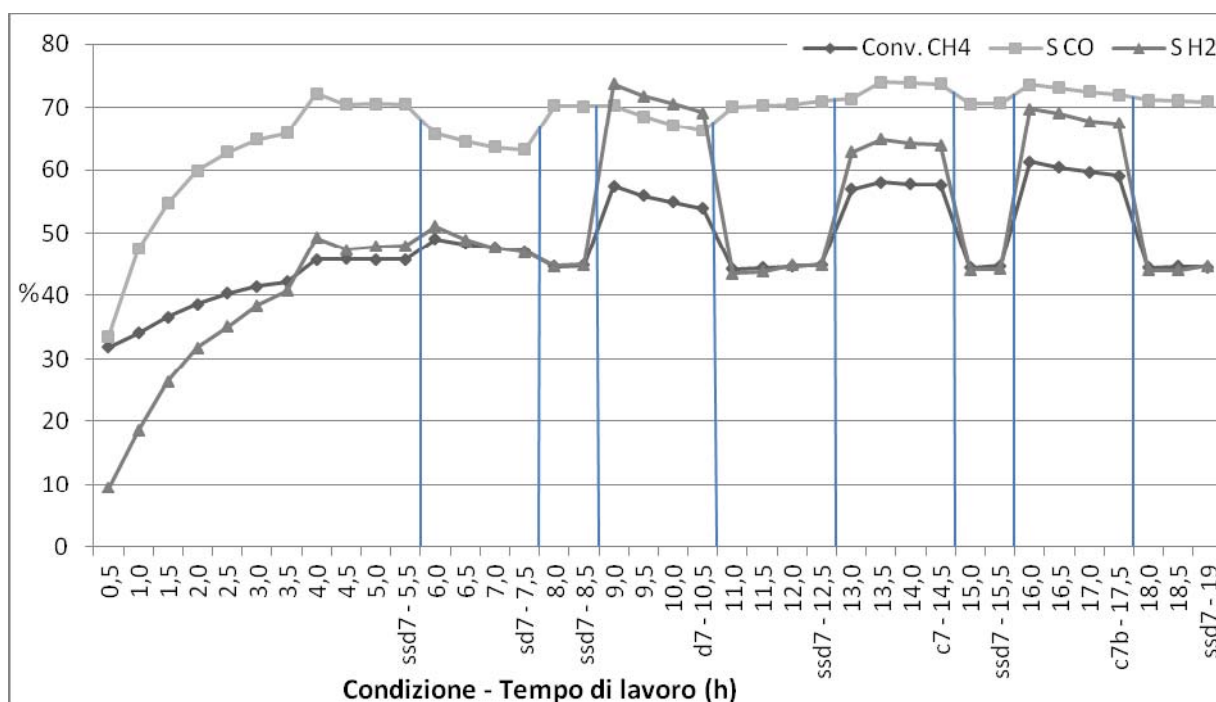


Fig. 4.5 - Rappresentazione grafica delle prove svolte con il catalizzatore RhCeAl_0.03_C9

Come per i catalizzatori precedenti, nelle prove con la miscela concentrata, $CH_4/O_2/He = 2/1/4\text{ v/v}$, sia con un valore di GHSV di 15.000 h^{-1} (prova c7) che di 11.500 h^{-1} (prova c7b) la conversione del CH_4 aumenta. Inoltre diminuiscono le differenze fra la selettività in CO e quella in H_2 . Questi risultati indicano che il calore generato nelle reazioni di ossidazione promuove quella di SR. Tuttavia, operare a bassi valori di GHSV (prova c7b) anche se si osserva un leggero miglioramento delle prestazioni rispetto alla prova c7, porta alla diminuzione progressiva dell'attività catalitica.

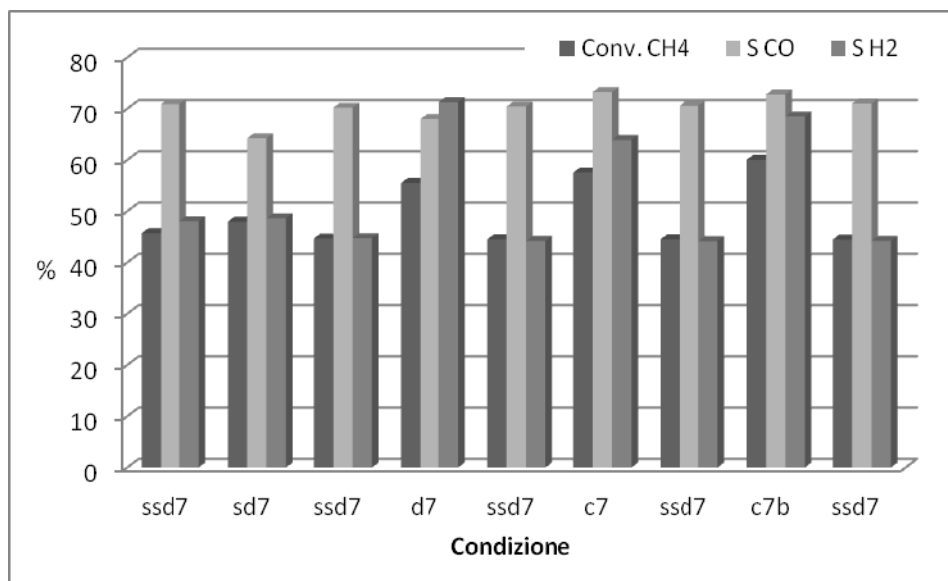


Fig. 4.6 - Attività catalitica di ReCeAl_0.03_C9 in funzione delle condizioni di reazione

L'andamento costante dei risultati della prova ssd7 sembra indicare che il campione è stabile quando il calore prodotto dalla reazione è alto e la quantità di reagenti inviati bassa. Pertanto, si può ipotizzare che sia la modesta quantità di fase catalitica depositata che pregiudica l'attività nelle reazioni secondarie (SR e WGS).

Il secondo catalizzatore preparato sempre per elettrodeposizione, ma raddoppiando la concentrazione dei cationi (0,06), mostra prestazioni catalitiche peggiori di quelle del campione precedente. I dati di conversione e selettività sono raccolti in figura 4.7. L'andamento delle prestazioni catalitiche in funzione dei valori di GHSV nelle prove con la miscela più diluita è simile a quello del catalizzatore precedente, con valori di conversione bassi ed una selettività in H₂ inferiore a quella in CO, con l'esclusione della prova d7, dove i valori di selettività sono simili. Dai valori nelle prove ssd7 si evidenzia una leggera attivazione dopo la prova sd7, che rimane costante dopo la prova d7. Le prove catalitiche con la miscela più concentrata non sono state effettuate, considerando la modesta attività del catalizzatore.

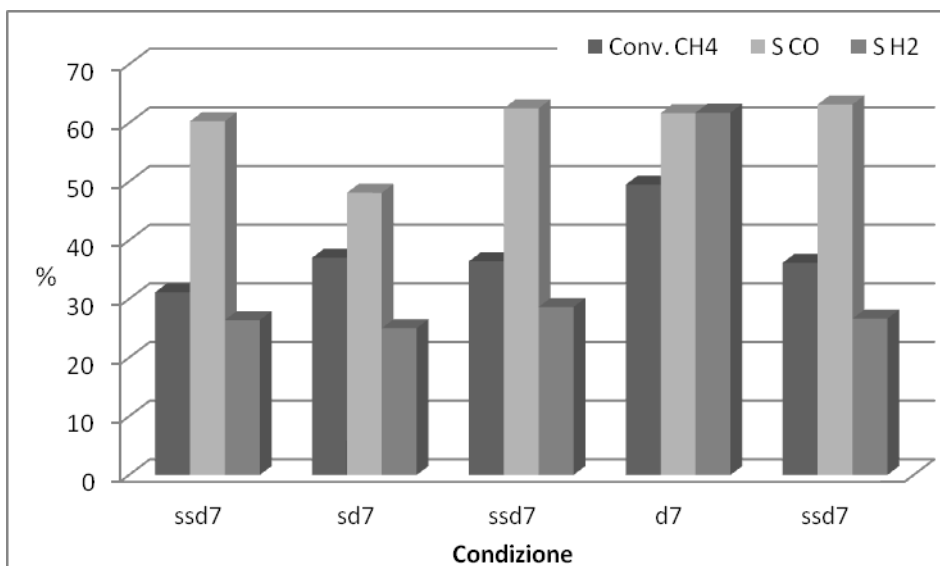


Fig. 4.7 - Attività catalitica di ReCeAl_0.06_C9 in funzione delle condizioni di reazione

4.2 Caratterizzazione

Requisiti basilari per l'attività di un catalizzatore strutturato sono il ricoprimento del supporto con la fase attiva, che deve essere omogeneo, e la stabilità sia chimica che meccanica, in quanto non deve staccarsi nelle manipolazione e nelle prove catalitiche. La caratterizzazione del film catalitico depositato sulla schiuma FeCrAlY per elettrosintesi è stata effettuata mediante SEM/EDS.

4.2.1 Catalizzatori di riferimento

Nelle immagini acquisite al microscopio elettronico di scansione (SEM) è possibile vedere come utilizzando una soluzione di concentrazione 0.03M il precursore tipo idrotalcite risulti depositato in maniera omogenea su tutta la schiuma metallica utilizzata come supporto (Fig. 4.8), con particelle di dimensioni di circa 1 μm . Il grado di ricoprimento elevato è indice di una corretta sintesi, mentre la presenza di crepe nel ricoprimento può essere attribuita all'asciugatura in stufa del precursore. La composizione chimica del ricoprimento dipende dallo spessore: nei film sottili la quantità di Mg depositata è superiore a quella nella soluzione elettrolitica di partenza, mentre il film è arricchito in Al e Rh quando lo spessore aumenta. Questi risultati indicano una modifica nella sequenza di precipitazione dei cationi al procedere della elettrosintesi, come osservato in precedenza per materiali.¹⁷³ Perciò sembrerebbe che le condizioni di sintesi siano valide per il ricoprimento della schiuma, anche se si osservano variazioni nella composizione chimica del film.

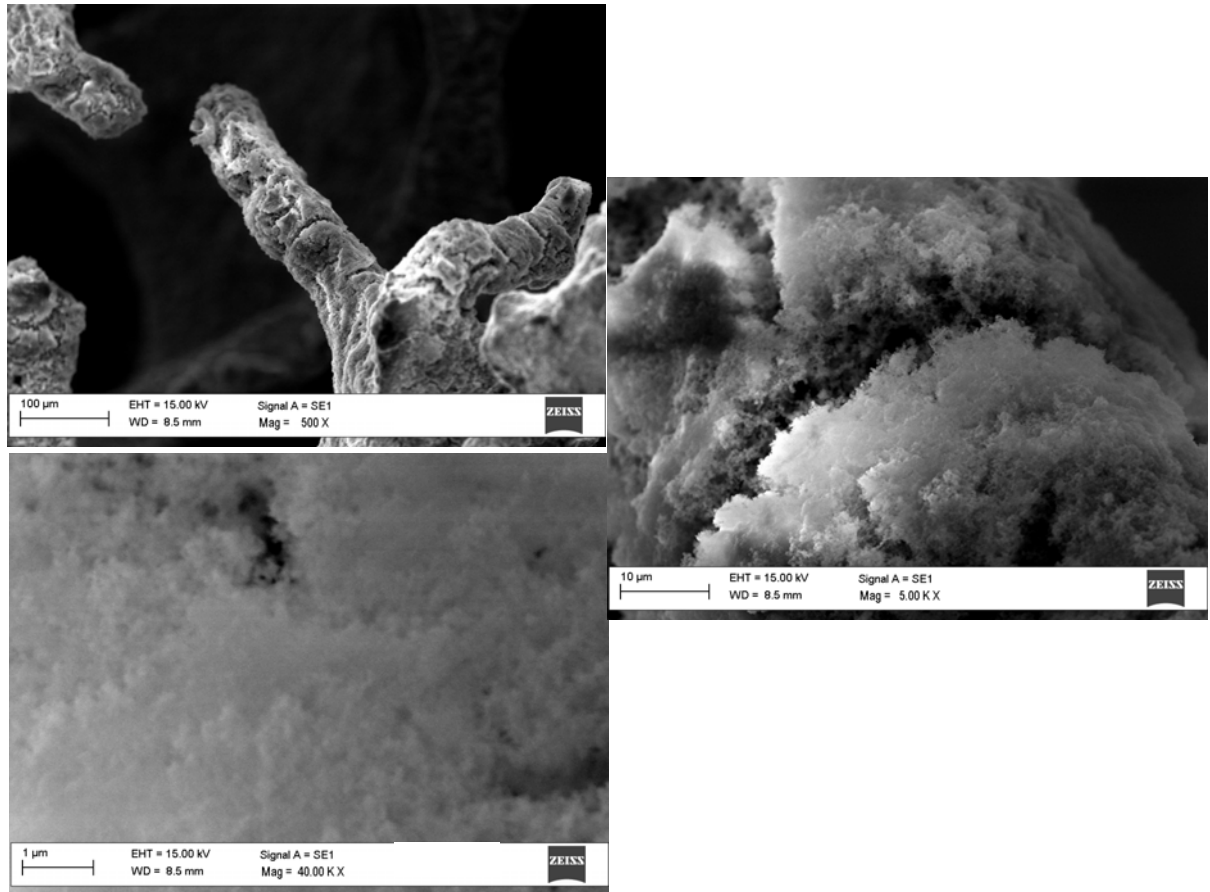


Fig. 4.8 - Immagini SEM del campione RhMgAl_003 prima della calcinazione

Il campione calcinato (Fig. 4.9) mostra crepe più evidenti nel ricoprimento attribuibili al trattamento termico del solido depositato, che si decompone liberando NO_2 , H_2O e CO_2 . La perdita di peso e la contemporanea formazione di ossidi più compatti con differenti coefficienti di espansione termica sono responsabili della formazione delle numerose crepe. Il catalizzatore si presenta come un aggregato di particelle con le stesse dimensioni del campione non calcinato. La quantità di alluminio misurata mediante EDS è maggiore che nel precursore, in conseguenza della formazione di uno strato protettivo di allumina per ossidazione del alluminio della lega durante la calcinazione.

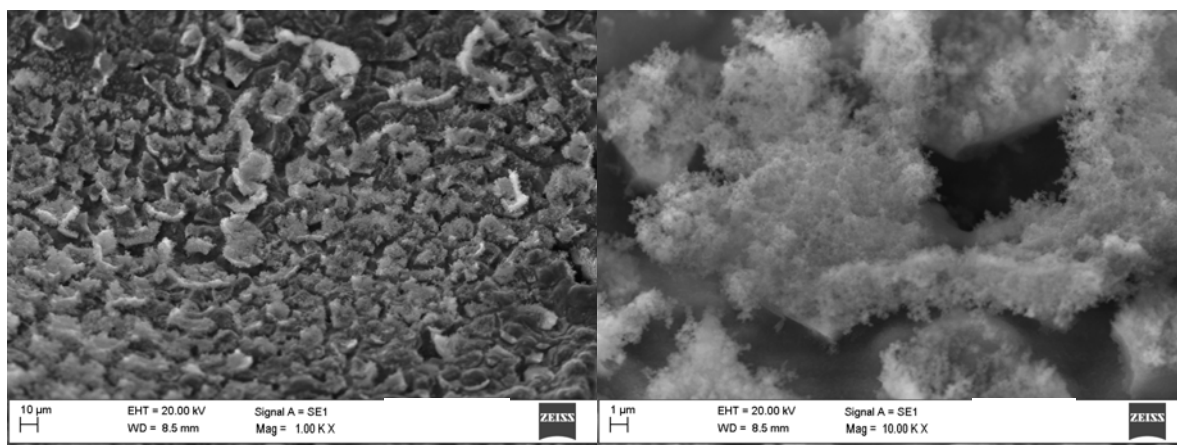


Fig. 4.9 - Immagini SEM del campione RhMgAl_003 calcinato

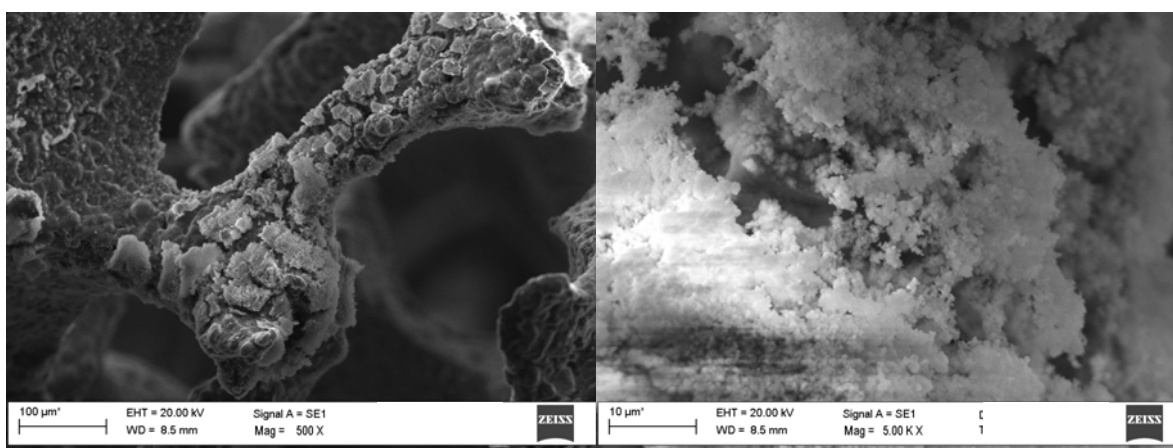


Fig. 4.10 - Immagini SEM del campione RhMgAl_003 scaricato

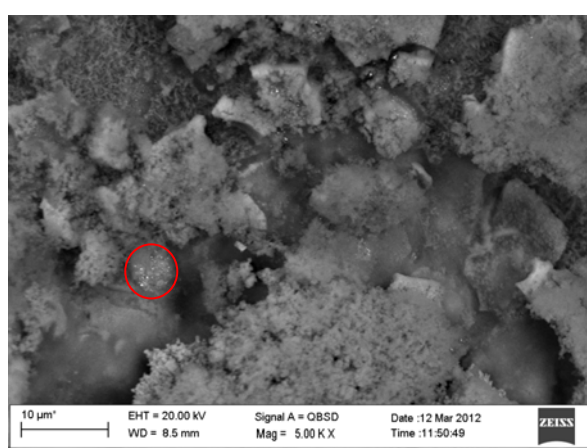


Fig. 4.11 - Visualizzazione SEM in back scattering di RhMgAl_003 scaricato

La morfologia del catalizzatore scaricato è abbastanza simile a quella del catalizzatore calcinato, con dimensione delle particelle simili (Fig. 4.10). Il Rh è visibile soltanto come

particelle metalliche in alcune zone della superficie della schiuma di supporto (cerchiate in rosso in Fig 4.11), indicando una generale buona dispersione. L' Al_2O_3 formatosi durante la calcinazione per ossidazione della lega metallica funge da collante tra la schiuma metallica di supporto e la fase catalitica depositata. In alcune zone del catalizzatore scaricato è visibile un minore grado di ricoprimento, attribuibile agli stress termici, all'elevata velocità del flusso ed ai differenti coefficienti di espansione termica.

L'aumento della concentrazione dei cationi nella soluzione elettrolitica (da 0,03 a 0,06 M) comporta non solo la deposizione di una maggiore quantità di solido, ma anche modifiche nella sua composizione. Come nel campione precedente, si possono osservare strati di ricoprimento a differente morfologia, confermando la precipitazione sequenziale. Negli strati più esterni il solido è arricchito in Rh ed Al a scapito del Mg. Rispetto al campione preparato con una minore concentrazione dei cationi, minore è il rapporto Mg/Rh nel campione RhMgAl_006, indice di un maggiore contenuto di Rh nella parte esterna del ricoprimento. Dalle immagini del catalizzatore scaricato (Fig. 4.12), si può osservare come anche dopo reazione la schiuma metallica di supporto sia ancora per buona parte ricoperta, anche se sono visibili crepe di dimensioni superiori rispetto a quelle nel campione calcinato. Inoltre si può osservare la formazione di particelle di Rh in alcune zone della superficie (Fig. 4.13) in conseguenza della disomogeneità della composizione del film nel precursore ottenuto per elettrosintesi.

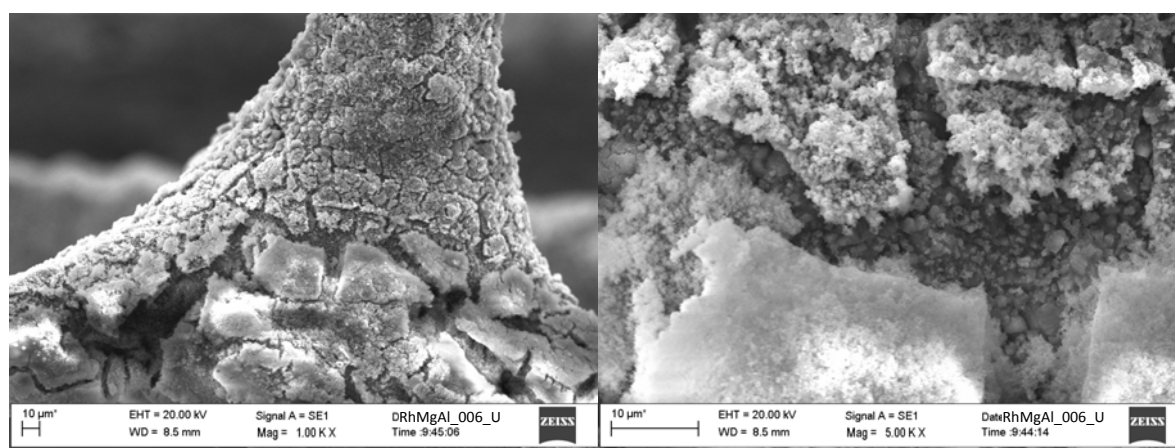


Fig. 4.12 - Immagini SEM del campione RhMgAl_006 scaricato

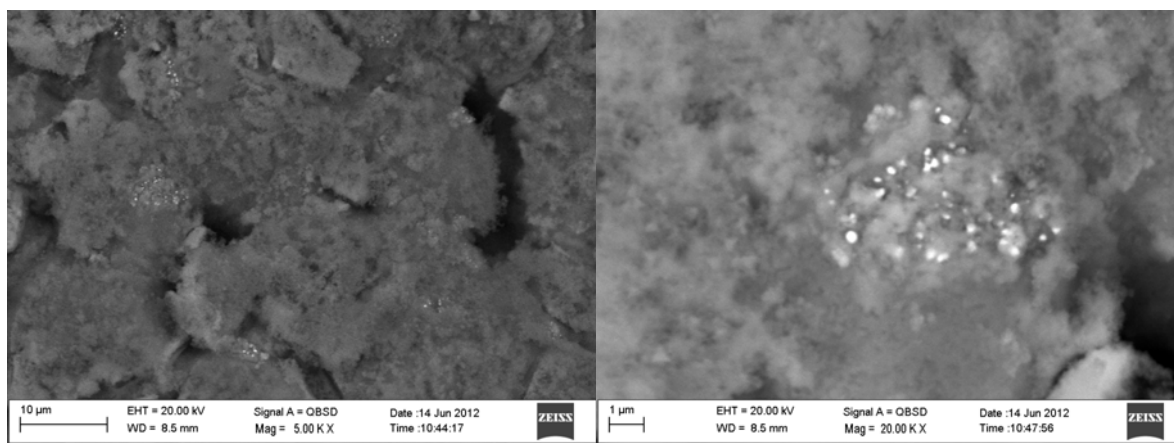


Fig. 4.13 - Immagini SEM del campione RhMgAl_006 scaricato

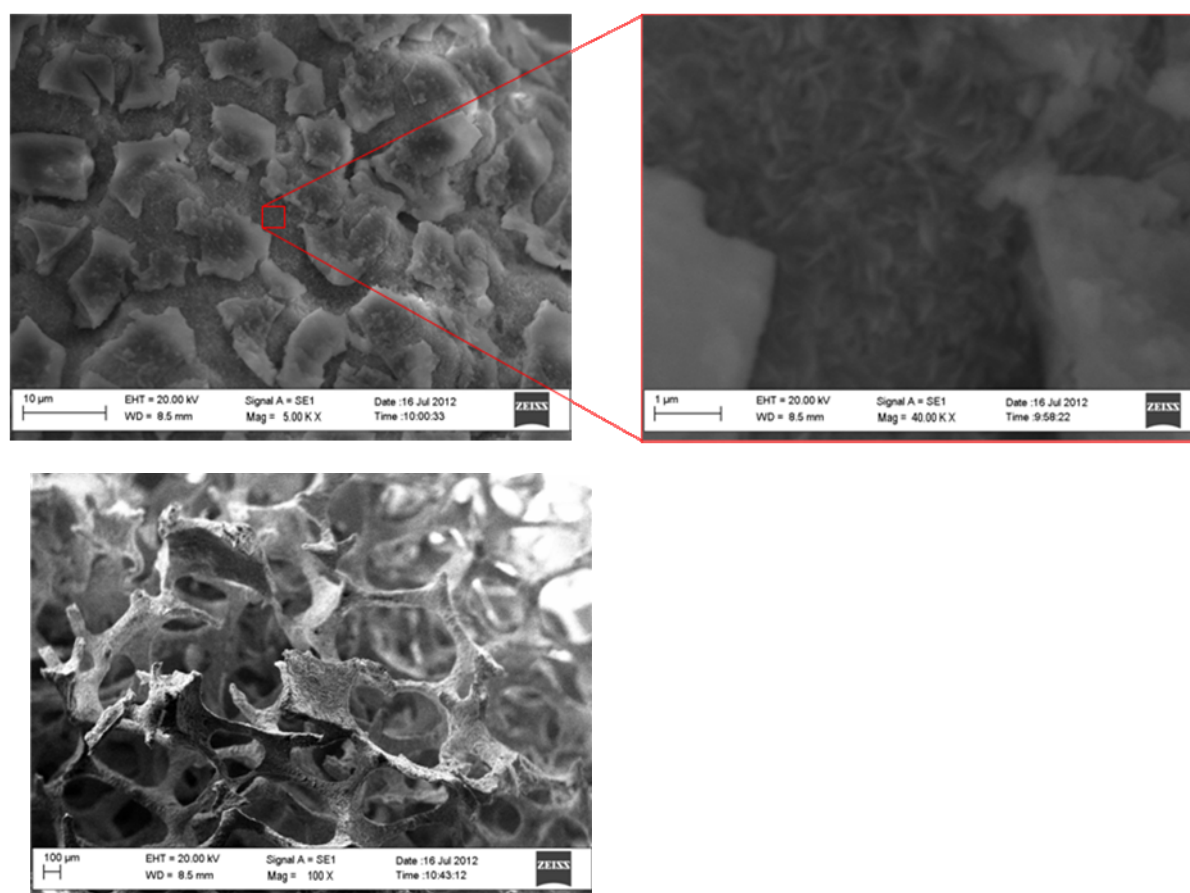


Fig. 4.14 - Immagini SEM del campione RhCeAl_003 calcinato

4.2.2 Catalizzatori contenenti Ce

Le immagini SEM dei campioni contenenti Rh, Ce e Al (non riportati) mostrano come il metodo di elettrosintesi porti non solo ad una modesta deposizione del precursore, ma anche ad una deviazione della sua composizione rispetto alla composizione della soluzione

elettrolitica. Il precursore è costituito principalmente di Al, con un modesto contenuto di Ce. L'applicazione delle stesse condizioni di sintesi utilizzate per i composti tipo idrotalcite non sono ottimali in questo caso. Dopo calcinazione il ricoprimento è formato da “flakes” di catalizzatore sopra ad uno strato di particelle aghiformi (Fig. 4.14). Le particelle aghiformi sono attribuibili alla formazione di Al_2O_3 sia per decomposizione dell'idrossido di alluminio elettrosintetizzato che per ossidazione dell'Al contenuto nella lega della schiuma metallica di supporto. La fase catalitica calcinata è principalmente costituita da Al_2O_3 , con una bassa percentuale in CeO_2 (con valori massimi misurati del 10 % p/p circa) ed un basso contenuto di ossido di Rh (al massimo circa 2 % p/p).

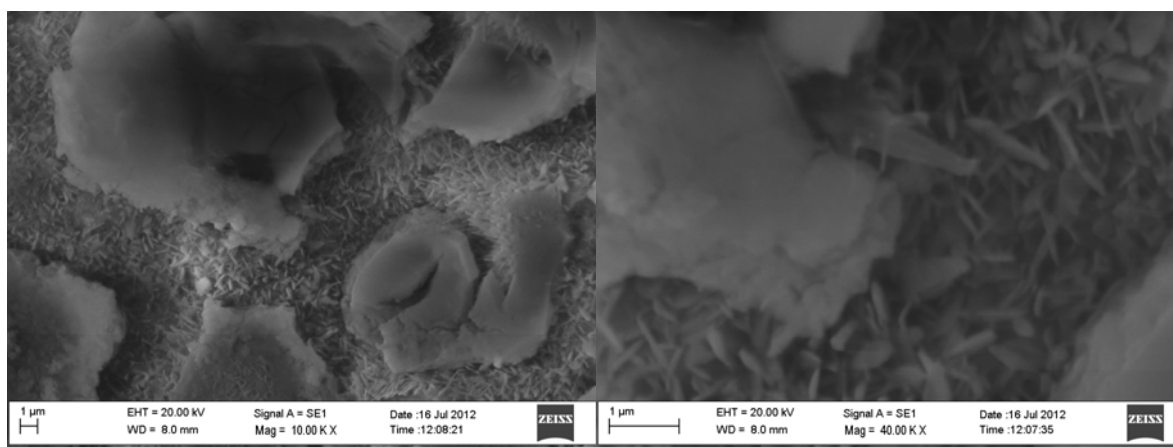


Fig. 4.15 - Immagini SEM del campione RhCeAl_003 scaricato

Come nei campioni con precursori tipo idrotalcite, anche in questi catalizzatori l' Al_2O_3 ottenuta dall'ossidazione superficiale della lega della schiuma favorisce l'adesione della fase catalitica al supporto. Infatti nel campione scaricato si osserva ancora la presenza di “flakes” di catalizzatore; dopo le prove catalitiche; la quantità e le dimensioni delle particelle di Al_2O_3 nelle parti di schiuma non ricoperte aumentano notevolmente, suggerendo un'ulteriore ossidazione dell'Al della lega durante le prove catalitiche (Fig. 4.15). Nel catalizzatore scaricato oltre ad osservarsi un ricoprimento inferiore rispetto al campione calcinato, è possibile osservare sulla fase attiva la formazione di particelle di rodio di circa $0.05 \mu\text{m}$, anche se il campione con un contenuto inferiore di Rh,(Fig. 4.16) sembra meno stabile nei confronti dei fenomeni di sinterizzazione.

La deposizione del precursore nel campione preparato con la soluzione dai cationi 0.06M porta ad un migliore ricoprimento rispetto al campione precedente, anche se si osservano ancora delle differenze nella composizione del film con rispetto alla soluzione di elettrosintesi

Tuttavia, il film appare non omogeneo, con una modesta adesione ed uno spessore molto sottile (Fig. 4.17)

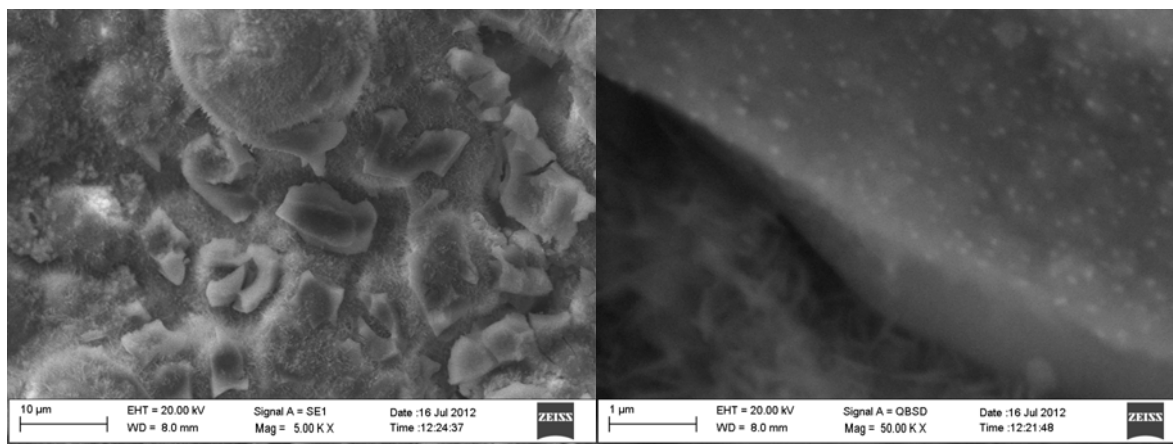


Fig. 4.16 - Immagini SEM del campione RhCeAl_003 scaricato

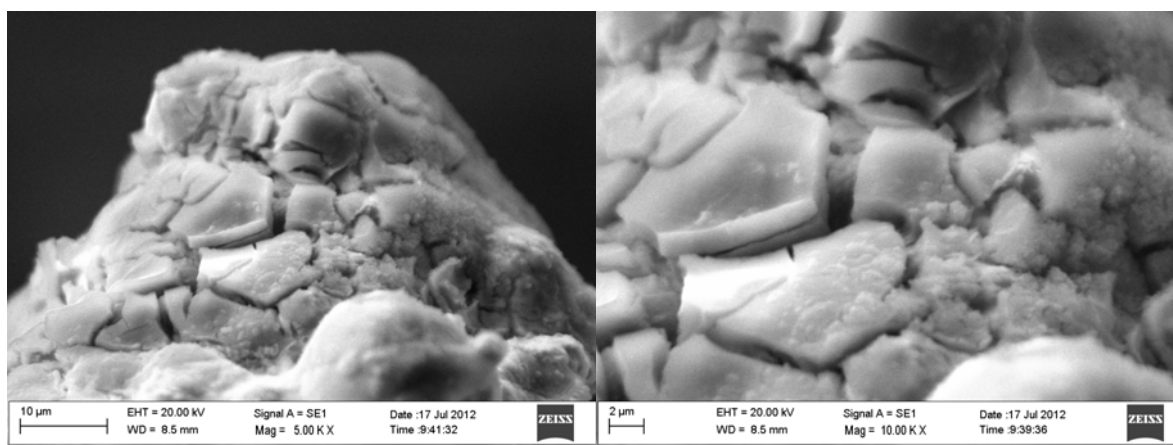


Fig. 4.17 - Immagini SEM del campione RhCeAl_006 prima della calcinazione

4.3 Confronto dei catalizzatori

I catalizzatori utilizzati come riferimento erano campioni studiati ed ottimizzati in precedenza, mentre le prove effettuate con i catalizzatori strutturati ottenuti per elettrodeposizione di sistemi contenente cerio erano, invece, di tipo esplorativo. Utilizzando la metodologia di sintesi dei campioni di riferimento non si sono ottenute conversioni e selettività elevate. Una prima differenza osservabile tra i catalizzatori ottenuti da precursori tipo idrotalcite e quelli contenenti cerio è nella quantità di fase attiva depositata: i catalizzatori RhCeAl presentano uno strato molto sottile e poco omogeneo di catalizzatore, che limita la quantità di reagenti che è possibile convertire. Un'ulteriore differenza è nella disomogeneità della fase catalitica:

nei catalizzatori RhCeAl, nella quale il rapporto atomico è in alcuni casi molto differente rispetto a quello della soluzione utilizzata teorico; inoltre, nei catalizzatori scaricati si possono osservare particelle di Rh di notevoli dimensioni ($0.05 \mu\text{m}$), indice di una bassa dispersione del metallo che pregiudica l'attività catalitica. Il basso quantitativo depositato e la modesta dispersione del metallo sono in accordo con i risultati delle prove catalitiche su questi campioni, nelle quali si osserva una bassa conversione del CH_4 ed un'elevata alta selettività in CO, sintomi di un ruolo modesto delle reazioni di SR e WGS attribuibile al modesto numero di siti attivi.

5. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata valutata l'attività catalitica di sistemi Rh-CeO₂-Al₂O₃ nell'ossidazione parziale catalitica (CPO) del metano. Sono stati sviluppati catalizzatori "bulk" contenenti diversi quantità di Ce (10% e 20% p/p) e preparati con differenti metodi di sintesi (coprecipitazione o sintesi con urea e trattamento idrotermale in un forno a microonde) e catalizzatori strutturati costituiti da una schiuma metallica FeCrAlY ricoperta per elettrosintesi con un sottile strato di catalizzatore. Le attività dei catalizzatori sono state confrontate con quelle di alcuni catalizzatori di riferimento.

Il metodo di sintesi influenza significativamente le proprietà dei catalizzatori: la coprecipitazione permette di ottenere precursori con una bassa cristallinità e con il Ce disperso in una matrice boehmitica. La sintesi con urea porta invece a materiali con una cristallinità più elevata, associata ad una maggiore segregazione di fasi contenenti Ce o Al. Queste differenze si riflettono sulle proprietà dei catalizzatori: quelli preparati per coprecipitazione mostrano aree superficiali elevate ed una struttura mesoporosa, mentre i campioni preparati con urea e trattamento idrotermale esibiscono aree superficiali basse ed una struttura macroporosa. La differente dispersione della ceria nell'allumina ne modifica riducibilità e, di conseguenza, la capacità di scambio dell'ossigeno, che è più elevata nei catalizzatori ottenuti per coprecipitazione.

Valutando le prestazioni catalitiche dei campioni, sia in condizione lontane che prossime all'equilibrio termodinamico (di maggiore interesse industriale) è stata messa in evidenza l'influenza delle proprietà morfologiche, strutturali e di ossido/riduzione. I catalizzatori preparati per coprecipitazione mostrano le migliori proprietà catalitiche, in alcuni casi superiori a quelle dei catalizzatori di riferimento. Si può quindi affermare che fasi molto disperse sono ideali per la reazione di CPO, anche se occorre sottolineare come entrambe le tipologie di catalizzatori si siano dimostrate stabili per tutta la durata delle prove catalitiche. Un altro fattore importante è la quantità di cerio all'interno dei campioni: quelli con la quantità più elevata sono più attivi, indipendentemente dal metodo di sintesi, in relazione alla maggiore quantità di CeO₂ disponibile.

Per i catalizzatori strutturati le condizioni di elettrosintesi utilizzate, anche se valide per ottenere fasi tipo idrotalcite, non si sono dimostrate ottimali per la preparazione dei precursori contenenti Ce. La modesta deposizione del precursore sulla schiuma metallica durante

l'elettrosintesi porta ad attività molto inferiori rispetto a quella dei catalizzatori di riferimento ottenuti da precursori tipo idrotalcite.

6. Bibliografia

- ¹ R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G Fierro, *Chem.Rev.* 107 (2007) 3952.
- ² J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catal. Today* 139 (2009) 244.
- ³ <http://www.iea.org/techno/essentials5.pdf> International Energy Agency (2007).
- ⁴ <http://www.iea.org/papers/2006/hydrogen.pdf> International Energy Agency (2006).
- ⁵ N. Muradov, *J. Power Sources* 118 (2003) 320.
- ⁶ T.J. Remans, G. Jenzer, A. Hoek, in: G. Ertl, H. Knoezinger, F. Schueth, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim D, 2008, p 2994.
- ⁷ T. Mokrani, M. Scurrrell, *Catal. Rev.* 51 (2009) 1.
- ⁸ C. Perego, R. Bortolo, R. Zennaro, *Catal. Today* 142 (2009) 9.
- ⁹ J.A. Velasco, L. Lopez M. Velásquez, M. Boutonnet, S. Cabrera, S. Järås, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2 (2010) 222.
- ¹⁰ M.J. Economides, D.A. Wood, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 1 (2009) 1.
- ¹¹ G. Tangen, M.J. Mølnvik, *Appl. Energy* 86 (2009) 244.
- ¹² I. Dybkjær, T.S. Christensen, in: E. Iglesia, J. J Spivey, T. H. Fleish (Eds), *Natural Gas Conversion VI*, Elsevier, AmsterdamNL, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 136 (2001), p435.
- ¹³ J.M. Norbeck, J.W. Heffel, T.D. Durbin, B. Tabarra, J.M. Bowden, M.C. Montani, *Society of Automotive Engineeres Inc.*, Warrendale, PA, 1996, p.548.
- ¹⁴ S.A. Grigoriev, V.I. Porembsky, V.N. Fateev, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 171.
- ¹⁵ M.A. Sigurbjornsdottir, J. Orlygsson, *Appl. Energy* 97 (2012) 785.
- ¹⁶ T. Hoshino, D.J. Johnson, J.L. Cuello, *Biores. Technol.* 120 (2012) 233.
- ¹⁷ N. Muradov, *J. Power Sources* 118 (2003) 320.
- ¹⁸ M.F. Demirbas, *Energy Sources* 28 (2006) 245.
- ¹⁹ O. Yamada, *Thin Solid Films* 509 (2006) 207.
- ²⁰ M. Asadullah, S.I. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige, *Env. Sci. Technol.* 36 (2002) 4476.
- ²¹ A. Demirbas, *Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2004) 219.
- ²² C.E. Efika, C. Wu, P.T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 95 (2012) 87.
- ²³ M.P. Lai, W.H. Lai, R.F. Horng, *J. Power Sources* 217 (2012) 407.
- ²⁴ D.B. Levin, L. Pitt, M. Love, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 173.
- ²⁵ K. Nath, D. Das, *J. Scient. Indus. Research* 63 (2004) 729.
- ²⁶ I.K. Kapdan, F. Kargi, *Enzyme Microbial Techn.* 38 (2006) 569.

-
- ²⁷ D. Sanfilippo, “7th Venezuelan Joint Venture Meeting” Maracaibo, November 20-23, 1996.
- ²⁸ M.E.E. Abashar, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 799.
- ²⁹ K. McHugh, *Hydrogen Production Methods*, MPR Associates Inc., 2005, p. 41.
- ³⁰ D.E. Ridler, M.V. Twigg, *Catalyst Handbook*, 2nd Ed. Wolfe Publishing, London UK, (1989) p. 224.
- ³¹ J.R. Rostrup-Nielsen, T. Rostrup-Nielsen, *Cattech* 6 (2002) 150.
- ³² P. Rostrup-Nielsen, J.S. Sehested, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 65.
- ³³ A.M. Adris, B.B. Pruden, C.J. Lim, J.R. Grace, *The Can. J. Chem. Eng.* 74 (1996) 177.
- ³⁴ D.L. King, K.P. Brooks, C.M. Fisher, L. Pederson, G. Rawlings, S.V. Stenkamp, W. TeGrotenhuis, R. Wegeng, G.A. Whyatt, in: Y. Wang, J.D. Holladay (Eds.), ACS, Washington DC USA (2005) p. 19.
- ³⁵ A.Y. Tonkovich, S. Perry, Y. Wang, W.A. Rogers, D. Qui, Y. Peng, *Chem. Eng. Sci.* 98 (2004) 575.
- ³⁶ J. Rostrup-Nielsen, in: I.T. Horwath (Ed.), *Encyclopedia of Catalysis*, Wiley Interscience, New York USA (2003) 4.
- ³⁷ M. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, S. Ahmed, *Catal. Today* 77 (2002) 3.
- ³⁸ M. Krumpelt, *Fuel Processing Session Summary*, Baltimore MD USA, 1999.
- ³⁹ R.J. Bellows, DOE, Baltimore MD USA, 1999.
- ⁴⁰ F. Joensen, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Power Sources* 105 (2002) 195.
- ⁴¹ X.E. Verykios, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1045.
- ⁴² D. Li, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* 408 (2011) 1.
- ⁴³ C. Shi, A. Zhang, X. Li, S. Zhang, A. Zhu, Y. Ma, C. Au, *Appl. Catal. A* 431– 432 (2012) 164.
- ⁴⁴ M. Prettre, C. Eichner, M. Perrin, *Trans. Faraday Soc.* 43 (1946) 335.
- ⁴⁵ I. Dybkjær, *Fuel Proc. Technol.* 42 (1995) 85-107.
- ⁴⁶ K.L. Horn, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A* 211 (2001) 53.
- ⁴⁷ D.A. Hickman, L.D. Schmidt, *J. Catal.* 138 (1992) 267.
- ⁴⁸ U. Olsbye, E. Tangstad, I. M. Dahl, in: “Natural Gas Conversion II” p. 303, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- ⁴⁹ Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Adv. Catal.* 48 (2004) 297.
- ⁵⁰ G.A. Foulds, J. A. Lapszewicz, *Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK (1994) ch.10.

-
- ⁵¹ L.J. Coleman, E. Croiset, W. Epling, M. Fowler, R.R. Hudgins, *Catal. Lett.* 128 (2009) 144.
- ⁵² S.C. Tsang, J.B. Claridge, M.H.L. Green, *Catal. Today* 23 (1995) 3.
- ⁵³ A.P.E. York, T. Xiao, M.H.L. Green, *Top Catal.* 22 (2003) 345.
- ⁵⁴ Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 34 (1995) 41.
- ⁵⁵ C. Li, C.C. Yu, S.K. Shen, *Catal. Lett.* 75 (2001) 183.
- ⁵⁶ M. Maestri, D.G. Vlachos, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, *J. Catal.* 259 (2008) 211.
- ⁵⁷ A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi, P. Forzatti, *J. Catal.* 255 (2008) 241.
- ⁵⁸ R. Horn, K.A. Williams, N.J. Degenstein, L.D. Schmidt, *J. Catal.* 242 (2006) 92.
- ⁵⁹ J.B. Claridge, M.L.H. Green, S.C. Tsang, A.P.E. York, A.T. Ashcroft, P.D. Battle, *Catal. Lett.* 22 (1993) 299.
- ⁶⁰ [<http://www.infomine.com/investment/metal-prices>]
- ⁶¹ Y. Ji, W. Li, H. Xu, Y. Chen, *Catal. Lett.* 71 (2001) 45.
- ⁶² M. Gonzalez, N.N. Nicchio, B. Moraweck, G. Martin, *Mater. Lett.* 45 (2000) 15.
- ⁶³ S. Tang, J. Lin, K.L. Tan, *Catal. Lett.* 59 (1999) 129.
- ⁶⁴ R. Lødeng, E. Bjørgum, B.C. Enger, J.L. Eilertsen, A. Holmen, B. Krogh, M. Rønnekleiv, E. Rytter, *Appl. Catal. A* 223 (2007) 11.
- ⁶⁵ K. Huszar, G. Racz, G. Szekely, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 70 (1971) 287.
- ⁶⁶ D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K.C.C. Kharas, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 132 (1991) 117.
- ⁶⁷ C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen, *Appl. Catal. A* 346 (2008) 1.
- ⁶⁸ H. Y. Wang, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 75 (2001) 13.
- ⁶⁹ V.D. Sokolovski, J.C. Jeannot, N.J. Coville, D. Glasser, D. Hildebrandt, M. Mikao, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 461.
- ⁷⁰ S. Tang, J. Lin, K.L. Tan, *Catal. Lett.* 51 (1998) 169.
- ⁷¹ V.R. Choudhary, A.S. Mamman, *Fuel Proc. Technol.* 60 (1999) 203.
- ⁷² V.A. Tsipouriari, Z. Zhang, X.E. Verykios, *J. Catal.* 179 (1998) 283.
- ⁷³ V.A. Tsipouriari, X.E. Verykios, *J. Catal.* 179 (1998) 292.
- ⁷⁴ L. Cao, Y. Chen, W. Li, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 467.
- ⁷⁵ V.R. Choudhary, S.D. Sansare, A.S. Mamman, *Appl. Catal. A* 90 (1992) L1.
- ⁷⁶ W.J.M. Vermeiren, E. Blomsma, P.A. Jacobs, *Catal. Today* 13 (1992) 427.
- ⁷⁷ P. Leroi, B. Madani, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, S. Savin-Poncet, J.L. Boisquet, *Catal. Today* 91 (2004) 247.
- ⁷⁸ H.Y. Wang, E. Ruckenstein, *J. Catal.* 186 (1999) 129.

-
- ⁷⁹ Q.C. Yan, T.H. Wu, W.Z. Weng, H. Toghiani, H.L. Wan, C.U. Pittman Jr, *J. Catal.* 226 (2004) 247.
- ⁸⁰ R. Lanza, S.G. Jaras, P. Canu, *Appl. Catal. A* 325 (2007) 1461.
- ⁸¹ F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 250.
- ⁸² H. Provendier, C. Petit, C. Estoumes, S. Libs, A. Kiennemann, *Appl. Catal. A*. 180 (1999) 163.
- ⁸³ R. S. Hiozaki, A.G. Andersen, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, M. Shumizu, K. Takehira, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 3235.
- ⁸⁴ T. Hayakawa, H. Harihara, A.G. Andersen, K. Suzuki, H. Yasuda, T. Tsunoda, S. Hamakawa, A.P.E. York, Y.S. Yoon, M. Shimizu, K. Takehira, *Appl. Catal. A* 149 (1997) 391.
- ⁸⁵ C. Guo, X. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 269 (2007) 254.
- ⁸⁶ P. Viparelli, P. Villa, F. Basile, F. Trifirò, A. Vaccari, P. Nanni, M. Viviani, *Appl. Catal. A* 280 (2005) 225.
- ⁸⁷ C. Elmasides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 203 (2001) 447.
- ⁸⁸ C. Elmasides, D.I. Kondarides, W. Grunert, X.E. Verykios, *J. Phys. Chem B* 103 (1999) 5227.
- ⁸⁹ Q.G. Yan, W.Z. Weng, H.L. Wan, H. Toghiani, R.K. Toghiani, C.U. Pittman Jr, *Appl. Catal. A* 239 (2003) 43.
- ⁹⁰ Y. Zhang, Z. Li, X. Weng, Y. Liu, *Chem. Eng. J.* 121 (2006) 115.
- ⁹¹ W. Shan, M. Fleys, F. Lopicque, D. Swierczynski, A. Kiennemann, Y. Simon, P.M. Marquaire, *Appl. Catal. A* 311 (2006) 24.
- ⁹² A.S. Larimi, S. M. Alavi, *Fuel*, *Fuel* 102 (2012) 366–371.
- ⁹³ T. Zhu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A* 208 (2001) 403.
- ⁹⁴ P. Pantu, G. R. Gavalas, *Appl. Catal. A* 223 (2002) 253.
- ⁹⁵ F.B. Passos, E.R. de Oliveira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Catal. Today* 101 (2005) 23.
- ⁹⁶ F.A. Silva, K.A. Resende, A.M. da Silva, K.R. de Souza, L.V. Mattos, M. Montes, E.F. Souza-Aguiar, F.B. Noronha, C.E. Hori, *Catal. Today* 180 (2012) 111.
- ⁹⁷ S. Eriksson, S. Rojas, M. Boutonnet, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 326 (2007) 8.
- ⁹⁸ S. Boullousa-Eiras, T. Zhao, E. Vanhaecke, D. Chen, A. Holmen, *Catal. Today* 178 (2011) 12.
- ⁹⁹ H. Tanaka, R. Kaino, K. Okumura, T. Kizuka, K. Tomishige, *J. Catal.* 268 (2009) 1.

-
- ¹⁰⁰ T. Sanders, P. Papas, G. Vesper, *Chem. Eng. J.* 142 (2008) 122.
- ¹⁰¹ S. Ding, Y. Yang, Y. Jin, Y. Cheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2878.
- ¹⁰² W.T. Reichle, *Solid State Ionics* 221 (1986) 35.
- ¹⁰³ F. Trifirò, A. Vaccari, in: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. Mac Nicol, F. Vögtle, (Eds.), "Comprehensive Supramolecular Chemistry", Vol. 7, Pergamon, Oxford UK, 1996, ch. 11.
- ¹⁰⁴ M.M. Rao, B.R. Reddy, M. Jayalaksami, V.S. Jaya, B. Sridahr, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 247.
- ¹⁰⁵ J.M. Oh, S.H. Hwang, C.H. Choy, *Solid State Ionics* 15 (2002) 285.
- ¹⁰⁶ M. Ogawa, H. Kaiho, *Langmuir* 18 (2002) 4240.
- ¹⁰⁷ K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimami, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 507.
- ¹⁰⁸ Z. Yang, H. Zhou, J. Zhang, W. Cao, *Acta Phys. Chim. Sin.* 23 (2007) 507.
- ¹⁰⁹ M.R. Othman, Z. Helewani, Martunus, W. J. N. Fernando, *Appl. Organometal Chem.* 23 (2009) 235
- ¹¹⁰ P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, *J. Solid State Chemistry* 179 (2006) 3784.
- ¹¹¹ F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today.* 11 (1991) 173.
- ¹¹² A. Vaccari, *Catal. Today* 41 (1998) 53
- ¹¹³ A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439.
- ¹¹⁴ M. Ricken, J. Nolting, I. Riess, *J. Solid State Chem.* 54 (1984) 89.
- ¹¹⁵ R. Korner, M. Ricken, J. Nolting, I. Riess, *J. Solid State Chem.* 78 (1989) 136.
- ¹¹⁶ O.T. Sgrensen (ed). *Non Stoichiometric Oxides*, Academic Press, New York, 1981.
- ¹¹⁷ A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quéméré, G. N. Sauvion, O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 1601.
- ¹¹⁸ A. Badri, J. Lamotte, J.C. Lavalley, A. Laachir, V. Perrichon, O. Touret, G.N. Sauvion, E. Quemere, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 445.
- ¹¹⁹ H.C. Yao, Y.F.Y. Yao, *J. Catal.* 86 (1984) 254.
- ¹²⁰ J. Kašpar, M. Graziani, P. Fornasiero, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, eds, Elsevier Science B.V., Amsterdam, vol. 29, Ch.184, (2000) pp. 159-267.
- ¹²¹ V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. FrCty, L. Tournayan, O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 773.
- ¹²² G. Ranga Rao, B.G. Mishra, *Bull. Catal. Soc. India* 2 (2003) 122.

-
- ¹²³ D. Martin, D. Duprez, in *New Aspects of Spillover Effect in Catalysts* T. Inui et al., eds., Elsevier Science Publisher, 1993, p. 201.
- ¹²⁴ H.L. Tuller, A.S. Nowich, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 209.
- ¹²⁵ H.L. Tuller, A.S. Nowich, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1995) 255.
- ¹²⁶ A. Trovarelli, G. Dolcetti, C. de Leitenburg, J. Kašpar, *Stud. Surf. Sci.Catal.* 75 (1993) 2781.
- ¹²⁷ T. Jin, Y. Zhou, G.J. Mains, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5931.
- ¹²⁸ T. Jin, T. Okuhara, G.J. Mains, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3310.
- ¹²⁹ A. Trovarelli, G. Dolcetti, C. de Leitenburg, J. Kaspar, P. Finetti, A. Santoni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1311.
- ¹³⁰ S. Bernal, F.J Botana, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, G.A. Cifredo, A. Jobacho, J.M. Pintado, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4118.
- ¹³¹ C. de Leitenburg, A. Trovarelli, *J. Catal.* 156 (1995) 171.
- ¹³² S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, A. Laachir, V. Perrichon, J.M. Herrmann, *Langmuir* 10 (1994) 717.
- ¹³³ P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kašpar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. Catal.* 151 (1995) 168.
- ¹³⁴ A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti, *Appl. Catal. B: Env.* 28 (2000) L77.
- ¹³⁵ S. Humbert, A. Colin, L. Monceaux, F. Oudet, P. Courtine, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 96 (1995) 829.
- ¹³⁶ B. Beguin, E. Garbowski, M. Primet, *Appl. Catal.* 75 (1991) 119.
- ¹³⁷ R. de Souza Monteiro, F.B. Noronha, L. C. Dieguez, M. Schmal, *Appl. Catal. A: Gen.* 131 (1995) 89.
- ¹³⁸ T. Yuzhakova, V. Rakić, C. Guimon, A. Auroux, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2970.
- ¹³⁹ S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1251.
- ¹⁴⁰ A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, L.N. Salamanca, R.X. Valenzuela, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4038.
- ¹⁴¹ E. Smolentseva, A. Simakov, S. Beloshapkin, M. Estrada, E. Vargas, V. Sobolev, R. Kenzhin, S. Fuentes, *Appl. Catal. B: Env.* 115–116 (2012) 117.
- ¹⁴² B. Bonnetot, V. Racik, T. Yuzhakova, C. Guimon, A. Auroux, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1585.
- ¹⁴³ S. Sun, W. Chu, W. Yang, *Chin. J Catal* 30 (2009) 685.

-
- ¹⁴⁴ S.A. Venâncio, P.E.V. de Miranda, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3139.
- ¹⁴⁵ B.M. Reddy, G.K. Reddy, I. Ganesh, J.M.F. Ferreira, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2743.
- ¹⁴⁶ C. Li, Y. Fu, G. Bian, T. Hu, Y. Xie, J. Zhan, *J. Nat. Gas Chem.* 12 (2003) 167.
- ¹⁴⁷ M. Hirano, M. Inagaki, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 473.
- ¹⁴⁸ G. Shen, Q. Wang, Z. Wang, Y. Chen, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1211.
- ¹⁴⁹ R.J. Lauf, D.W. Bible, A.C. Johnson, C.A. Everliegh, *Microwave J.* 36 (1993) 24.
- ¹⁵⁰ J. Mijovic, J. Wijaya, *Polym. Composites* 11 (1990) 184.
- ¹⁵¹ M. Chen, E.J. Siochi, T.C. Ward, J.E. McGrath, *Polym. Eng. Sci.* 33 (1993) 1092.
- ¹⁵² C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S. J. Halstead, D.M.P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 213.
- ¹⁵³ E. Menrand, H.R. Baker, J.D. Graybeal, *Macromolec.* 25 (1992) 2243
- ¹⁵⁴ M.A. Janney, H.D. Kimrey in: *Microwave processing materials II*, W. B. Snyder Jr., W.H. Sutton, M.F. Iskander, D.L. Johnson (eds.), *Material Research Society Proceedings*, 189. Pittsburgh: Materials Research Society 21 (1986) 149.
- ¹⁵⁵ S. Komarneni, H. Katsuki, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 1537.
- ¹⁵⁶ H. S. Potdar, S.B. Deshpande, A.S. Deshpande, S.P. Gokhale, S.K. Date, Y.B. Kholam, A.J. Patil, *Mater. Chem. Phys.* 74 (2002) 306.
- ¹⁵⁷ G.A. Tompsett, W.C. Conner, K.S. Yngvesson, *ChemPhysChem* 4 (2006) 296.
- ¹⁵⁸ X.H. Liao, J.M. Zhu, J.J. Zhu, J.Z. Hu, H. Y. Chen, *Chem. Commun.* (2001) 937.
- ¹⁵⁹ A.B. Corradi, F. Bondioli, A.M. Ferrari, T. Manfredini, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 38.
- ¹⁶⁰ S. Komarneni, Q.H. Li, R. Roy, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1866.
- ¹⁶¹ P. Avila, M. Montes, E.E. Mirò, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11.
- ¹⁶² R. Brück, J. Diringler, U. Martin, W. Maus, *SAE Paper* 950788 (1995).
- ¹⁶³ T.J. Santala, E.M. Jost, *Catalytic Converter*, US patent 3,953,176(1976)
- ¹⁶⁴ K. Pangarkar, T. J. Schildhauer, J. Ruud van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J. Mouljin, *A. Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3720
- ¹⁶⁵ J. R. Nicholls, W. J. Quadackers,; H. Bode (Ed.), *Wiley-VCH*, Weinheim, 2002
- ¹⁶⁶ W. J. Quadackers, J. R. Nicholls, D. Naumenko, J. Wilber, L. Singheiser, *Wiley-VCH*, Weinheim, 2002, p 93.
- ¹⁶⁷ V. Meille, *Appl. Catal. A: General* 315 (2006) 1.
- ¹⁶⁸ S. Thybo, S. Jensen, J. Johannessen, O. Hansen, U. J. Quaade, *J. Catal.* 223 (2004) 271.
- ¹⁶⁹ W.E. Windes, J. Zimmerman, I.E. Reimanis, *Surf. Coat. Technol.* 157 (2002) 267.

-
- ¹⁷⁰ G.H.A. Therese, P.V. Kamath, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1195.
- ¹⁷¹ E. Scavetta, A. Mignani, D. Prandstaller, D. Tonelli, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4523.
- ¹⁷² F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, V. Rosetti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Appl. Catal. B Env.* 91 (2009) 563.
- ¹⁷³ F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Catal. Today* 157 (2010) 183.
- ¹⁷⁴ F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* 64 (2001) 21–30
- ¹⁷⁵ F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, A. Vaccari, *Applied Clay Science* 48 (2010) 250–259
- ¹⁷⁶ P. Benito, M. Monti, I. Bersani, F. Basile, G. Fornasari, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Catal. Today* in stampa, (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.034>).