UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

Dott. Paolo Maria RICCOBENE

Catalizzatori eterogenei per la produzione e purificazione dell'idrogeno

TESI SPERIMENTALE DI DOTTORATO

CURRICULUM CHIMICA INDUSTRIALE

Tutor : Prof. Salvatore Scirè

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE

XXIII CICLO

INDICE

1. INTRODUZIONE **pag 1**

1.1. Il petrolio nel contesto economico-sociale **pag 2**

1.2. Problematiche ambientali connesse all'uso del petrolio **pag 4**

1.3. L'idrogeno come combustibile a basso impatto ambientale **pag 4**

1.4. Le fuel cells **pag 4**

1.5. La produzione dell'idrogeno **pag 6**

2. FASI ED OBBIETTIVI DEL LAVORO DI TESI **pag 8**

3. PARTE SPERIMENTALE **pag 9**

3.1. Preparazione dei catalizzatori **pag 9**

3.1.1. Preparazione per wet impregnation **pag 9**

3.1.2. Preparazione per coprecipitazione **pag 9**

3.1.3. Preparazione per deposizione-precipitazione **pag 10**

3.1.4. Preparazione per Liquid Phase Photo-Deposition **pag 10**

3.2. Prove di attività catalitica **pag 11**

3.2.1. Reazione di Steam Reforming dell'etanolo **pag 11**

3.2.2. Reazione di Water Gas Shift (WGSR) **pag 13**

3.2.3. Reazione di ossidazione preferenziale del CO (PROX) **pag 15**

3.3. Caratterizzazione **pag 16**

3.3.1. Chemisorbimento **pag 17**

3.3.2. Riduzione a temperatura programmata (TPR) **pag 18**

3.3.3. Desorbimento a temperatura programmata (TPD) **pag 19**

3.3.4. H_2/D_2 Scambio isotopico **pag 19**

3.3.5. Determinazione dell'Area Superficiale **pag 20**

3.3.6. Transmission Electron Microscopy (TEM) **pag 21**

3.3.7. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) **pag 22**

3.3.8. Analisi FT-IR di molecole chemisorbite **pag 23**

3.3.9. Analisi XRD **pag 25**

4. RISULTATI E DISCUSSIONE **pag 27**

4.1. Reazione PROX **pag 28**

4.1.1. Catalizzatori a base di metalli IB su CeO_2 **pag 28**

4.1.1.1. Attività catalitica PROX **pag 28**

4.1.1.2. Attività catalitica ossidazione VOC **pag 34**

4.1.1.3. Caratterizzazione dei catalizzatori IB/CeO_2 **pag 36**

4.1.1.3.1. TPR **pag 36**

4.1.1.3.2. XRD **pag 38**

4.1.1.3.3. H_2/D2 Scambio Isotopico **pag 40**

4.1.1.4. Discussione **pag 40**

4.1.2. Catalizzatori di Pt su zeoliti **pag 44**

4.1.2.1. Attività catalitica PROX **pag 44**

4.1.2.2. Caratterizzazione catalizzatori Pt su Zeolite **pag 48**

4.1.2.2.1. TPR **pag 48**

4.1.2.2.2. TPD **pag 49**

4.1.2.2.3. FT-IR di piridina **pag 51**

4.1.2.2.4. Chemisorbimento di CO **pag 51**

4.1.2.2.5. Microscopia TEM **pag 52**

4.1.2.2.6. FT-IR CO **pag 55**

4.1.2.3. Discussione **pag 56**

4.2. Reazione di Water Gas Shift (WGSR) **pag 58**

4.2.1. Cinetica e preparazione catalizzatori per LPPD **pag 59**

4.2.2. Attività catalitica WGS **pag 61**

4.2.3. Attività catalitica ossidazione dei VOC **pag 63**

4.2.4. Analisi TEM **pag 64**

4.2.5. Risultati XPS **pag 67**

4.2.6. Discussione **pag 68**

4.3. Steam Reforming di etanolo **pag 69**

4.3.1. Attività catalitica **pag 70**

4.3.1.1. Sistemi catalitici supportati su Al_2O_3 **pag 70**

4.3.1.2. Sistemi catalitici supportati su SiO_2 **pag 71**

4.3.1.3. Sistemi catalitici supportati su CeO_2 **pag 73**

4.3.2. Caratterizzazione TPR **pag 76**

4.3.2.1. Sistemi catalitici supportati su Al_2O_3 **pag 76**

4.3.2.2. Sistemi catalitici supportati su SiO_2 **pag 77**

4.3.2.3. Sistemi catalitici supportati su CeO_2 **pag 78**

4.3.3. Chemisorbimento **pag 80**

4.3.4. Misure di Area Superficiale **pag 81**

4.3.5. Discussione **pag 82**

5. BIBLIOGRAFIA **pag 90**

1. INTRODUZIONE

1.1. Il petrolio nel contesto economico-sociale

E' verosimile che le generazioni future definiranno l'epoca attuale come "Età del petrolio". Il petrolio è infatti attualmente alla base di quasi tutti i prodotti di uso comune: dalla plastica ai materiali da costruzione, dai farmaci alle fibre sintetiche, dai combustibili per la produzione di energia ai fertilizzanti utilizzati in agricoltura per le produzioni alimentari. Ma come ogni età anche quella del petrolio è forse destinata a tramontare. Molteplici sono i segnali che portano a pensare che questo tramonto non è poi così lontano: l'aumento del debito dei paesi del Terzo Mondo a causa dell'elevato prezzo del petrolio, la crescente instabilità politica nei paesi produttori di petrolio l'aumento dell'effetto serra ed più in generale le problematiche dell'inquinamento atmosferico connesso all'uso di combustibili fossili. Ma mentre i primi due punti, di natura economico/politica, potrebbero essere risolti con un accordo tra le parti interessate, il riscaldamento globale o l'inquinamento atmosferico sono problemi che possono essere risolti soltanto cercando di ridurre l'uso di combustibili fossili.

Uno degli aspetti fondamentali legati all'uso di combustibili fossili ed in particolare di petrolio è il loro possibile esaurimento. Diversi studi sono stati condotti sulla stima delle riserve di petrolio, carbone e gas naturale presenti sulla terra, ma essi presentano una forte componente di incertezza. I dati sulle sole riserve accertate sono talvolta inaffidabili, in quanto, ad esempio, i Paesi membri dell'OPEC sono motivati a gonfiare le cifre relative alle riserve di greggio, poiché maggiori sono le riserve, maggiore è la quantità di petrolio esportabile in base agli accordi internazionali. Per meglio comprendere il problema in esame diamo alcune definizioni. Secondo una classificazione della Society of Petroleum Engineers (SPE) si definiscono *risorse* gli idrocarburi non ancora scoperti o non commerciali, *riserve* gli idrocarburi scoperti e commerciali. Le riserve infine sono classificate come certe, probabili e possibili secondo un grado di incertezza crescente. Questo stesso schema è stato inserito all'interno del sistema di classificazione delle risorse naturali pubblicato dalle Nazioni Unite nel 2004 sotto il nome di United Nations Framework Classification (UNFC). L'impossibilità di calcolare esattamente la quantità di riserve e di risorse, dà spazio a diverse previsioni più o meno ottimistiche. Dai dati pubblicati annualmente dalla BP (British Petroleum) si rileva come le riserve ancora disponibili nel 2004 sono state valutate in 162 miliardi di tonnellate. Con questi valori, escludendo i nuovi giacimenti che saranno scoperti nei prossimi anni, è già stato consumato il 42% delle riserve inizialmente disponibili, in altre parole si avvicina il momento del raggiungimento del "picco" dell'estrazione. Diversi altri studi hanno in tutto o in parte confermato queste conclusioni; in particolare sono da menzionare quelli del geologo americano Marion King Hubbert secondo cui la quantità di petrolio estratto segue una curva a campana e la massima estrazione di greggio per unità di tempo la si ha quando si è prelevato metà di tutto il petrolio estraibile. La teoria si propone di prevedere, a partire dai dati relativi alla "storia estrattiva" di un giacimento minerario, la data di produzione massima della risorsa estratta nel giacimento. Il punto di produzione massima, oltre il quale la

produzione può soltanto diminuire, viene detto picco di Hubbert. Alla base di questa teoria, vi è la descrizione del consumo della risorsa (ad esempio il petrolio) come una funzione continua che possiede massimo e minimo assoluti. L'analisi delle serie storiche consente di posizionare questa funzione e calcolarne il valore massimo, nonché il momento oltre il quale tale curva non può che essere decrescente. È da notare tuttavia che l'analisi considera solo la variabile quantitativa, e non di prezzo. In altre parole, la quantità prodotta è la sola variabile indipendente, e il prezzo di mercato dipende dalla richiesta e dall'offerta. Questo approccio trascura il fatto che il prezzo stesso condiziona l'offerta. Quando il prezzo di mercato supera il costo pieno industriale di una nuova tecnologia di estrazione o raffinazione, l'adozione di questa diviene economicamente conveniente e può generare un nuovo aumento della produzione, o anche un nuovo picco relativo. Dopo il picco, in ogni caso, sebbene le variabili di prezzo e tecnologica possano creare delle discontinuità e dei salti nella produzione petrolifera, secondo tale teoria la produzione comunque non può che diminuire. La teoria di Hubbert, in una prima fase, fu proposta come modello puramente empirico basato esclusivamente sull'osservazione di dati estrattivi storici e dei fattori economici che possono intervenire in una economia di mercato quando ci si trova a che fare con una risorsa fisicamente limitata (come il petrolio) solo in seguito vi fu affiancata una trattazione matematica. Occorre tenere presente che tali previsioni sono sempre affette da incertezza ed è più corretto parlare di forchetta temporale per il picco del petrolio, quindi ad una data probabile viene collegato un intervallo di incertezza. Dopo la formulazione iniziale della teoria, molti lavori successivi sono stati effettuati per migliorare il modello matematico nonché per estendere il campo di validità della teoria. In questo ambito sono da menzionare i lavori di Colin Campbell e Jean Laherrère che portarono alla stesura di un articolo che arrivava proprio nel mezzo dell'euforia collegata alla "nascita" della New Economy e di conseguenza non venne immediatamente recepito dal mondo scientifico. In seguito, la fine della new economy e l'innalzamento dei prezzi del petrolio generò nuovo interesse intorno alle teorie di Hubbert, Campbell e Laherrère. Le conseguenze del raggiungimento del "picco del petrolio" sono al momento incerte e oggetto di dibattito all'interno di diverse teorie economiche, ma risultano in ogni caso importantissime, a causa della fortissima dipendenza dell'economia mondiale dall'approvvigionamento delle risorse petrolifere. Le ultime previsioni di Colin Campbell per quanto riguarda la data del picco, sono il 2007 per il petrolio convenzionale e il 2011 per tutti i petroli.

1.2. Problematiche ambientali connesse all'uso del petrolio

Altro fondamentale aspetto legato al costante e crescente utilizzo dei combustibili fossili è il fenomeno del surriscaldamento globale dovuto al cosiddetto effetto serra. L'effetto serra è uno dei meccanismi che regolano l'equilibrio termico del nostro pianeta grazie alla presenza nell'atmosfera di alcuni gas (detti appunto gas serra) che mantengono la temperatura terrestre a valori medi di circa 14°C. Tali gas per le particolari proprietà molecolari risultano trasparenti alla radiazione solare UV entrante, mentre riflettono, diffondono oppure assorbono e riemetono la radiazione infrarossa. L'interferenza dei

gas serra alla dissipazione della radiazione infrarossa terrestre comporta l'accumulo di energia termica e quindi l'innalzamento della temperatura superficiale fino al raggiungimento di un punto di equilibrio. L'inquinamento atmosferico dovuto alla continua e crescente combustione di fonti fossili ed alla deforestazione tropicale, ha determinato un aumento dei gas serra in atmosfera in particolare dell'anidride carbonica (CO_2), del metano (CH_4), del protossido di azoto o ossido di diazoto (N_2O) e dell'ozono (O_3) innalzando così l'effetto serra naturale di una componente antropica. Altri fenomeni connessi con il consumo dei combustibili fossili comprendono in particolare: la piogge acide, lo smog fotochimico e la presenza di particolato. Le piogge acide sono causate essenzialmente dagli ossidi di zolfo (SOx) e dagli ossidi d'azoto (NOx), presenti in atmosfera sia per cause naturali che per effetto delle attività umane, soprattutto nei centri abitati. In presenza di acqua gli ossidi di zolfo originano l'acido solforico, mentre gli ossidi di azoto si trasformano in acido nitrico, portando a una diminuzione del pH delle precipitazioni. Ciò provoca l'acidificazione di laghi e corsi d'acqua, danneggia la vegetazione (soprattutto ad alte quote), accelera il decadimento dei materiali da costruzione di edifici e manufatti lapidei. Con il termine di smog fotochimico si indica un insieme di reazioni fotochimiche innescate dalla luce ultravioletta dei raggi solari che porta alla formazione di ozono (O_3) ed altre sostanze, quali perossiacetilnitrato (PAN), perossibenzoilnitrato (PBN), aldeidi, tossiche per gli esseri viventi ed in grado di degradare molti materiali per il loro forte potere ossidante. Anche il particolato è oggi considerato un inquinante di grande impatto, specie nelle aree urbane. È composto da tutte quelle particelle solide e liquide disperse nell'atmosfera, con un diametro che va da pochi nanometri fino ai 500 micron e oltre. Gli elementi che concorrono alla formazione di questi aggregati sospesi nell'aria sono numerosi e comprendono fattori sia naturali che antropici.

Il particolato ha effetti diversi sulla salute umana ed animale a seconda dell'origine (naturale, antropica ecc.) e delle dimensioni delle polveri. È noto che al diminuire delle dimensioni la possibilità di interazione biologica aumenta, in quanto le più piccole particelle possono raggiungere laringe, trachea, polmoni e alveoli, e qui rilasciare parte delle sostanze inquinanti che trasporta (ad esempio Idrocarburi Policiclici Aromatici, SOx e NOx). Pertanto particolare pericolosità rivestono il particolato fine (PM_{10} e soprattutto $PM_{2,5}$) e quello ultrafine (da PM_1 a nano polveri) che possono determinare patologie acute e croniche a carico dell'apparato respiratorio (asma, bronchiti, enfisema, allergia, tumori) e cardio-circolatorio (aggravamento dei sintomi cardiaci nei soggetti predisposti).

Uno scenario di questo tipo, collegato alla sempre maggiore richiesta energetica, ha indotto il mondo scientifico a pensare alla possibilità di diminuire l'utilizzo di fonti fossili a favore di fonti più pulite con maggiore rendimento energetico e minore impatto ambientale. Questo fenomeno in realtà è già in atto e prende il nome di "*decarbonizzazione*", termine usato dai ricercatori per riferirsi al cambiamento del rapporto idrogeno/carbonio nel succedersi delle diverse fonti energetiche. La legna fonte energetica primaria per la maggior parte della storia dell'uomo, ha il più alto rapporto carbonio/idrogeno, con dieci atomi di carbonio per uno di idrogeno. Fra i combustibili fossili, il carbone ha il più alto rapporto carbonio/idrogeno con un valore di

2 a 1; il petrolio ha un atomo di carbonio ogni due di idrogeno, mentre il gas naturale ne ha solo uno ogni quattro atomi di idrogeno. Il passaggio quindi da carbone a petrolio a gas naturale ha portato ad una nette diminuzione di carbonio emesso in atmosfera. È importante sottolineare comunque che la quantità di CO_2 emessa in atmosfera è aumentata a causa della sempre crescente richiesta energetica. L'idrogeno rappresenta il passaggio conclusivo al percorso di decarbonizzazione a cui stiamo assistendo.

1.3. L'idrogeno come combustibile a basso impatto ambientale

L'idrogeno può essere considerato uno dei combustibili a più basso impatto ambientale in quanto la sua combustione produce solo acqua ed energia. La quantità di idrogeno molecolare presente in natura è comunque praticamente insignificante, in quanto esso si trova principalmente legato ad altri elementi come nell'acqua e negli idrocarburi. Quindi in realtà l'idrogeno non può essere considerato una fonte energetica primaria ma un "vettore energetico". Una delle prime applicazioni dell'idrogeno, risale agli anni '60, durante i programmi spaziali della NASA denominati Gemini e successivamente Apollo che offriva maggiore sicurezza rispetto al nucleare, più pericolosa, e al solare, più costosa [2]. L'applicazione, che senza alcun dubbio presentava il maggior interesse, era quella che prevedeva l'uso di celle a combustibile nel campo dei trasporti. Uno dei primi prototipi di motore a celle a combustibile per veicoli, assistito da un sofisticato set di computer, è stato sviluppato presso il Los Alamos National Laboratory negli anni 80. I dati ottenuti da questi test portavano alla conclusione che con ragionevoli miglioramenti, in termini di densità di potenza erogata, un motore a celle a combustibile per veicoli sarebbe stato in grado di erogare una potenza paragonabile ad un motore a combustione interna (ICE) [3].

1.4. Le fuel cells

Le celle a combustibile possono essere considerate i propulsori del futuro a minor impatto ambientale in quanto generano corrente elettrica senza emettere sostanze inquinanti. L'idrogeno nella forma gassosa, reagendo con l'ossigeno gassoso produce acqua ed una notevole quantità di energia secondo la seguente reazione: $H_2 + 0.5\ O_2 \rightarrow H_2O$ + (ENERGIA).

Il funzionamento della cella a combustibile è analogo a quello delle comuni batterie, con la differenza che i reagenti vengono forniti loro continuamente. Idrogeno ed ossigeno vengono fatti gorgogliare su due elettrodi separati ma in comunicazione tramite un collegamento elettrico esterno, attraverso cui fluiscono gli elettroni, e da un ponte salino contenente una soluzione di un elettrolita mediante il quale si spostano gli ioni. L'idrogeno gassoso lambisce la superficie catalitica di uno dei due elettrodi producendo ioni H_3O^+ ed elettroni i quali fluiscono, per mezzo del circuito esterno, verso l'altro elettrodo sul quale viene fatto gorgogliare l'ossigeno gassoso. Gli ioni H_3O^+ migrano, grazie all'elettrolita contenuto nel ponte salino, verso l'altro elettrodo per reagire con gli elettroni e l'ossigeno formando l'acqua.

Quindi le reazioni che avvengono ai due elettrodi sono:

- ANODO : $H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2e^-$
- CATODO: $0.5\,O_2 + 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

Possiamo classificare le celle a combustibile in cinque categorie in funzione dell'elettrolita impiegato. Alcune di queste cinque lavorano a bassa temperatura ed altre ad alta temperatura. Le celle a combustibile che lavorano ad alta temperature sono:

- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), in cui l'elettrolita è costituito da ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio. Il catodo è di manganito di lantanio opportunamente trattato, mentre l'anodo è a base di nichel-ossido di zirconio. Questo tipo di cella lavora ad una temperatura di 800-1000°C, ma le sue elevate dimensioni non ne permettono un utilizzo nelle piccole applicazioni.
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), in cui l'elettrolita è costituito da una combinazione di carbonati fusi (generalmente carbonati di litio o di potassio) e gli elettrodi sono entrambi a base di nichel. La temperatura media di esercizio di queste celle è di circa 650°C con punte massime di rendimento di non oltre il 60%. Questi sistemi oltre alle severe condizioni operative, che non ne permettono l'utilizzo come propulsori nelle auto per motivi di sicurezza, richiedono tempi lunghi per il raggiungimento delle condizioni ottimali di lavoro.

Le celle a combustibile che lavorano a basse temperature, sono:

- PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) conosciuta anche come Proton Exchange Membrane Fuel Cell è costituita da una membrana solida polimerica come elettrolita che la rende molto maneggevole rispetto a molti altri tipi di celle a combustibile che, al contrario, impiegano come elettrolita una soluzione. Questa cella lavora a temperature comprese tra i 60°C e i 120°C per cui consente l'erogazione di energia subito dopo la sua accensione.
- AFC (Alcaline Fuel Cell), che impiega come elettrolita una soluzione di KOH ed opera ad una temperatura inferiore ai 100°C. Lo svantaggio di questa classe di celle a combustibile, i cui elettrodi sono a base di Ni e Pt, consiste nella necessità di utilizzare idrogeno e ossigeno molto puri. Infatti quantità minime di impurezze (CO_2, CO) portano alla formazione di carbonati che peggiorano sensibilmente le performance del sistema.
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), che utilizza come elettrolita una soluzione di acido fosforico imbibito in una matrice di teflon legata al carburo di silicio di spessore compreso tra i 0.1-0.2 mm. La struttura microporosa della matrice trattiene la soluzione di acido per capillarità. La temperatura di lavoro della cella è di 180°-200°C, le ridotte dimensioni del sistema permettono l'utilizzo di queste celle per piccoli o medi impianti però i problemi dovuti alla corrosione non ne hanno permesso una grande diffusione. Ultimamente l'utilizzo di nuovi materiali sta riducendo sensibilmente questo inconveniente aprendo nuove prospettive sul loro utilizzo.

La scelta sulla cella da utilizzare richiede di prendere in considerazione diversi aspetti come la tecnologia, i costi per la realizzazione delle celle, la resistenza, l'affidabilità del sistema e la versatilità su piccoli e medi impianti. L'attenzione del mondo scientifico si è focalizzata ultimamente sulle celle di tipo PEMFC [2] in quanto relativamente

leggere, di dimensioni ridotte ed in grado di erogare un'elevata potenza a bassa temperatura (~80°C). Nella cella a combustibile di tipo PEMFC, in grado di erogare un'energia pari a circa 0.7V, la membrana polimerica, che costituisce l'elettrolita, è un solido organico (acido poliperfluorosolfonico). Collegando in serie diverse celle si possono raggiungere tensioni maggiori. L'insieme di queste celle costituisce una pila meglio conosciuta come "stack".

1.5. La produzione dell'idrogeno

Diversi sono le metodiche che portano alla produzione di idrogeno partendo da combustibili fossili, acqua o biomasse. Tra le varie tecniche è importante annoverare l'elettrolisi dell'acqua, il reforming o la gassificazione dei combustibili fossili o delle biomasse.

La produzione di idrogeno attraverso la reazione di idrolisi dell'acqua richiede notevoli quantità di energie, in quanto la reazione è fortemente endotermica. Una produzione di questo tipo risulta sostenibile qualora l'energia da fornire alla reazione si ottenga da fonti tipo il nucleare l'eolico o il solare. Alla luce di ciò la via che porta alla produzione di idrogeno da elettrolisi dell'acqua risulta, per ora, la via meno conveniente. La produzione da combustibili fossili o da biomasse risulta essere più interessante dal punto di vista pratico ed ha portato alla cosiddetta "catena di produzione dell'idrogeno", che presenta interessanti prospettive anche per applicazioni nel settore degli autoveicoli, con possibilità di installazione "on board". Essa prevede tre reazioni successive e cioè steam reforming (o partial oxidation), water gas shift e PROX.

La prima reazione consiste in un processo secondo cui la frazione idrocarburica di natura fossile o da biomassa reagisce in presenza di opportuni catalizzatori con acqua (steam reforming) o ossigeno in difetto (partial oxidation) [4]:

$$\mathbf{C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)\,H_2}\ \text{(Steam reforming)}$$

$$\mathbf{C_nH_{2n+2} + n/2\ O_2 \rightarrow nCO + (n+1)\,H_2}\ \text{(Partial Oxidation)}$$

La produzione di H_2 da biomassa è stata riconosciuta come quella più ecosostenibile e praticabile per una soluzione a breve tempo, vista la natura rinnovabile della biomassa. In particolare gli alcoli hanno mostrato interessanti caratteristiche in termini di conversione in H_2, reagendo con relativa facilità producendo miscele ricche in H_2. Diversi sono gli studi che utilizzano metanolo. L'inconveniente principale, oltre alla sua tossicità elevata, è la sua origine da combustibili fossili. Differente il discorso dell'etanolo, che può essere prodotto da materiale di scarto delle industrie agro-alimentari e da residui forestale, nonché in specifiche produzioni dedicate (colture energetiche). Inoltre l'etanolo ha il vantaggio di non essere tossico come il metanolo e di poter essere manipolato e stoccato con facilità e sicurezza.

La reazione di WGS ha lo scopo di convertire il contenuto di CO, in uscita dal processo di reforming, massimizzando le rese di H_2. La reazione di Water Gas Shift prevede la reazione del CO prodotto dal reforming, con H_2O in presenza di catalizzatore, secondo la seguente reazione:

$$\mathbf{CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2} \qquad \Delta H = -41\ \text{kJmol}^{-1}$$

In uscita dalla reazione di WGS l'idrogeno presenta un contenuto di CO ancora troppo elevato per le fuel cells gli elettrodi di platino delle cella a combustibile che vengono facilmente avvelenati dal CO alle temperature operative della cella (60°-120°C). Inoltre l'ossidazione dell'idrogeno è competitiva con l'ossidazione del CO abbassando le prestazioni della cella [13]. La soluzione più promettente per ridurre il contenuto di CO sembra essere rappresentata della reazione PROX (PReferenzial OXidation). La base teorica su cui si appoggia la PROX risiede sulla diversa reattività del CO rispetto all'H_2, quando in miscela con l'O_2, si fanno reagire in presenza di opportuni catalizzatori. Le reazioni coinvolte in questo processo sono le seguenti:

$$\mathbf{CO + ½\ O_2 \rightarrow CO_2}$$

$$\mathbf{H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O}$$

2. FASI ED OBIETTIVI DEL LAVORO DI TESI

Sulla base di quanto riportato nella parte introduttiva, scopo di questo lavoro di tesi di dottorato è stato quello di preparare, con metodiche diverse, catalizzatori metallici supportati e di verificarne le loro performance catalitiche nelle reazioni coinvolte nella catena di produzione dell'idrogeno a partire da biocombustibili.

In una prima fase sono stati preparati due differenti serie di catalizzatori metallici supportati per la reazione di PReferential OXidation del CO (PROX). Una prima serie di catalizzatori ha visto l'uso di metalli del gruppo IB (Au, Ag, Cu) supportati su ossido di cerio (CeO_2), preparati attraverso due differenti metodiche, e cioè la coprecipitazione e la deposizione-precipitazione. In questo caso il lavoro è stato focalizzato allo studio dell'influenza del tipo di metallo, del metodo di preparazione e delle condizioni di pretrattamento del sistema sulle performance catalitiche verso la reazione PROX. Una seconda serie di catalizzatori ha preso in considerazione il sistema Pt supportato su zeoliti diverse (MFI, BEA, FAU, FER), con lo scopo di valutare l'effetto della morfologia della zeolite e, all'interno della stessa classe di zeolite, del diverso rapporto SiO_2/Al_2O_3 su attività e selettività nella PROX.

Infine in una seconda fase è stata presa in considerazione la reazione di Water Gas Shift a bassa temperatura utilizzando catalizzatori di platino preparati con metodiche differenti (impregnazione e Liquid Phase Photo Deposition, e su supporti differenti quali titania (TiO_2), ceria (CeO_2). In quest'ultimo caso è stato valutato in particolare il ruolo del metodo di preparazione e del supporto sulle performance catalitiche verso la reazione considerata.

In una terza fase sono stati preparati sistemi mono e bimetallici a base di Ni supportati su differenti ossidi quali allumina (Al_2O_3) silice (SiO_2) e ceria (CeO_2) utilizzandoli per la reazione di Steam Reforming del bioetanolo. In specifico è stato investigato il ruolo del supporto e della presenza di un secondo metallo (Ru) sulle performance catalitiche del sistema, in termini di attività, selettività e tendenza alla disattivazione.

Ognuno dei sistemi catalitici preparati e testati nelle tre sopracitate reazioni è stato caratterizzato mediante una serie di tecniche sperimentali (XRD, TEM, XPS, chemisorbimento di molecole probe, FT-IR di molecole adsorbite, TPR, TPD) al fine di individuare le correlazioni esistenti tra attività catalitica nelle reazioni investigate e proprietà chimico-fisiche dei sistemi, con lo scopo di comprendere i meccanismi di reazione e le specie cataliticamente attive coinvolte nella reazione e quindi poter progettare sistemi catalitici con prestazioni ottimali.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1. Preparazione dei catalizzatori

Per la preparazione dei catalizzatori sono state adottate differenti tecniche con lo scopo di verificare l'influenza del metodo di preparazione sulle performance catalitiche nelle reazioni studiate. Le metodiche utilizzate sono state: l'impregnazione a quasi umido (wet impregnation), la coprecipitazione, la deposizione-precipitazione e la fotodeposizione da fase liquida (Liquid Phase Photo-Deposition, LPPD).

3.1.1. Preparazione per wet impregnation

Nella wet impregnation al supporto viene aggiunta goccia a goccia la soluzione contenente il sale precursore del metallo fino al riempimento dei pori (quantità tale da non portare alla formazione di un fango del supporto). Dopo ogni aggiunta si omogeneizza il supporto così da avere una completa distribuzione del precursore, successivamente si mette in stufa a circa 120°C per fare evaporare il solvente, infine il sistema viene fatto raffreddare in essiccatore. Si ripete tale procedura fino alla totale aggiunta della soluzione. Con questo metodo si ottiene una buona distribuzione del metallo sul supporto con buona accuratezza sulla percentuale di metallo aggiunta.

3.1.2. Preparazione per coprecipitazione

Con questa metodica il catalizzatore metallico supportato viene ottenuto a partire dai sali precursori dei metalli mediante una precipitazione contemporanea in cui la formazione della o delle specie metalliche e del supporto avviene simultaneamente. Con questo metodo sono stati preparati i catalizzatori monometallici di oro, argento e rame supportati su ossido di cerio testati nella reazione PROX. Come sali precursori sono stati utilizzati: l'acido cloroaurico ($HAuCl_4$) fornito dalla Aldrich, il nitrato d'argento ($AgNO_3$), fornito dalla Carlo Erba, il nitrato di rame ($Cu(NO_3)_2$) fornito dalla Riedel de-Haën e il nitrato di cerio ($Ce(NO_3)_3$) fornito dalla Fluka. I sali, dopo esser stati pesati per ottenere circa 5 grammi di catalizzatore contenente il % di metallo desiderato, sono stati solubilizzati nella giusta quantità di acqua e versati in un imbuto separatore cilindrico ottenendo circa 300 ml di soluzione. La soluzione contenente i due precursori è stata aggiunta goccia a goccia ad un litro di soluzione di idrossido di potassio (KOH) 0.1M mantenuta a 80°C e pH=10 sotto costante e vigorosa agitazione, portando alla formazione di un precipitato. Dopo avere aggiunto tutta la soluzione il precipitato è stato lasciato a digerire per 3h alla temperatura di 80°C e poi fatto raffreddare a temperatura ambiente e lasciato a decantare per 24h. Il precipitato è stato poi filtrato sotto vuoto su un imbuto bukner utilizzando dei filtri tipo Whatman 44 e al termine lavato con acqua deionizzata fino a scomparsa degli anioni nitrato o cloruro. Successivamente, il solido ottenuto è stato fatto asciugare, per 8h, in stufa alla temperatura di 100°C. Una volta asciutto, il precipitato è stato ridotto in polvere in un mortaio e setacciato utilizzando un setaccio da 80-140 Mesh in modo da avere la pezzatura voluta.

Va sottolineato che con una analoga metodica di precipitazione è stata preparata anche la ceria adoperata come supporto, operando con una soluzione contenente il solo nitrato di cerio. Inoltre va ricordato che il solido ottenuto, prima di essere utilizzato come supporto, è stato calcinato in muffola alla temperatura di 500°C.

3.1.3. Preparazione per deposizione-precipitazione

In questa metodica le specie metalliche attive, a differenza della coprecipitazione, vengono depositate sul supporto già formato mediante una reazione di precipitazione. Con questo metodo sono stati preparati catalizzatori di oro, argento e rame supportati su ossido di cerio per la reazione PROX, utilizzando gli stessi precursori metallici precedentemente riportati nel caso della coprecipitazione. Il sale precursore, in quantità opportuna per avere la quantità di metallo desiderata, viene sciolto in acqua e portato a 70°C mantenendo la soluzione in costante agitazione. Viene poi versata, mediante una buretta, la soluzione di NaOH 0.1M fino a portare il valore del pH della soluzione a ≈7, in fine si aggiunge il supporto (ceria, preparata come di seguito riportato), lasciando per 2h sotto costante agitazione. Trascorse le 2h, la soluzione è stata fatta raffreddare fino a temperatura ambiente e lasciata a decantare per circa 24h. Il precipitato è stato poi filtrato sotto vuoto su un imbuto bukner utilizzando dei filtri tipo Whatman 44 e al termine lavato con acqua deionizzata fino a scomparsa degli anioni nitrato o cloruro. Successivamente, il solido ottenuto è stato fatto asciugare in un bagno di acqua termostatato alla temperatura di 70°C per 24h. Una volta asciutto, il precipitato è stato ridotto in polvere in un mortaio e setacciato alla pezzatura voluta (80-140 Mesh).

3.1.4. Preparazione per Liquid Phase Photo-Deposition

Per la preparazione per fotodeposizione da fase liquida una sospensione di acetilacetonato di Platino ($[Pt(acac)_2]$ = $1{,}5x10^{-4}$M) e di supporto (80-140 mesh), viene irradiata in etanolo disaerato a temperatura ambiente con luce di 254 nm (I = $1x10^{-5}$ Nhν) in un reattore fotochimico “Rayonet”, con lampade monocromatiche. L’operazione è condotta all’interno di un vessel in quarzo, irradiando con un’opportuna lunghezza d’onda, sotto costante agitazione e flusso di azoto per rendere quanto più omogenea possibile la sospensione, evitando formazioni di film di metallo sulle pareti del vessel e sedimentazione del supporto. La fotoriduzione del complesso viene seguita prelevando piccole aliquote di sospensione, centrifugandole (o filtrandole con un filtro da 0,2 μm), ed eseguendo una misura di tipo UV sul centrifugato limpido (o sul filtrato), con cuvette da 0,1 cm. Si nota che le variazioni spettrali sono identiche a quelle ottenute nell’irradiazione della soluzione in assenza di supporto e che il tempo necessario per il completamento della reazione è circa un’ora. Si procede come nel caso precedente centrifugando la sospensione, lavando il catalizzatore con etanolo, fino a scomparsa del legante; infine si asciuga in stufa. Nel caso di supporti come titania e ceria che danno luogo ad una soluzione lattiginosa, che riflette quasi completamente la luce, allungando troppo il tempo di irradiazione. Il supporto viene aggiunto solo dopo completa fotoriduzione del complesso.

3.2. Prove di attività catalitica

Le prove di attività catalitiche sono state condotte utilizzando degli impiantini di reazione appositamente realizzati per ogni reazione investigata. Durante la progettazione e realizzazione degli impianti vengono effettuate una serie di misure che sono fondamentali per la realizzazione di un test catalitico che ci permetta di effettuare un giusto confronto tra i vari campioni. Inoltre nella fase preliminare di ogni reazione vengono effettuate dei test per verificare che il tempo di contatto utilizzato abbia un valore tale da permetterci di confrontare le diverse performance catalitiche dei sistemi testati.

3.2.1. Reazione di Steam reforming dell'etanolo

Le prove di attività catalitica della reazione di Steam Reforming sono state eseguite nell'impiantino illustrato in figura 3.1

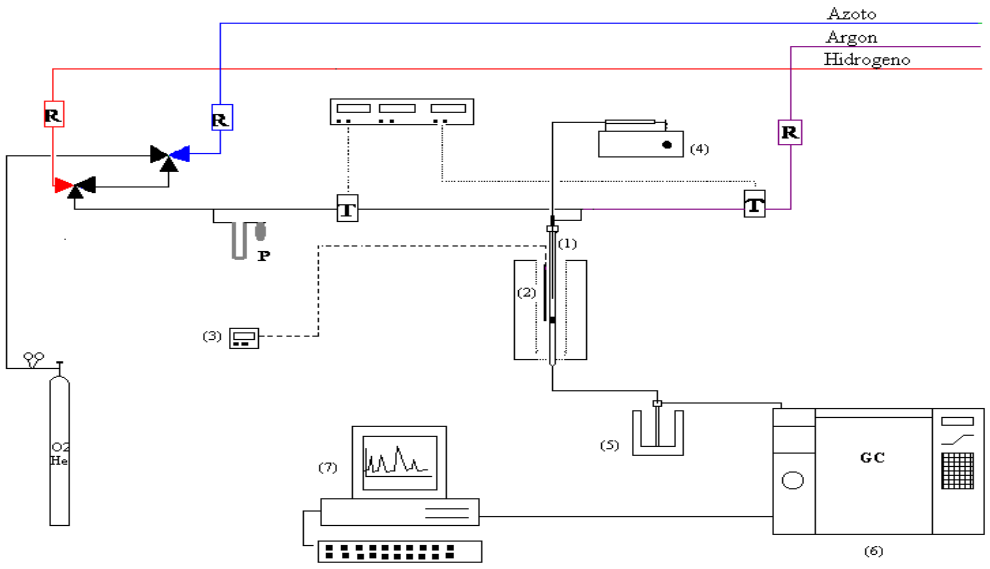

Figura 3.1 Impianto per test catalitico della reazione di Steam Reforming

Le reazioni sono state condotte utilizzando un reattore tubolare di quarzo (figura 3.2) a letto fisso (diametro interno pari ad 8 mm), all'interno del quale viene posto il catalizzatore in esame miscelato con quarzo di eguale granulometria (80-140 Mesh).
Il reattore è posizionato insieme ad una termocoppia di tipo K (chromel-alumel) all'interno di un fornetto tubolare (2) riscaldato elettricamente ed alimentato per mezzo di un variatore di tensione pilotato da un controllore di processo (CAL 9500P) (3) con il quale la termocoppia ed il fornetto sono interfacciati. L'elemento riscaldante è costituito da una candela ceramica con scalanature interne nelle quali è alloggiata la resistenza elettrica. Il fornetto viene riscaldato secondo una rampa programmata, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min, fino alla temperatura prescelta. La miscela liquida di reazione H_2O-Etanolo è stata alimentata con una pompa dosatrice (4). La miscela di

reazione viene vaporizzata e fatta fluire assieme ad Ar (inerte) e N_2 (standard interno) nel reattore.

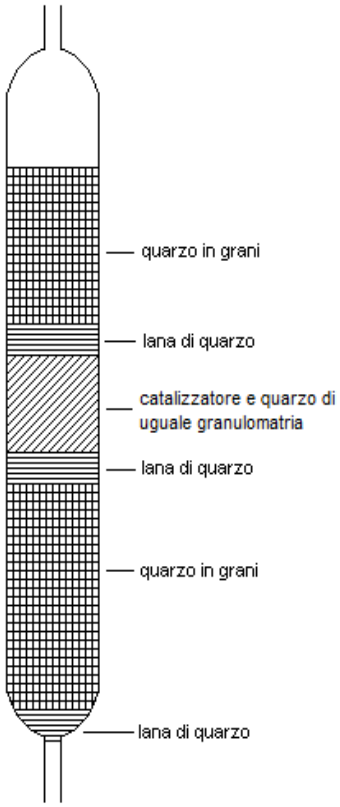

Figura 3.2 Reattore per test catalitico della reazione di Steam Reforming

L'acqua e l'etanolo non convertiti vengono bloccati da una trappola, mantenuta alla temperatura di -80°C, costituita da una miscela bifasica di acetone (5). I prodotti di reazione (H_2, CO, CH_4, CO_2, C_2H_4) e l'alcol non convertito sono analizzati online mediante un gas-cromatografo (Agilent Tecnologies 6890N) (6), con rivelatore a termoconducibilità (TCD). Per l'analisi cromatografica effettuata a temperatura programmata da 80°C a 200°C, sono state utilizzate due colonne, una a setacci Molecolari 5A e l'altra Porapak-Q 80/100 con diametro interno di 2 mm e lunga 1.8 m.
Il programma ChemStation dell'Agilent (7) controlla il gas-cromatografo e permette l'integrazione dei picchi per i prodotti ottenuti. Prima delle prove di attività i campioni sono stati ridotti in situ per 1h in flusso di Idrogeno (30 cc/min) alla temperatura di 600°C. Successivamente sono state condotte le prove di attività utilizzando una miscela di reazione costituita da: acqua ed etanolo in rapporto molare 3/1, addizionati con 10 cc/min di Azoto, necessario come standard interno per le analisi gas-cromatografiche, diluito con 10 cc/min di Argon. La scelta del rapporto H_2O/C_2H_5OH = 3/1 è stata determinata sia per non aumentare la richiesta energetica per l'evaporazione dell'acqua, in presenza di una reazione notevolmente endotermica, che per assicurare un rapporto stechiometrico, almeno teoricamente, tale da ottenere la massima resa in H_2 per molecola di alcol convertito, in accordo alla seguente reazione:

$$\mathbf{C_2H_5OH + 3\ H_2O \rightarrow 2\ CO_2 + 6\ H_2}$$

I catalizzatori testati per questa reazione sono riportati nelle seguenti tabelle (tabella 3.1 e 3.2)

Me/Ossidi

Catalizzatore	Metodo	Sigla	Tipo supporto	% Met.
Co5%/Al_2O_3	Impregnazione	Co5Al	Al_2O_3	5
Ru1%/Al_2O_3	Impregnazione	Ru1Al	Al_2O_3	1
Co5%/SiO_2	Impregnazione	Co5Si	SiO_2	5
Ru1%/SiO_2	Impregnazione	Ru1Si	SiO_2	1
Ru0,6%/SiO_2	Impregnazione	Ru06Si	SiO_2	0,6
Ni2%/SiO_2	Impregnazione	Ni2Si	SiO_2	2
Co5%/CeO_2	Impregnazione	Co5Ce	CeO_2	5
Ru1%/CeO_2	Impregnazione	Ru1Ce	CeO_2	1
Ru0,6%/CeO_2	Impregnazione	Ru06Ce	CeO_2	0,6
Ru0,4%/CeO_2	Impregnazione	Ru04Ce	CeO_2	0,4
Ru0,2%/CeO_2	Impregnazione	Ru02Ce	CeO_2	0,2
Ni2%/CeO_2	Impregnazione	Ni2Ce	CeO_2	2

Tabella 3.1 Catalizzatori monometallici Me/Ossidi per Steam Reforming

Me_1-Me_2/Ossidi

Catalizzatore	Metodo	Sigla	Tipo supporto	% Met.1-Met.2
Co5%-Ru1%/Al_2O_3	Impregnazione	Co5Ru1Al	Al_2O_3	5-1
Co5%-Ru1%/SiO_2	Impregnazione	Co5Ru1Si	SiO_2	5-1
Ni2%-Ru0,6%/SiO_2	Impregnazione	Ni2Ru06Si	SiO_2	2-0,6
Co5%-Ru1%/CeO_2	Impregnazione	Co5Ru1Ce	CeO_2	5-1
Ni2%-Ru0,6%/CeO_2	Impregnazione	Ni2Ru06Ce	CeO_2	2-0,6
Ni2%-Ru0,4%/CeO_2	Impregnazione	Ni2Ru04Ce	CeO_2	2-0,4
Ni2%-Ru0,2%/CeO_2	Impregnazione	Ni2Ru02Ce	CeO_2	2-0,2

Tabella 3.2 Catalizzatori bimetallici Me_1-Me_2/Ossidi per Steam Reforming

3.2.2. Reazione di Water Gas Shift (WGSR)

Le prove di attività catalitica per la WGSR sono state eseguite nell'impiantino illustrato in figura 3.3. L'impianto è costituito da un reattore tubolare di quarzo a letto fisso al cui interno viene fatta fluire la miscela di reazione composta da 0,3% CO, 2% H_2O e il resto Ar (97,7%). Il reattore viene riempito con una certa quantità di lana di quarzo al di sopra della quale viene inserito una miscela del catalizzatore composto da 50 mg di catalizzatore con 450 mg di quarzo della stessa pezzatura del catalizzatore (80÷140 mesh). Sopra il catalizzatore viene inserito un altro strato di lana di quarzo e poi del quarzo in grani che ha la funzione di volano termico, cioè serve a pre-riscaldare i gas in entrata al reattore. La miscela di reazione viene inviata, all'interno del reattore, con un flusso di circa 115 cc/min mantenuto costante mediante un apposito sistema di controllo del flusso (Tylan).

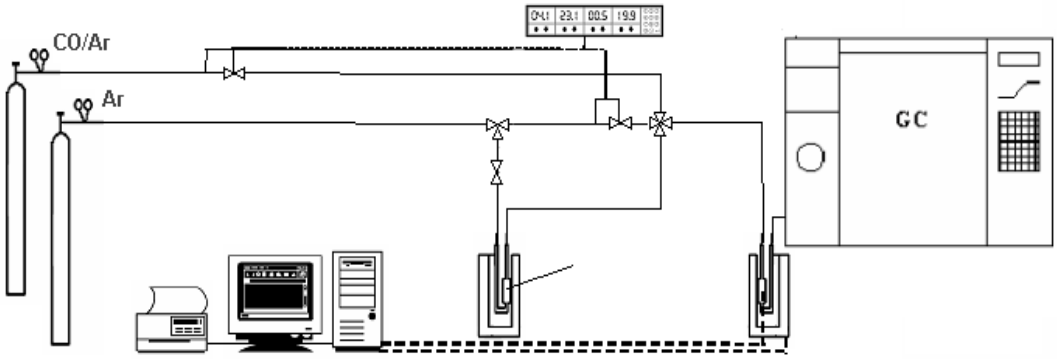

Figura 3.3 Impianto per test catalitico della reazione di Water Gas Shift

L'acqua viene inviata, nella miscela di reazione, facendo gorgogliare un flusso di Ar all'interno di un reattore contenente il liquido. Il reattore è immerso in un criotermostato mantenuto alla temperatura costante di 20°C. In funzione di tale temperatura, l'acqua avrà una data tensione di vapore che corrisponderà alla concentrazione voluta nella reazione. Il reattore, contenente il sistema catalitico da testare, è posizionato, insieme ad una termocoppia di tipo K (chromel-alumel), all'interno di un fornetto di tipo tubolare riscaldato elettricamente. Questo viene alimentato per mezzo di un variatore di tensione pilotato da un controllore di processo (CAL 9500P) con il quale la termocoppia ed il fornetto sono interfacciati. L'elemento riscaldante è costituito da una candela ceramica con scalanature interne nelle quali è alloggiata la resistenza elettrica. Il fornetto viene riscaldato secondo una rampa programmata, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min fino alla temperatura desiderata. La miscela di reazione in uscita dal reattore attraversa una trappola (miscela bifasica di acetone, -80°C) dove l'eventuale acqua non reagita viene bloccata prima di essere inviata al GC per l'analisi. A questo punto la miscela viene analizzata mediante un gas-cromatografo TRACE GC della Thermo Finnigan, munito di un rivelatore a termo conducibilità (TCD) ed avente una colonna di separazione cromatografica del tipo Carboxen-1000. Mediante l'uso di un software è stato possibile integrare le aree dei picchi cromatografici e risalire alla conversione del CO e dell'H_2 formatosi. Per risalire alla quantità in cc di H_2 formatosi, all'inizio di ogni prova, sono state effettuate delle misure cromatografiche di una miscela, con flusso pari a quello inviato nella reazione, di H_2/Ar (5/95 v/v) per verificare il valore della sua area nel cromatogramma. Prima delle prove di attività catalitica i campioni preparati per impregnazione sono stati ridotti in H_2/Ar (5/95 v/v) con rampa di temperatura di 10°C /minuto fino a 350°C per 1h, quindi sono stati flussati in Ar per 15 minuti sempre a 350°C e successivamente raffreddati fino a temperatura ambiente. I campioni preparati per LPPD, invece, sono stati pretrattati in H_2/Ar (5/95 v/v) con rampa di temperatura di 10°C/minuto fino alle temperatura di 150°C per 1h, flussati in Ar per 15 minuti a 150°C e quindi fatti raffreddare fino a temperatura ambiente. I catalizzatori testati per questa reazione sono riportati nelle seguenti tabelle (tabella 3.3)

Pt/Ossidi

Catalizzatore	Metodo	Sigla	Tipo supporto	% Met.
$Pt1\%/TiO_2$	Impregnazione	PtTiIM	TiO_2	1
$Pt1\%/TiO_2$	LPPD	PtTiFD	TiO_2	1
$Pt1\%/CeO_2$	Impregnazione	PtCeIM	CeO_2	1
$Pt1\%/CeO_2$	LFFD	PtCeFD	CeO_2	1

Tabella 3.3 Catalizzatori Pt/Ossidi per Water Gas Shift

3.2.3. Reazione di ossidazione preferenziale del CO (PROX)

Le prove di attività catalitica per la PROX sono state eseguite nell'impiantino illustrato in figura 3.4.

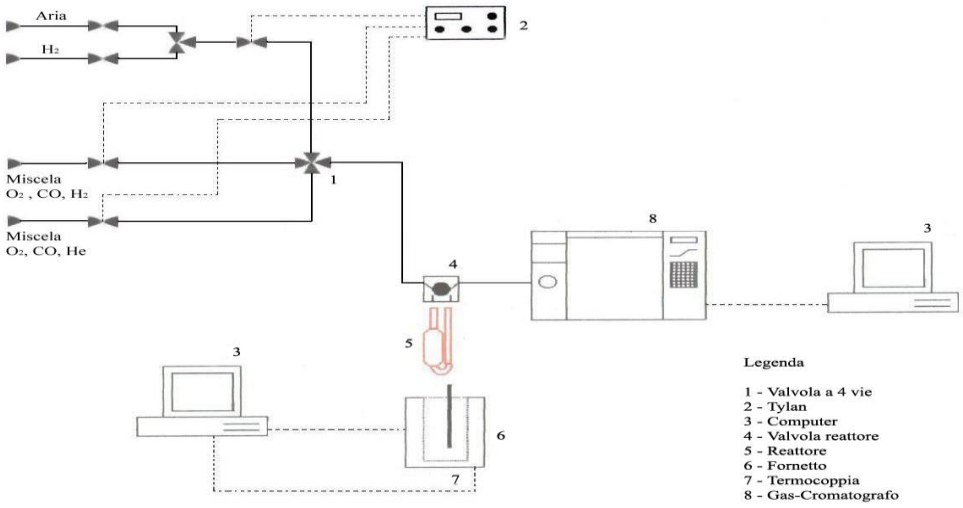

Figura 3.4 Impianto per test catalitico della reazione PROX

I parametri che sono stati considerati per valutare le proprietà catalitiche sono stati: lo conversione del CO e dell'O_2, ricavando da queste l'attività come percentuale di CO ossidato a CO_2 e la selettività verso l'ossidazione del CO, intesa come rapporto percentuale tra l'O_2 consumato per l'ossidazione del CO e quello totale. I catalizzatori prima di essere usati nella reazione sono stati calcinati a diverse temperature (200°C, 300°C, 400°C) e successivamente ridotti a 150°C, in modo da poter valutare l'influenza del pretrattamento sull'attività e selettività di ogni sistema. L'impianto, riportato nella figura, è costituito da un reattore a letto fisso al cui interno viene fatta fluire la miscela di reazione composta da 1% CO, 1% H_2O e il resto H_2 (98%). Il reattore viene riempito come illustrato precedentemente per la reazione di WGSR. La miscela di reazione viene inviata, all'interno del reattore, con un flusso di 80cc/min che viene mantenuto costante mediante un apposito sistema di controllo del flusso (Tylan). Il reattore si trova all'interno di un fornetto termostatato, che viene controllato da un calcolatore mediante una termocoppia che registra la temperatura. La miscela di reazione, dopo aver attraversato il reattore, viene analizzata on-line mediante un gas-cromatografo TRACE

GC della Thermo Finnigan, munito di un rivelatore a termoconducibilità (TCD), con una colonna cromatografica Carboxen-1000. Mediante l'uso di un software è stato possibile integrare le aree dei picchi cromatografici e risalire, quindi, alla conversione del CO e dell'O_2.
I catalizzatori testati per questa reazione sono riportati nelle seguenti tabelle (tabella 3.4 e 3.5).

IB/CeO_2

Catalizzatore	Metodo	Sigla	% Met.
Au5%/CeO_2	Coprecipitazione	AuCECP	5
Au5%/CeO_2	Precipitazione-Deposizione	AuCEDP	5
Ag5%/CeO_2	Coprecipitazione	AgCECP	5
Ag5%/CeO_2	Precipitazione-Deposizione	AgCEDP	5
Cu5%/CeO_2	Coprecipitazione	CuCECP	5
Cu5%/CeO_2	Precipitazione-Deposizione	CuCEDP	5

Tabella 3.4 Catalizzatori del gruppo IB/CeO_2 per PROX

Pt/Zeolite

Catalizzatore	Metodo	Sigla	Tipo supporto	SiO_2/Al_2O_3	% Met.
Pt1%/ZSM-5 30	Impregnazione	PtMFI30	H-ZSM5	30	1
Pt1%/ZSM-5 50	Impregnazione	PtMFI50	H-ZSM5	50	1
Pt1%/ZSM-5 150	Impregnazione	PtMFI50	H-ZSM5	150	1
Pt1%/ZSM-5 280	Impregnazione	PtMFI280	H-ZSM5	280	1
Pt1%/FAU 5	Impregnazione	PtMFAU5	H-Y	5	1
Pt1%/FAU 80	Impregnazione	PtFAU80	H-Y	80	1
Pt1%/BEA 75	Impregnazione	PtBEA75	H-Beta	75	1
Pt1%/BEA 300	Impregnazione	PtBEA300	H-Beta	300	1
Pt1%/FER 20	Impregnazione	PtFER20	H-FER	20	1
Pt1%/FER 55	Impregnazione	PtFER55	H-FER	55	1

Tabella 3.5 Catalizzatori del gruppo Pt/Zeolite per PROX

3.3. Caratterizzazione

In questo paragrafo saranno illustrate brevemente le basi teoriche delle tecniche utilizzate nella caratterizzazione dei sistemi catalitici testati. Alle misure tipiche della caratterizzazione dei sistemi catalitici come chemisorbimento, TPR, TPD, Area Superficiale sono state effettuate anche misure con tecniche chimico/fisiche come TEM, XPS, XRD, FT-IR al fine di interpretare le differenti performance catalitiche dei sistemi studiati.

3.3.1. Chemisorbimento

Il chemisorbimento di gas o vapori rappresenta un semplice metodo d'indagine nello studio delle superfici dei catalizzatori. L'uso di molecole capaci di interagire in maniera selettiva con i siti attivi del catalizzatore consente, infatti, di ottenere informazioni sulla dispersione, cioè della frazione di atomi metallici in superficie rispetto alla quantità totale di metallo ed indirettamente sulle dimensioni delle particelle metalliche presenti sul catalizzatore in esame. Le misure di chemisorbimento sono state eseguite utilizzando il metodo dinamico, nel quale il catalizzatore, dopo degasamento viene posto in contatto con un volume noto di gas inviatogli a pulsi; la quantità di gas chemisorbita dal campione è quindi determinata dalla variazione di pressione misurata. Prima di fare le misure di chemisorbimento, il catalizzatore viene pretrattato con un processo di riduzione in flusso di H_2 e successivamente raffreddato a temperatura ambiente in costante flusso di He. Quindi si procede alla determinazione delle isoterme di adsorbimento, inviando al campione quantità costanti del gas utilizzato per il test (in funzione dei casi possiamo utilizzare: CO, N_2O, H_2, H_2-O_2) ad intervalli regolari. Dalla prima isoterma di adsorbimento per estrapolazione del tratto rettilineo, si ricava il volume totale chemisorbito, invece dalla seconda isoterma si ricava il volume di gas fisisorbito. Pertanto, la differenza tra la quantità di gas totale assorbito e la quantità di gas fisisorbito in maniera reversibile, eliminabile per degasamento, ci indica il volume di gas fortemente chemisorbito sulla superficie metallica. L'apparecchiatura utilizzata per eseguire il chemisorbimento con il metodo dinamico è riportata in figura 3.5.

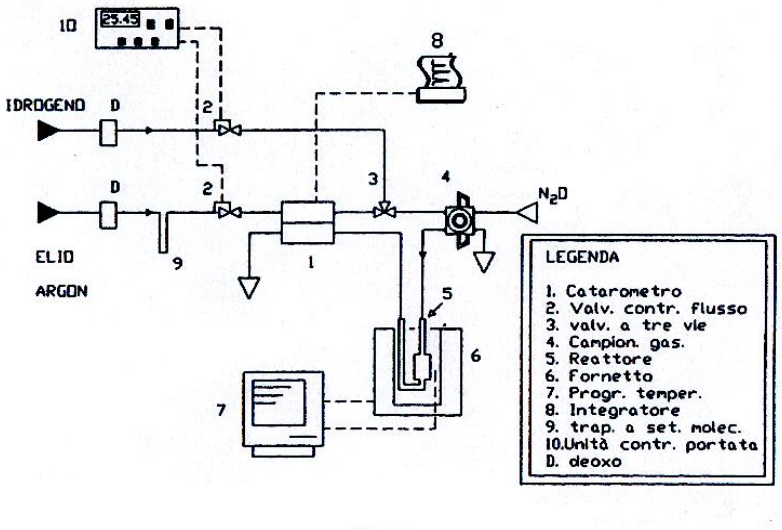

Figura 3.5 Impianto per misure di chemisorbimento

Nota la stechiometria di adsorbimento si può determinare il numero di atomi metallici presenti sulla superficie e di conseguenza la dispersione (D) e l'area superficiale metallica (S_m) secondo le seguenti formule

$$D = \frac{n_{ms}}{n_{mt}} = \frac{\nu \cdot n_g}{n_{mt}} = \frac{\nu \cdot V_m \cdot P_a \cdot N}{22414 \cdot N} \qquad -S_m = n_{mt} \cdot A_m \cdot D$$

dove: n_{ms} è il numero di atomi di metallo superficiali, n_{mt} il numero di atomi di metallo totali presenti nel catalizzatore, ν la stechiometria di chemisorbimento, n_g il numero di molecole gassose chemisorbite, V_m il volume di gas chemisorbito, P_a il peso atomico del metallo supportato, N il numero di Avogadro ed A_m l'area occupata da un atomo.
Dal valore dell'area superficiale metallica si può stimare il diametro medio delle particelle metalliche dp.
Assumendo che esse siano di forma sferica, si determina il volume V e la superficie S da: $V = 4/3\ \pi\ r^3$ ed $S = 4\ \pi\ r^2$

Dividendo le due relazioni si ha: $\frac{V}{S} = \frac{\pi\ r^3}{3\pi\ r^2}$ semplificando $\frac{V}{S} = \frac{1}{3} r$ da

cui $\frac{V}{S} = \frac{d}{6}$, dove si può ricavare $d = 6\frac{V}{S}$

Se V ed S si riferiscono ad un grammo di metallo, $V = \frac{1}{\rho}$ (ρ = peso specifico del metallo)

$$dp = \frac{6}{\rho S_m}$$

3.3.2. Riduzione a temperatura programmata (TPR)

La riduzione a temperatura programmata è una tecnica molto utile nella caratterizzazione di catalizzatori a base di ossidi metallici, perché consente di ottenere informazioni importanti sullo stato di ossidazione delle specie riducibili presenti nel catalizzatore. Bisogna inoltre dire, che questo tipo di analisi consente di ottimizzare la fase di pretrattamento (calcinazione, riduzione, rigenerazione etc.) a cui normalmente vengono sottoposti i catalizzatori industriali. La tecnica, consiste nel sottoporre il catalizzatore ad una riduzione con H_2 mediante un programma controllato di temperatura. La reazione su cui si basa la tecnica è la seguente:

$$\boldsymbol{MeO + H_2 \quad \rightarrow \quad Me + H_2O}$$

Il catalizzatore viene inserito in un reattore a letto fisso che si trova all'interno di un fornetto, controllato da un programma di controllo della temperatura mediante una termocoppia che si trova a contatto con il reattore all'interno del forno. All'interno di questo reattore viene fatta fluire la miscela del gas riducente controllata da un apposito sistema (Tylan). Per evitare che la miscela di reazione contenga tracce di ossigeno, che potrebbero determinare un aumento del consumo di idrogeno essa viene fatta passare all'interno di una cartuccia deoxo che garantisce un contenuto di ossigeno minore di 0.1

ppm. L'acqua che si forma nella reazione viene, invece, eliminata mediante delle trappole a setacci molecolari della dimensione di 3Å, immerse all'interno di dewar contenenti una miscela refrigerante bifasica di acetone a -80°C. In figura 3.6 viene riportato lo schema dell'impianto utilizzato.

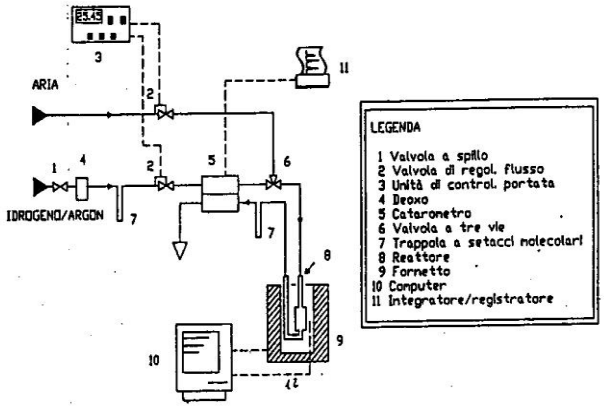

Figura 3.6 Impianto per misure TPR

3.3.3. Desorbimento a temperatura programmata (TPD)

La misure di desorbimento a temperatura programmata di molecole adsorbite rappresenta una tecnica che ci permette di verificare le capacità di un sistema catalitico di adsorbire tale molecole, permettendo di ottenere informazioni relativamente alla capacita del sistema catalitico di interagire con la molecola in questione, e sulla eventuale presenza di siti con differenti capacità di interagire con la molecola in esame.
Le misure di desorbimento a temperatura programmata di ammoniaca sono una delle tecniche più semplici e diffuse per effettuare una misura dell'acidità superficiale di campioni solidi [4]. L'ammoniaca in particolare è una molecola basica sonda molto utile nel caso di zeoliti poiché, grazie alle sue dimensioni piuttosto ridotte, è capace di entrare all'interno anche dei pori zeolitici più piccoli e reagire con i siti acidi di Bronsted e di Lewis fornendo una misura quantitativa dell'acidità totale. Inoltre, sebbene l'ammoniaca non sia specifica al tipo di sito acido, le misure TPD di NH_3 danno informazioni sulla forza relativa dei siti acidi presenti nel campione [5]. Infatti più elevata è la temperatura del picco considerato nel profilo TPD e più fortemente acido è il sito correlato. Per tali motivi l'analisi TPD viene ampiamente utilizzata nello studio comparativo di catalizzatori a differente acidità [5].

3.3.4. H_2/D_2 Scambio isotopico

Le misure di scambio isotopico sono state effettuate per interpretare l'andamento della selettività, nella reazione PROX, dei sistemi del gruppo IB/ceria. Questa misura permette infatti di avere informazioni sulla capacità che i sistemi hanno di attivare l'idrogeno. I campioni, dopo essere stati pretrattati nelle stesse condizioni della reazione (calcinato a 300°C e ridotto a 150°C), sono stati flussati con Ar e successivamente è stata inviata una miscela equimolare di H_2 e D_2. Infine è stata una avviata una rampa di

temperatura (10°C min^{-1}) fino alla temperatura di 200°C. La variazione di concentrazione è stata seguita mediante un quadrupolo (VG quadrupoles) seguendo i rapporti m/z di 2(H_2), 3(HD) e 4(D_2). I dati sono riportati in termini di % di scambio in funzione della temperatura.

3.3.5. Determinazione dell'Area Superficiale

La determinazione dell'area superficiale è uno strumento di indagine molto importante nello studio delle caratteristiche morfologiche del catalizzatore supportato soprattutto nel caso di supporti porosi, che presentano cavità e canali di varia dimensione che li rende particolarmente idonei nella catalisi eterogenea di tipo gas-solido. Il principale metodo di misura dell'area superficiale è basato sulla determinazione sperimentale dell'isoterma di adsorbimento di un particolare gas o vapore, alla sua temperatura di ebollizione, sulla sostanza in esame. Tramite la determinazione dell'isoterma di adsorbimento è possibile calcolare la capacità del monostrato cioè il volume V_m di adsorbato necessario a formare uno strato monomolecolare sulla superficie di 1 grammo di solido. Conoscendo V_m e l'area occupata da ogni singola molecola adsorbita (S_m, che è $16.2*10^{-20}$ m^2 per l'azoto) è possibile determinare l'area superficiale (A_s) del solido:
$A_s = V_m*S_m*N/22414$ dove ed N il numero di Avogadro ($6.023*10^{23}$).
Il valore di V_m viene determinato da prove di adsorbimento sperimentali in cui viene correlato il volume di gas adsorbito alla pressione del gas, tramite l'isoterma di Langmuir. L'isoterma di Langmuir è valida però per adsorbimenti che portano alla formazione di un monostrato e ciò rappresenta un caso ideale perché nella realtà l'adsorbimento avviene con formazione di multistrati. Per poter calcolare allora V_m in condizioni reali si fa uso di quella che viene chiamata isoterma B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller) che permette la determinazione della quantità V_m da una isoterma di adsorbimento reale. Nella pratica la misura dell'isoterma di adsorbimento è stata eseguita mediante lo strumento Sorptomatic 1990 Series della Thermo Quest impiegando azoto (N_2) come adsorbente. In questo sistema è possibile distinguere 3 parti, cioè il circuito di introduzione e rimozione gas adsorbito, quello di misura e registrazione pressione di equilibrio e quello di regolazione del livello di azoto liquido nel bagno di raffreddamento. Il circuito di introduzione del gas adsorbito è costituito da un regolatore di pressione di precisione (PR1), da una camera di introduzione avente un volume di 17cc e da una serie di elettrovalvole. Il regolatore di pressione mantiene costante la pressione di carica nella camera. Tramite la determinazione di questa pressione è possibile misurare i volumi di azoto introdotti in successione nella buretta di misura in condizioni normali (0°C, 1atm). Il circuito di misura e registrazione della pressione di equilibrio è costituito dalla buretta B, contenente il campione da esaminare e munita di un trasduttore di pressione per la rilevazione della pressione, che si trova in un bagno di azoto liquido a temperatura costante (-196°C).

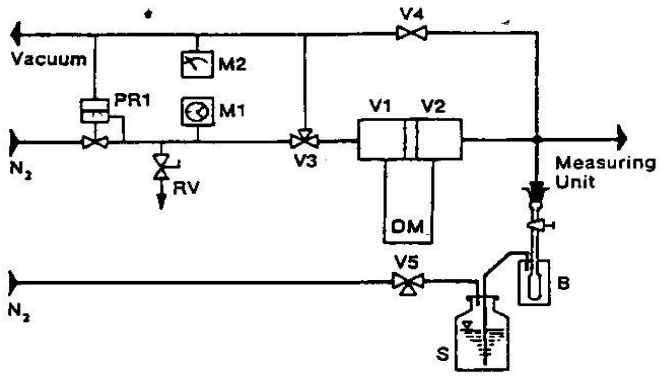

Figura 3.7 Schema funzionamento di un sistema per misure di Area Superficiale

Il sistema è inoltre corredato di una linea da vuoto che consente di effettuare il vuoto nella camera di introduzione o di degasare il campione all'interno della buretta. Per poter determinare l'isoterma di adsorbimento, l'adsorbato presente nel cilindro, di cui è nota la pressione, viene spinto da un pistone nella buretta contenente il campione che si trova alla temperatura di ebollizione dell'adsorbato. Tramite il sistema di misura è possibile conoscere la pressione di equilibrio dopo ogni aggiunta di adsorbato nella buretta. Prima di eseguire l'analisi vera e propria è necessario tarare la buretta con un gas che non viene adsorbito (He) in modo da conoscere la corrispondenza tra i valori di pressione letti e la quantità di adsorbato gassoso presente nel sistema contenente la buretta. Ciò infatti permette di costruire una retta di taratura per la buretta considerata. Conoscendo quindi la retta di taratura della buretta e la pressione di introduzione del campione è possibile determinare la quantità di azoto adsorbita dal solido in esame e successivamente, mediante un apposito programma di calcolo, ricavare il valore di V_m e quindi l'area superficiale del campione.

3.3.6. Transmission Electron Microscopy (TEM)

A livello teorico un microscopio elettronico funziona come un normale microscopio ottico, ma in questo caso viene utilizzato un fascio di elettroni che incide sul campione. Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente elettronica di conveniente intensità (generalmente un filamento incandescente) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad una elevata tensione in un range che và da 20 a 100 kV. Il fascio di elettroni accelerato attraversa un condensatore (elettrostatico o magnetico), incide sul campione, viene raccolto su un obbiettivo (elettrostatico o magnetico) e passando attraverso un oculare va ad incidere su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica, formando così l'immagine per l'osservazione visiva. Naturalmente quanto descritto avviene nel vuoto ultra spinto assicurato da un sistema di pompe. Le zone dello schermo che appaiono scure sono dovute appunto ad un'irregolare deviazione degli elettroni da parte delle dislocazioni della struttura cristallina del campione. Il potere di risoluzione (la minima distanza fra due punti per la quale si possono distinguere come tali e non come uno solo) è di circa 0,2 nm, cioè circa 500.000 volte maggiore di quello dell'occhio umano.

Nella presente tesi i sistemi catalitici sono stati caratterizzati con un TEM Joel Jem 2010 2010F, equipaggiato con un filtro Gatan che opera a 200KeV. Il porta campione, costituito da una griglia di rame rivestita di grafite (2M STRUMENTI s.r.l.), è stato preparato depositando su di esso alcune gocce di una sospensione del sistema catalitico in acetone sonicata per 15 minuti. La microscopia TEM viene usata per studiare le caratteristiche morfologiche e cristallografiche dei materiali, come il "grain-size" (dimensioni dei grani), i difetti reticolari, e la composizione elementare.

3.3.7. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

La tecnica XPS (X-Rays Photoelectron Spectroscopy), detta anche ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), è un metodo d'indagine della materia che sfrutta l'effetto fotoelettrico. Vengono analizzati gli elettroni, o meglio i fotoelettroni, che si generano dall'interazione della radiazione incidente con la superficie della materia. L'equazione principale che regola questo tipo di fenomeno è l'equazione di Einstein:

$$E_\kappa = \eta\nu - BE - \Phi$$

In questa equazione compare l'energia cinetica del fotoelettrone emesso come differenza tra l'energia della radiazione incidente ($h\nu$), l'energia di legame (BE) degli atomi del materiale in esame e la funzione lavoro dello spettrometro Φ. Tramite questa relazione è possibile andare a misurare l'energia cinetica dei fotoelettroni emessi e da questa ricavare l'energia di legame dell'orbitale di provenienza, adoperando l'approssimazione di Koopman secondo cui l'energia di ionizzazione di un elettrone emesso è uguale all'energia dell'orbitale da cui proviene l'elettrone con il segno cambiato:

$$I\iota = -\varepsilon\iota$$

La spettroscopia di fotoelettroni è una tecnica di superficie, che riguarda gli strati più superficiali del materiale, anche se i raggi X utilizzati in questa tecnica riescono ad ionizzare il materiale molto più in profondità, i cui elettroni perdono però parte della loro energia cinetica senza avere molte volte la possibilità di fuoriuscire dal materiale. La profondità di campionamento, che risulta essere dell'ordine di 3-4 nm, dipende dal libero cammino medio degli elettroni che è caratteristico per ciascun materiale. Questo può essere definito come la distanza media che una particella, in questo caso l'elettrone, percorre tra un urto ed il successivo. La spettroscopia XPS, oltre a fornire informazioni sulla composizione elementare della superficie, è in grado di dare informazioni, sull'intorno molecolare dell'atomo considerato. Lo strumento per effettuare le misure XPS è l'AXIS Ultra DLD prodotto dalla Kratos Analytical. Il sistema è dotato di "precamera" in cui viene inserito il campione su di un apposito porta campione detto "stub". L'utilizzo della precamera si rende necessario perché l'analisi XPS viene fatta sotto ultra alto vuoto, quindi è necessario avere una zona con una pressione intermedia tra la pressione atmosferica e quella di analisi. Infatti, la pressione nella precamera è dell'ordine di 10^{-6}-10^{-7} torr mentre la pressione all'interno della camera di analisi è di circa 10^{-9}-10^{-10} torr. Il vuoto in precamera è assicurato da pompe rotative e turbomolecolari, nella camera di analisi da una pompa ionica. Questo strumento presenta due sorgenti di raggi X, una utilizza l'emissione della riga Kα del Mg e l'altra

quella della riga Kα Al. Nello strumento si ha la possibilità di lavorare con raggi X monocromatizzati per la presenza di un monocromatore che utilizza un prisma. Per ovviare al possibile fenomeno di caricamento nel caso di materiali isolanti lo strumento dispone di un neutralizzatore di carica di ultima generazione, costituito da un filamento di tungsteno che, riscaldato, emette degli elettroni. Questi elettroni sono "attratti" dal campo magnetico creato da un magnete che è posto al di sotto del campione fornendo così alla superficie dello stesso degli elettroni "lenti" che come una "pioggia di elettroni" annullano l'eventuale caricamento superficiale. A tale scopo è necessario utilizzare elettroni a bassa energia in quanto, se questi avessero delle energie superiori come accadeva in strumenti precedenti, rallenterebbero i fotoelettroni da analizzare per collisione. Lo strumento presenta un analizzatore di energia cinetica dei fotoelettroni emessi composto da un settore magnetico emisferico.

3.3.8. Analisi FT-IR di molecole chemisorbite

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier rappresenta senza dubbio uno dei più importanti metodi di indagine usati nella catalisi. Rispetto a quella tradizionale presenta notevoli vantaggi come una maggiore sensibilità (più alto rapporto segnale/rumore), minori tempi di analisi, elevata risoluzione e accurata riproducibilità, possibilità di analizzare campioni con bassa trasparenza come nel caso di catalizzatori solidi. In particolare importanti informazioni sui siti di adsorbimento possono essere ottenute tramite FT-IR di molecole adsorbite. La molecola probe deve interagire selettivamente con il sito superficiale, deve avere una sufficiente sensibilità dei suoi parametri spettrali alla struttura elettronica del sito di adsorbimento ed infine non deve modificare la superficie attraverso reazioni collaterali. Per la caratterizzazione dei siti metallici viene comunemente utilizzata come probe la molecola di CO, il cui spettro può fornire informazioni sul metallo, il suo stato di ossidazione, l'eventuale co-adsorbimento di altre molecole.

La piridina è la molecola probe più utilizzata per la caratterizzazione di un solido acido in quanto permette di ottenere informazioni sia sui siti acidi di Bronsted che di Lewis [6]. Tale molecola infatti può interagire attraverso il doppietto elettronico dell'atomo di azoto con siti aventi acidità differente e in funzione del modo con cui si lega al substrato acido dà luogo a diverse specie adsorbite con spettri differenti. La piridina si può legare o coordinativamente sui siti acidi di Lewis o formando ioni piridinio sui siti acidi di Bronsted. Le bande di assorbimento di alcune vibrazioni dell'anello aromatico della piridina variano fortemente in funzione dell'interazione di questa con il sito di adsorbimento. Questo permette di distinguere la piridina coordinata da quella protonata evidenziando la presenza di siti acidi di Lewis e/o di Bronsted sul campione [7]. Le vibrazioni di stretching sul piano degli atomi di carbonio dell'anello che variano maggiormente in funzione della forza e della natura dell'interazione di adsorbimento sono la ν_{8a}, la ν_{8b}, la ν_{19a} e la ν_{19b} (secondo la nomenclatura di Kline e Turkevich). Generalmente le bande a 1640 cm^{-1} (ν_{8a}) ed a 1540 cm^{-1} (ν_{19b}) sono considerate caratteristiche degli ioni piridinio, indicando un adsorbimento della piridina su siti acidi di Bronsted, mentre bande comprese nell'intervallo 1600-1630 cm^{-1} (ν_{8a}) e nella regione 1440-1455 cm^{-1} (ν_{19b}) sono attribuite alla piridina adsorbita in modo coordinativo su siti

acidi di Lewis. E' importante sottolineare che mentre la banda a 1540 cm^{-1} non cambia molto in termini di frequenza al variare dell'acidità del solido, le bande correlate al legame coordinativo della piridina, e in particolare la ν_{8a}, aumentano in frequenza al crescere della forza di interazione [8,9,10]. Inoltre, sebbene i valori dei coefficienti di estinzione possono variare in funzione delle condizioni in cui vengono effettuate le misure, le intensità dei picchi, all'interno di spettri registrati con la medesima procedura, possono fornire una stima piuttosto buona del numero dei vari siti acidi presenti nel sistema catalitico [10]. Per lo studio sperimentale è stata utilizzata l'apparecchiatura riportata in figura 3.8.

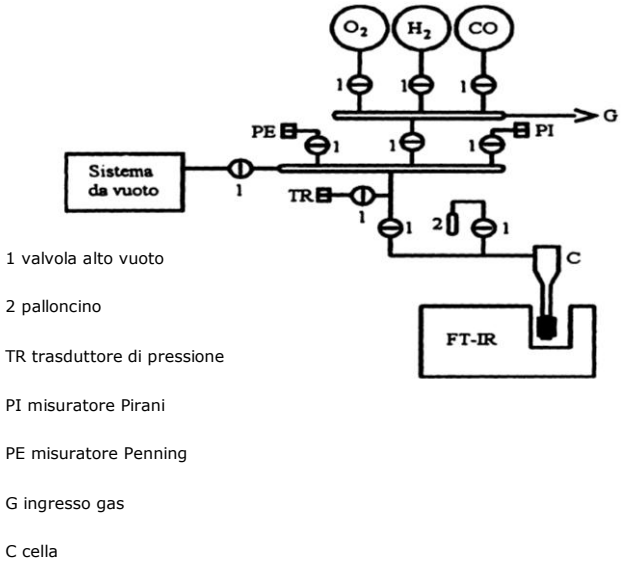

Figura 3.8 Schema funzionamento sistema per misure FT-IR

Lo spettrofotometro utilizzato è un FT-IR System 2000 della Perkin-Elmer con una risoluzione di 2cm^{-1}, corredato con un rivelatore a fotoconducibilità MCT, che lavora alla temperatura dell'azoto liquido, costituito da un sottile film di materiale fotoconduttore (tellururo di cadmio drogato con mercurio). Questo tipo di rivelatore viene preferito ai rivelatori termici, basati sull'uso di termocoppie, grazie alla maggiore rapidità di risposta. Il campione in polvere è stato sottoposto ad una pressione di 15 ton/cm^2 in modo da poter ottenere una pasticca di circa 25 mg/cm^2 e spesso circa 0.1 mm. Questa è stata successivamente introdotta in una particolare cella (figura 3.9), che viene poi inserita nella zona dello spettrofotometro FT-IR riservata al campione. La cella è costituita da un cilindro di quarzo che da un lato è connesso ad un dispositivo collegato ad un sistema di evacuazione mediante una valvola a giunto conico da alto vuoto, mentre dall'altro lato è collegato a due piastre di quarzo, le quali all'estremità presentano due fori ai quali vengono applicate due finestre in KBr.

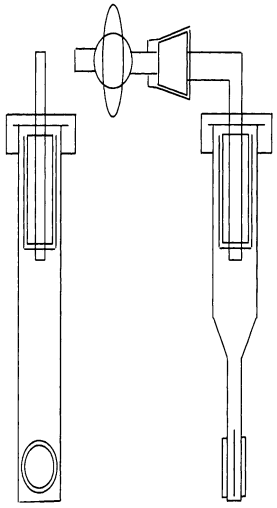

Figura 3.9 Modello cella porta campione per misure FT-IR

Il particolare design di questa cella deriva dalla necessità di trattare *in situ* il campione in esame alla temperatura voluta e in atmosfera controllata. I campioni da esaminare, prima delle analisi, vengono evacuati fino ad un vuoto di 10^{-6} mbar e sottoposti *in situ* ad un trattamento riduttivo con H_2 incrementando lentamente la temperatura fino a 350°C e mantenendoli a questa temperatura per un'ora. Dopo la riduzione il catalizzatore viene sottoposto a degasamento per trenta minuti. Dopo questi pretrattamenti la cella contenente il catalizzatore viene inserita nel vano campione dello spettrofotometro dove viene registrato lo spettro del catalizzatore che servirà come fondo da sottrarre agli spettri successivi, registrati dopo invio della molecola probe. Attraverso le valvole da alto vuoto (3), (5) e (8) dello schema dell'impianto (Figura 3.8) vengono introdotti nella cella da 1 a 10 mbar di CO contenuto in uno dei palloni. Vengono quindi effettuati gli spettri accumulando 10 scansioni per ogni determinazione. Ulteriori spettri sono registrati a diversi livelli di degasamento.

3.3.9. Analisi XRD

La diffrattometria di raggi X è una tecnica utilizzata per il riconoscimento delle fasi cristalline costituenti un materiale. Alla base della tecnica vi è il fenomeno della diffrazione delle onde elettromagnetiche. Quando un fascio di raggi X colpisce un insieme ordinato di atomi, quale il reticolo cristallino, si verifica un fenomeno di diffusione ad opera della nuvola elettronica di ciascun atomo colpito e se le radiazioni diffuse interferiscono positivamente, il fotone risulta rafforzato; Se invece le radiazioni diffuse sono sfasate si realizza interferenza negativa e il fotone risulta attenuato o addirittura estinto.

Bragg dimostrò che quando la differenza di cammino tra due onde diffuse da un reticolo cristallino è un multiplo intero di lunghezze d'onda, si realizza interferenza positiva e si osserva la diffrazione dei raggi X. Chiamando d la distanza tra i piani reticolari, ϑ

l'angolo di incidenza del fotone, λ la lunghezza d'onda della radiazione riflessa, l'espressione matematica della legge di Bragg è:

$$2d\sin\vartheta = n\lambda$$

dove n è un numero intero.

Noti l'angolo ϑ e la lunghezza d'onda λ si possono calcolare le distanze interplanari di famiglie di piani hkl da cui è possibile risalire alla fase cristallina corrispondente. La radiazione X viene prodotta in un tubo mediante bombardamento di un elettrone di un anticatodo di Cu e monocromatizzata sull'energia della Kα mediante un monocromatore a cristallo o a filtro di Ni. Per effettuare l'analisi, il campione finemente polverizzato è stato posto su una lastrina rotante, mentre la radiazione diffratta è stata raccolta da un rivelatore ruotante alla velocità del portacampione. Il diffrattogramma ottenuto è quindi rappresentato da un grafico, sulle cui ascisse sono riportati i valori di 2ϑ e sulle ordinate sono raccolte le intensità dei raggi X diffratti. Affinché le misure effettuate sulle polveri siano attendibili, occorre macinare finemente i campioni al fine di ridurre al minimo gli orientamenti preferenziali. Le polveri finemente suddivise sono state riposte sulla finestra chiusa da un vetrino ricavata su una lastrina rettangolare di alluminio e caricate sullo strumento. L'analisi qualitativa è stata svolta utilizzando le schede elaborate dall'ASTM in cui sono riportate, relativamente alle radiazioni diffratte, le distanze interplanari e le intensità relative dei segnali. L'apparecchiatura utilizzata è un diffrattometro ADP 2000 della Italstrutture, operante ad una corrente di 30 mA ed una tensione di 40 kV. Il rivelatore dello strumento è costituito da un rivelatore proporzionale a riempimento gassoso collegato ad un circuito di conta che permette di determinare l'intensità delle radiazioni diffratte ai vari angoli.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. Reazione PROX

Come accennato nell'introduzione la reazione PROX (PReferenzial OXidation), anche nota come SELOX (SELective OXidation), consiste nell'ossidazione catalitica selettiva di CO in presenza di eccesso di idrogeno, risultando di interesse applicativo per la riduzione del contenuto di CO nello stream uscente dalla reazione di WGS.

Le due reazioni coinvolte nella PROX sono l'ossidazione del CO a CO_2 ($CO + ½ O_2 \rightarrow CO_2$) e quella dell'idrogeno ad acqua ($H_2 + ½ O_2 \rightarrow H_2O$). Un catalizzatore efficiente per la PROX deve quindi soddisfare due requisiti fondamentali, e cioè presentare elevata attività nei confronti della reazione di ossidazione del CO rispetto all'indesiderata reazione di ossidazione dell'H_2, ed avere elevata resistenza in presenza di H_2O e CO_2, contenuti in elevate concentrazioni in uno stream proveniente da WGS.

Uno dei primi catalizzatori testati per questa reazione è stato un sistema di Pt/Al_2O_3 messo a punto dai ricercatori della Engelhard nel 1963 [11,12]. Successivamente la ricerca si è focalizzata su catalizzatori a base di metalli del gruppo del gruppo VIIIB (Pt, Rh, Ru) supportati su ossidi vari [13÷23] e più di recente su sistemi a base di oro [24-39]. Ad esempio Oh e Sinkevitch [14] hanno studiato sistemi di Pt, Rh, Ru supportati su allumina confrontandone l'attività e la selettività, evidenziando che i sistemi di Rh e Ru risultano più selettivi rispetto al Pt. Igarashi e collaboratori hanno invece testato le proprietà catalitiche di sistemi a base di Pt su allumina e zeoliti [21], riportando che sistemi di $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentano una maggiore attività rispetto ai sistemi di Pt su alcune zeoliti (zeolite A, mordenite), ma una minore selettività. Particolarmente attivi e selettivi a basse temperature (<120°C) sono risultati i catalizzatori a base di oro supportati su ossidi quali (Au/Fe_2O_3) [24÷29], Au/Al_2O_3 [30,31], Au/TiO_2 [32,33], Au/ZnO [34], $Au/Co_3O_4+SnO_2$ [33], Au/CeO_2 [33,35÷39]. I risultati riportati evidenziano comunque come le performance catalitiche dei sistemi di oro dipendono fortemente dalle dimensioni delle particelle di Au, dal tipo di supporto che veniva utilizzato, nonché dal metodo di preparazione. Tuttora non è stato possibile mettere a punto una metodica riproducibile al 100%, in grado di consentire la realizzazione di sistemi con le caratteristiche richieste. Un ulteriore inconveniente presentato dai catalizzatori a base di oro è la loro disattivazione in presenza di CO_2 e H_2O [38].

Più di recente, diversi ricercatori hanno condotto studi su sistemi catalitici costituiti da una miscela di ossidi di rame e cerio (CuO/CeO_2) i quali si sono dimostrati molto promettenti nella reazione di ossidazione preferenziale del CO [40,41]. Questi sistemi presentano una notevole attività e selettività anche a basse temperature, a differenza dei sistemi catalitici a base di Pt, inoltre anche se meno attivi dei sistemi catalitici a base di oro hanno una maggiore selettività e stabilità termica. Le buone proprietà di questi sistemi catalitici sono state spiegate sulla base di una interazione sinergica instauratasi tra il supporto ed il metallo [42,43]. È importante sottolineare che gli ossidi capaci di trasportare gli ioni ossigeno, come la ceria, quando vengono utilizzati come supporto sono in grado di incrementare l'interazione tra il metallo e il supporto perché capaci di formare delle vacanze di ioni ossigeno all'interfaccia metallo-supporto che

rappresentano i centri attivi per le reazioni di ossidazione [13]. La ceria (CeO_2) è, ad esempio, un componente fondamentale delle moderne marmitte catalitiche three-way, funzionando come polmone di ossigeno; con la capacità di trattenere l'ossigeno in condizioni di ossidazione e di cederlo in condizioni di riduzione [44].
In questo contesto oggetto del presente lavoro di ricerca è stato lo studio della reazione PROX utilizzando due differenti sistemi catalitici uno a base di metalli del gruppo IB (Au, Ag, Cu) supportati su ossidi di cerio (CeO_2) un secondo a base di Pt e Ru su ossidi, quali zeoliti, allumina e ceria, valutando le performance catalitiche (attività, selettività, stabilità) in funzione del metodo di preparazione e delle condizioni di pretrattamento.

4.1.1. Catalizzatori a base di metalli IB su CeO_2

I catalizzatori a base di metalli del gruppo IB (Au, Ag, Cu) su ceria (da qui denominati IB/CeO_2) sono stati preparati con due differenti metodiche quali la coprecipitazione (CP) e la deposizione-precipitazione (DP), come descritto nella parte sperimentale. I catalizzatori sono stati testati nella reazione PROX e per confronto, anche al fine di un migliore comprensione del meccanismo di reazione, nella combustione totale (deep oxidation) di composti organici volatici (VOC). Al fine di razionalizzare il comportamento, i catalizzatori sono stati caratterizzati mediante TPR, XRD, area superficiale, chemisorbimento, scambio isotopico H_2/D_2.

4.1.1.1. Attività catalitica PROX

Le figure 4.1–4.3 mostrano i risultati di attività catalitica nella PROX, in termini di conversione del CO (Fig. 4.1), conversione di O_2 (Fig. 4.2) e selettività verso l'ossidazione del CO (Fig. 4.3), sui catalizzatori del gruppo IB/CeO_2. Prima delle prove i catalizzatori sono stati calcinati a 300°C e ridotti a 150°C. Va sottolineato che in tutti gli esperimenti non si è avuta formazione di metano. Bisogna anche ricordare che non si è osservata conversione di CO ed O_2 fino a 250°C sul solo supporto (CeO_2).

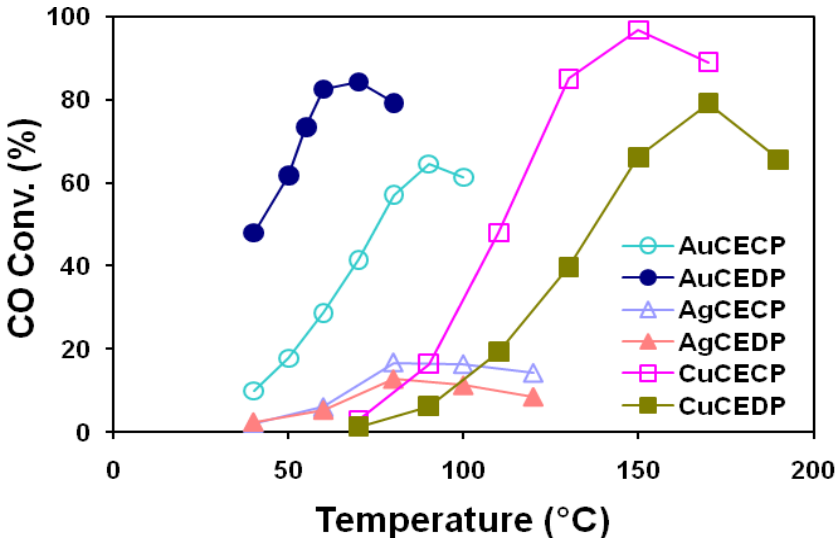

Figura 4.1 Conversione di CO in funzione della temperatura sistemi IB/CeO_2 (calc. 300°C e rid. 150°C)

Dalla figura 4.1 si può osservare che su tutti i campioni la conversione del CO aumenta con la temperatura, raggiungendo un massimo per poi diminuire a temperature più elevate. Dal confronto tra i vari campioni è possibile notare che il sistema catalitico a base di oro preparato per DP (campione AuCEDP) risulta essere il più attivo a basse temperature presentando un valore di conversione del CO di circa il 50% già a T=40°C. Il corrispondente sistema catalitico preparato per CP è invece meno attivo, sia in termini di temperatura di inizio conversione che di conversione massime di CO. Infatti si può notare come il campione preparato per DP raggiunge una conversione massima dell'80%, mentre il CP solo del 60%. Il sistema catalitico CuCECP risulta essere più efficace ad alte temperature, raggiungendo una conversione del CO del 100% intorno T=150°C. Il corrispondente sistema preparato per DP invece raggiunge una conversione massima dell'100% a T=190°C. I catalizzatori a base di argento (AgCECP e AgCEDP) presentano conversione bassissime a tutte le temperature investigate, senza significative differenze al variare del metodo di preparazione. Questi risultati evidenziano come l'attività di ossidazione del CO dei sistemi IB/ceria è fortemente influenzata sia dal metallo IB che dal metodo di preparazione.
La figura 4.2 mostra che la conversione dell'O_2 segue un comportamento diverso, aumentando sempre con la temperatura fino ad un valore del 100%, rimanendo poi costante a più alte temperature. Inoltre è possibile osservare il seguente ordine di conversione: $Au/CeO_2 \geq Ag/CeO_2 >> Cu/CeO_2$.

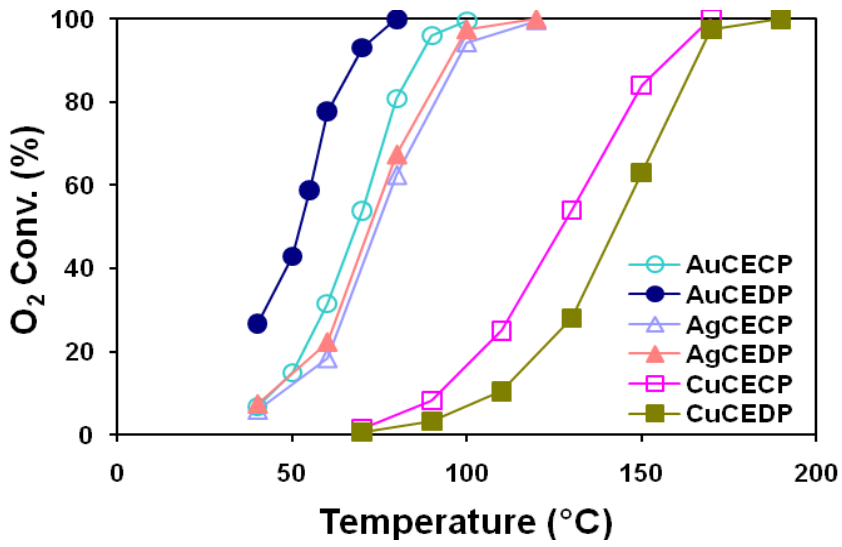

Figura 4.2 Conversione di O_2 in funzione della temperatura sistemi IB/CeO_2 (calc. 300°C e rid. 150°C)

Dalla figura 4.3, si può osservare che la selettività verso l'ossidazione del CO, definita come il rapporto del consumo di ossigeno per l'ossidazione del CO rispetto al consumo totale di ossigeno, diminuisce sempre, indipendentemente dal sistema catalitico analizzato, all'aumentare della temperatura di reazione. In particolare sui campioni di Au la selettività inizia a decrescere a T > 40°C, mentre sui campioni di Cu la selettività si mantiene al 100% fino a temperature prossime a 110°C, decrescendo all'aumentare della temperatura. Per i campioni di Ag invece la selettività è inferiore al 20% anche a

basse temperature diminuendo, come visto per gli altri campioni, all'aumentare della temperature di reazione. E' anche importante ricordare che, analogamente a quanto riportato nel caso di catalizzatori Au/ossido di ferro [24], alla stessa temperatura di reazione la selettività è risultata essere indipendente dal livello di conversione .

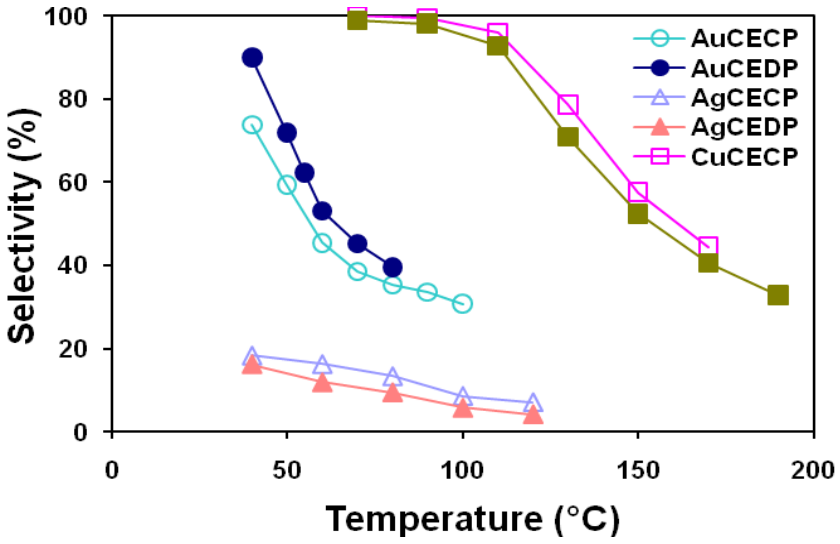

Figura 4.3 Selettività in funzione della temperatura sistemi IB/CeO_2 (calc. 300°C e rid. 150°C)

La diminuzione della selettività con la temperatura è in accordo con i risultati riportati in letteratura ed attribuita al fatto che l'energia di attivazione dell'ossidazione dell'H_2 è sensibilmente più alta rispetto a quella dell'ossidazione del CO [23,24]. Questo comportamento è anche in accordo al fatto che sulle particelle di Au e Cu il rapporto della ricopertura tra CO ed H_2 (θ_{CO}/θ_H) diminuisce fortemente all'aumentare della temperatura [45]. Deve essere anche notato che non si può escludere che avvenga anche una reazione di water gas shift inversa (RWGS) soprattutto ad alta temperatura. Comunque, in accordo alla letteratura, la reazione RWGS dovrebbe aver luogo solo a temperature più alte di quelle utilizzate in questo lavoro [46].

Per poter valutare la stabilità dei sistemi IB/ceria nella reazione PROX sono state effettuate prove di disattivazione nel tempo e di stabilità in presenza di CO_2 e H_2O sui sistemi che hanno presentato le migliori performance catalitiche, e cioè AuCEDP per il sistema a base di Au e CuCECP per quello a base di Cu. I risultati sono riportati rispettivamente nelle Fig 4.4 (campione AuCEDP) e 4.5 (campione CuCECP).

Le prove di stabilità con il tempo (Fig. 4.4a, e 4.5a) evidenziano che entrambi i sistemi presentano una buona stabilità nell'intervallo di tempo investigato (circa 6 h di reazione), mostrando solo lievi variazioni nella conversione. Differente è invece il comportamento quando sono inviati nel sistema CO_2 o H_2O. In questi casi infatti per il sistema AuCEDP si osserva una lieve disattivazione in presenza di H_2O (Fig 4.4b) che è completamente reversibile, cioè l'attività del sistema ritorna ai valori iniziali una volta interrotto l'invio di acqua. La disattivazione è più evidente nel caso sia presente CO_2 nella miscela di reazione (Fig. 4.4c). In questo caso inoltre la disattivazione è praticamente irreversibile.

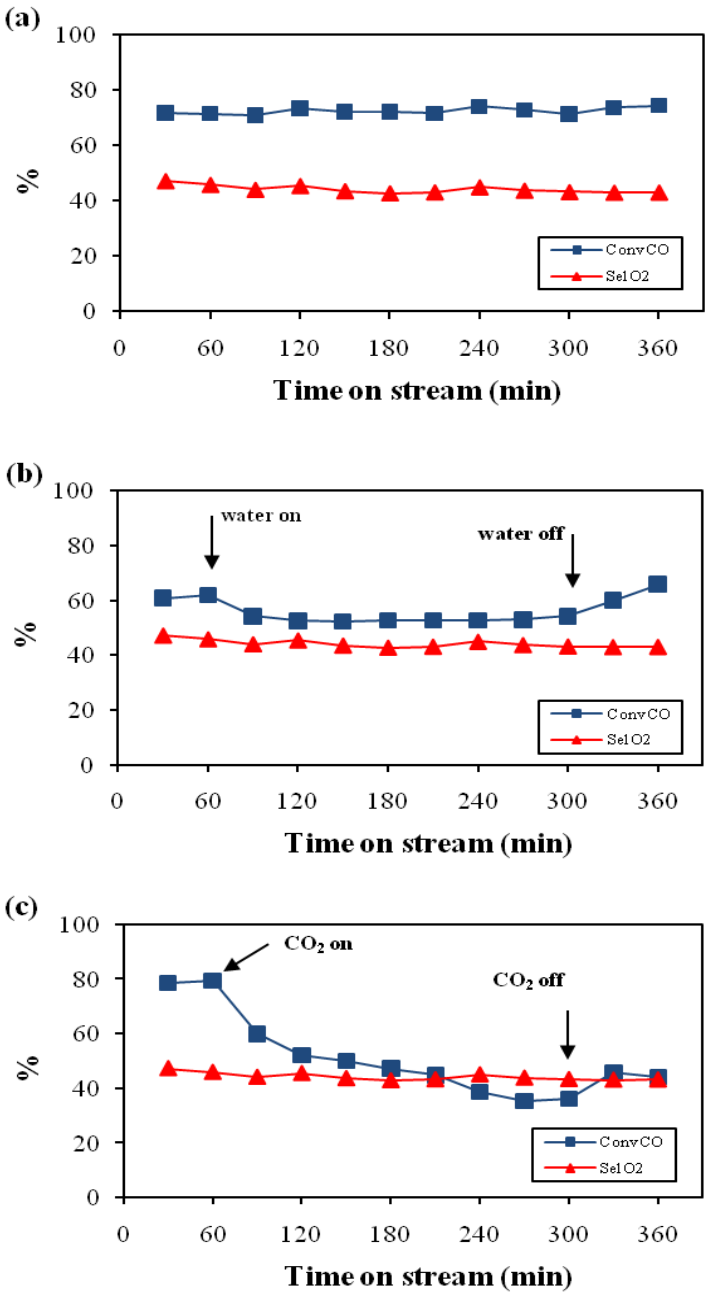

Figura 4.4 Prove di stabilità condotte a 60°C su AuCEDP (a) da solo; (b) con H_2O; (c) CO_2

Nel caso del sistema CuCECP si può invece notare come la presenza di acqua (Fig. 4.5 b) non influisca sostanzialmente sulla conversione ma determini una diminuzione della selettività, mentre in presenza di CO_2 (Fig. 4.5c) si ha una evidente diminuzione dell'attività di conversione della CO, anche se in misura minore rispetto al caso del sistema con oro. In ogni caso è interessante notare come l'influenza di tale molecole sia completamente reversibile con attività e selettività che ritornano ai valori originali per semplice eliminazione di tali molecole dal feed di reazione.

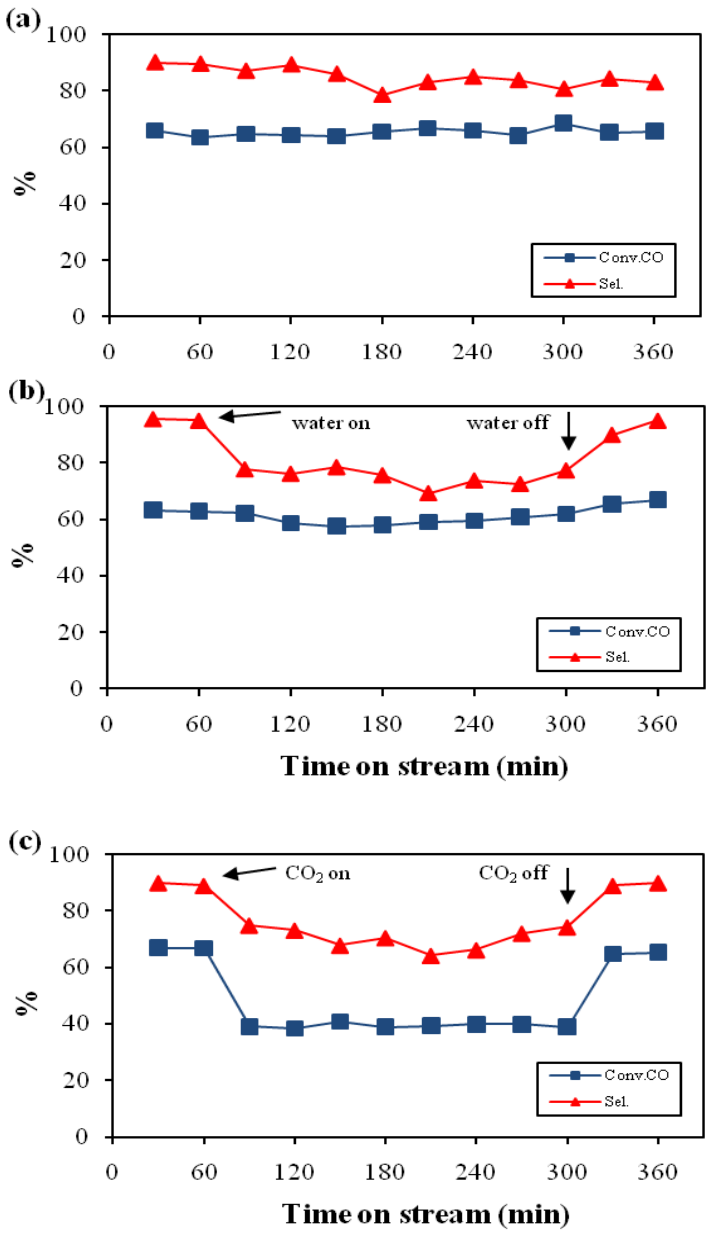

Figura 4.5 Prove di stabilità condotte a 130°C su CuCECP (a) da solo; (b) con H_2O; (c) CO_2

Sui campioni a base di oro e di rame supportati su ceria è stata investigata anche l'influenza che la temperatura di pretrattamento ha su conversione di CO e selettività. Nella figura 4.6 sono messi a confronto i sistemi catalitici di Au preparati per DP e CP calcinati a tre diverse temperature (200°C, 300°C e 400°C) e successivamente ridotti a 150°C, riportando i valori di conversione del CO e di selettività. E' possibile evidenziare come all'aumentare della temperatura di calcinazione dei campioni di Au/ceria si abbia una evidente diminuzione in termini di conversione del CO. Tale comportamento risulta più evidente nei sistemi preparati per deposizione rispetto a

quelli preparati per coprecipitazione. In termini di selettività, invece la variazione della temperatura di pretrattamento sembra avere una influenza trascurabile. Un comportamento analogo è stato riportato in letteratura anche su sistemi di Au supportati su ossido di ferro [24] ed attribuito ad una variazione delle proprietà chimico fisiche sia del metallo che del supporto al variare della temperatura di pretrattamento.

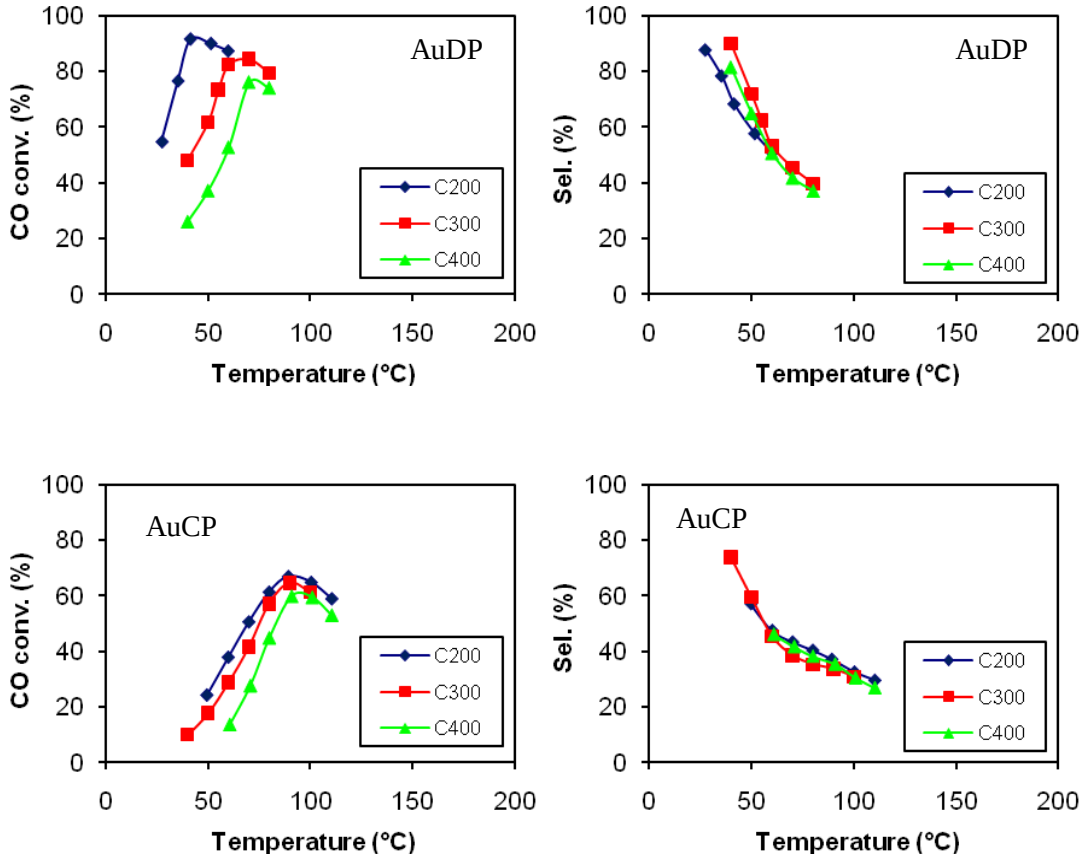

Figura 4.6 Influenza della temperatura di calcinazione sui campioni Au/CeO_2 (rid. 150°C)

Nella figura 4.7 sono confrontati i catalizzatori di Cu preparati per CP e DP calcinati a tre diverse temperature (200°C, 300°C e 400°C) e successivamente ridotti a 150°C. Si può notare come in questo caso, a differenza di quanto osservato su Au/CeO_2, sia l'attività nell'ossidazione del CO che la selettività sono sostanzialmente poco influenzati dalle condizioni di pretrattamento del sistema.

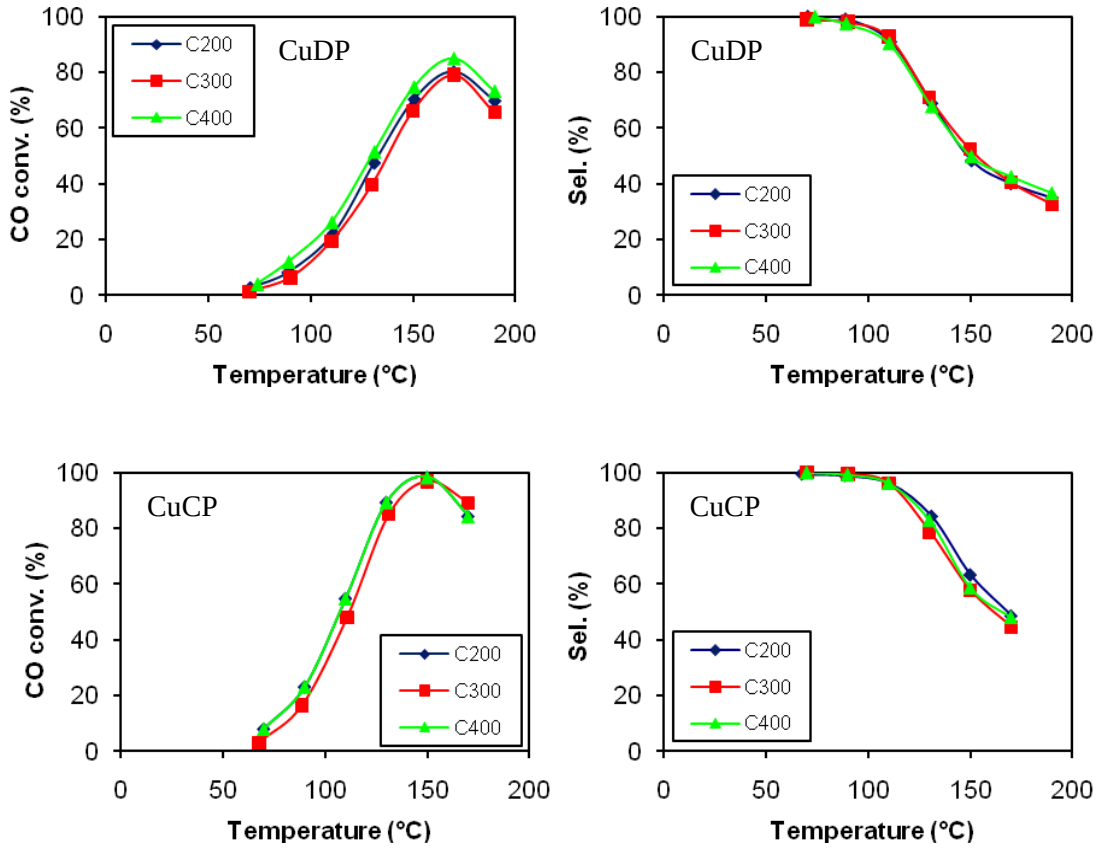

Figura 4.7 Influenza della temperatura di calcinazione sui campioni Cu/CeO_2 (rid. 150°C)

4.1.1.2. Attività catalitica ossidazione VOC

I sistemi catalitici hanno riportato interessanti caratteristiche in termini di conversione di O_2 come mostrato dai valori riportati in figura 4.2. A tal proposito è stato interessante verificare il loro differente comportamento in una reazione di ossidazione di grande interesse in ambito ambientale come quella della ossidazione totale di composti organici volatici (VOC). In particolare sono stati testati catalizzatori IB/ceria, preparati per deposizione (DP) e coprecipitazione (CP), nell'ossidazione totale di metanolo, acetone e toluene. L'andamento della conversione del VOC in funzione della temperatura è riportato nelle Fig. 4.8 (metanolo), Fig. 4.9 (acetone) e Fig.4.10 (toluene). Va evidenziato come CO_2 ed H_2O sono i soli prodotti di reazione osservati, nelle condizioni sperimentali adoperate. Va rilevato che la formazione di prodotti di ossidazione intermedi (formaldeide ed acido formico da acetone, benzaldeide ed acido benzoico da toluene) è stata riportata in letteratura soprattutto su catalizzatori di argento [47, 48]. Deve essere evidenziato che le condizioni sperimentali, e principalmente l'elevato eccesso di ossigeno, favoriscono a priori l'ossidazione completa dei composti organici. Inoltre la mancanza di intermedi è in accordo ai risultati riportati per ossidazioni su catalizzatori di argento altamente dispersi, dovuto al fatto che piccoli cluster di argento, come quelli presenti nei nostri campioni, sono noti favorire l'ossidazione completa a CO_2 [49, 50].

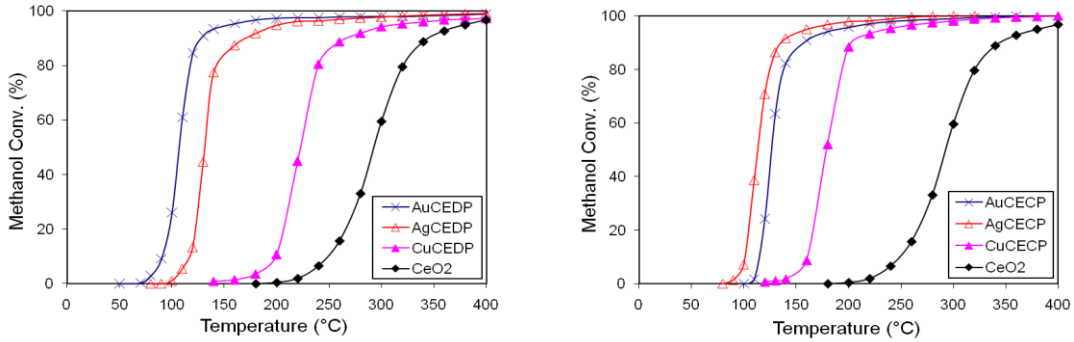

Figura 4.8 Ossidazione del metanolo su IB/CeO_2

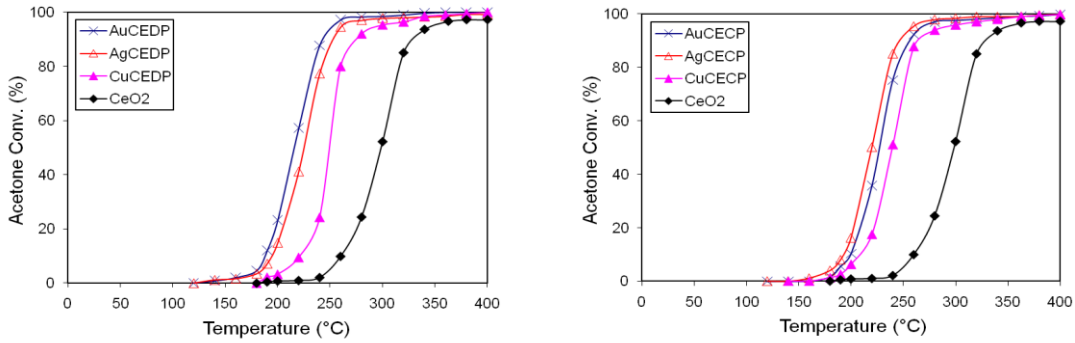

Figura 4.9 Ossidazione dell'acetone su IB/CeO_2

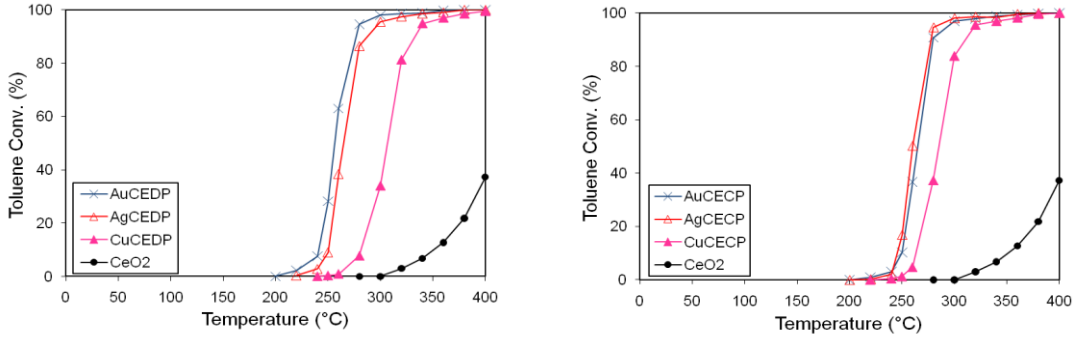

Figura 4.10 Ossidazione del toluene su IB/CeO_2

I dati riportati nelle figure precedenti mostrano come la presenza del metallo migliora le performance catalitiche della sola ceria nei confronti dell'ossidazione dei VOC. Infatti, indipendentemente dalla molecola utilizzata durante le prove, è stato possibile osservare un evidente miglioramento in termini di temperatura di inizio reazione (light-off) dei sistemi con il metallo IB, rispetto al solo supporto. In particolare è stato osservato un ordine di reattività del tipo $Au/CeO_2 > Ag/CeO_2 > Cu/CeO_2 >> CeO_2$ per quando riguarda la serie preparata per deposizione e $Ag/CeO_2 > Au/CeO_2 > Cu/CeO_2 >> CeO_2$ per la serie preparata per coprecipitazione. Inoltre è stato osservato, per ogni

catalizzatore, il seguente ordine di reattività nei confronti dei VOC utilizzati: metanolo > acetone > toluene. Questo trend è in accordo con i dati di letteratura [44,51-53], essendo correlato con il grado di interazione tra substrato organico e supporto. E' interessante notare come le Fig. 4.8-4.10 evidenziano che il metodo di preparazione influenza fortemente l'attività di ossidazione con un effetto che dipende dal metallo considerato. In particolare, nel caso dei campioni di Au il campione DP è più attivo di quello CP, mentre un comportamento opposto è stato osservato nel caso di campioni di Ag e Cu, in cui i campioni CP sono più attivi dei corrispondenti DP.

4.1.1.3. Caratterizzazione dei catalizzatori IB/CeO_2

4.1.1.3.1. TPR

Nella figura 4.11 viene riportato il profilo TPR tra 30°C e 650°C dei catalizzatori del gruppo IB/ceria preparati per deposizione-precipitazione e del solo ossido di cerio.

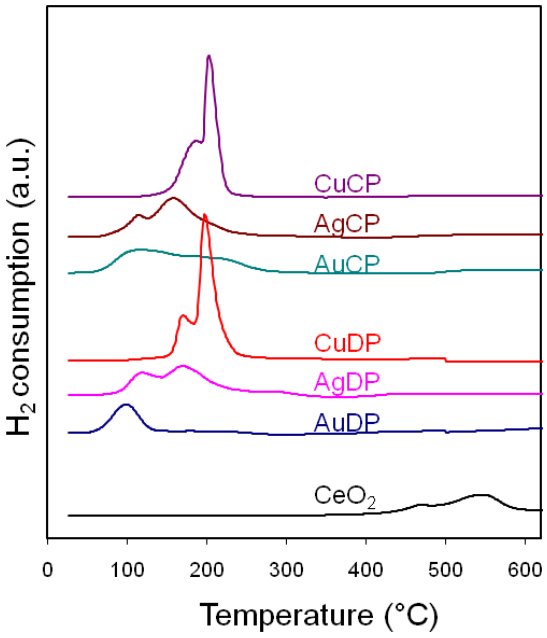

Figura 4.11 Profilo TPR dei sistemi catalitici monometallici del gruppo IB/CeO_2

L'ossido di cerio mostra un range di temperatura di riduzione tra i 400°C e 600°C con un massimo del consumo di H_2 a circa 550°C, attribuibile alla riduzione di una parte dell'ossigeno superficiale dell'ossido di cerio [54, 55]. La riduzione dell'ossigeno in bulk ha luogo a temperature maggiori di 700°C e quindi non è osservabile nel tracciato TPR [55]. Il sistema AuCEDP presenta un picco di riduzione con un massimo a 100°C, che non può essere attribuito alla riduzione dell'oro del catalizzatore in quanto è noto che l'oro durante il trattamento di calcinazione si decompone per dare Au^0. Questo picco è attribuito alla riduzione degli ossigeni superficiali della ceria ed il fatto che sia spostato a temperature inferiori rispetto al campione di sola ceria indica che la presenza dell'oro facilita la riduzione delle specie ossigeno superficiali della ceria. Il profilo

osservato per il sistema AuCECP evidenzia la presenza di un picco molto largo con un massimo a circa 120°C ed una spalla di intensità inferiore a 220°C. In questo caso il massimo e la spalla possono essere attribuiti alla riduzione di diverse specie di ossigeni superficiali della ceria, risultanti dal diverso grado di interazione tra ceria ed oro.
I profili TPR relativi al sistema a base d'argento, mostra per entrambi i campioni DP e CP due picchi non risolti con massimi a circa 120-130°C e 160-180°C, indicativi della presenza di due specie di ossigeni riducibili dell'ossido di cerio. Il picco a bassa temperatura può essere attribuito alla riduzione di specie ossigeno su argento nanodisperso, mentre il picco ad alta temperatura alla riduzione di ossigeni superficiali della ceria che interagiscono con l'argento. Ciò evidenzia, come anche riportato in letteratura [56] che l'argento promuove la riducibilità degli ossigeni della ceria, anche se in misura minore rispetto all'oro.
Il profilo TPR dei catalizzatori di Cu/CeO_2 presenta due picchi non risolti i cui massimi si trovano rispettivamente a temperature di 180-190°C e 200-220°C. Le temperature di questi due picchi sono più basse rispetto a quella del CuO in bulk, riportata tra 200 e 300°C [57]. Diversi studi sulla riducibilità di Cu/ceria hanno mostrato che la ceria promuove la riduzione dell'ossido di rame superficiale ad opera dell'idrogeno [60-66]. In accordo a questa letteratura i due picchi osservati possono essere attribuiti alla riduzione di due specie differenti di ossido di rame sulla superficie della ceria, minore la temperatura di riduzione maggiore l'interazione del CuO con il supporto.

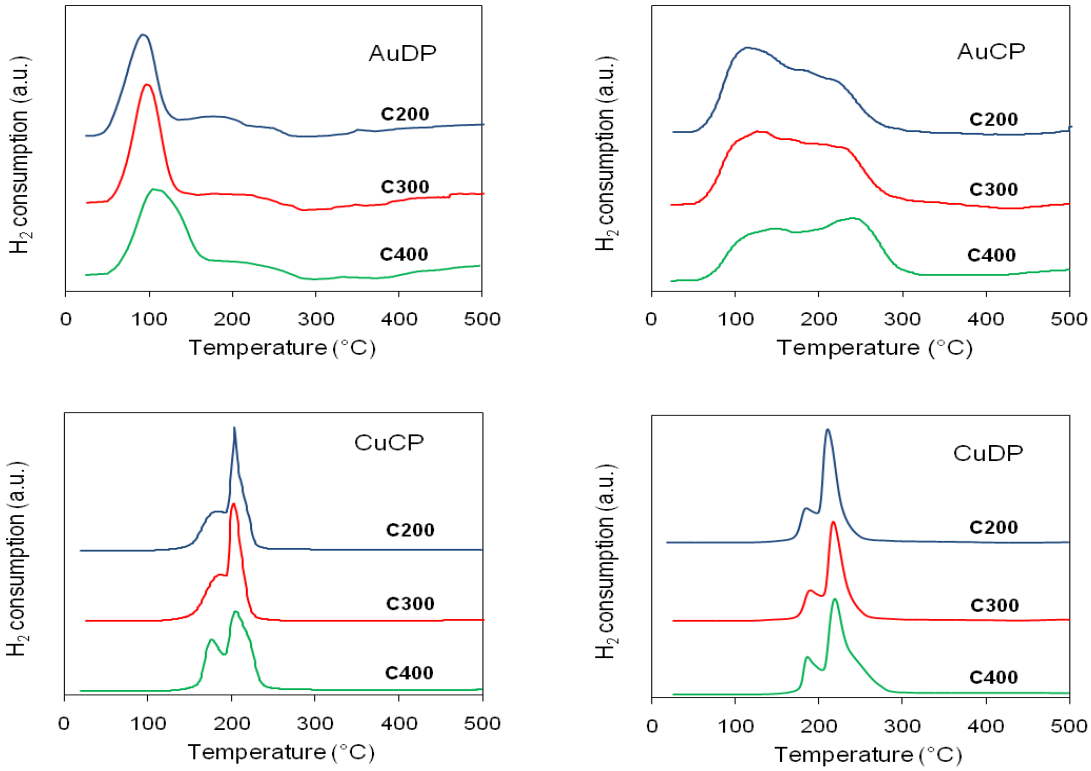

Figura 4.12 Profili TPR dei catalizzatori Au/CeO_2 e Cu/CeO_2 a differente temperatura di calcinazione

Verosimilmente la differente interazione può essere spiegata con la differente dimensione delle particelle. Infatti più piccolo è il diametro delle particelle, maggiore è l'interazione con il supporto e quindi maggiore la riducibilità. È importante notare che,

l'area di questi picchi risultano superiori al valore teorico relativo alla riduzione del solo ossido di rame, per cui il maggior consumo di H_2 è attribuibile alla riduzione degli ossigeni superficiali dell'ossido di cerio che si verifica nello stesso range di temperatura del CuO. E' infine interessante notare che sul campione CP i due picchi si trovano a temperature leggermente minori rispetto a quelle del DP.
L'influenza delle condizione di pretrattamento sulla riducibilità dei campioni a base di Au e Cu è riportata in figura 4.12. In particolare si evidenzia che sui catalizzatori a base di Au la riducibilità dell'ossigeno è influenzata negativamente dalla temperatura di calcinazione, mentre sui catalizzatori a base di Cu l'effetto della calcinazione è senz'altro poco evidente, se non nullo.

4.1.1.3.2. XRD

Nella figura 4.13 vengono riportati gli spettri XRD relativi al campione di solo CeO_2 e quelli relativi ai catalizzatori IB/ceria. Il profilo XRD del solo ossido di cerio evidenzia picchi di diffrazione intensi (indicati con °) dovuti alla fase cristallina della cerianite. Lo spettro del campione AuCECP mostra, oltre ai picchi relativi alla fase ceria, anche quello relativo alle particelle metalliche di oro metallico (intorno a 38°). La dimensione media delle particelle, calcolata attraverso l'equazione di Sherrer, risulta di circa 6 nm. Il campione AuCEDP mostra solo i segnali della ceria. In questo caso l'assenza del segnale dell'oro suggerisce che le dimensioni medie delle particelle siano più basse del limite di sensibilità dello strumento (3-4 nm). Nel caso della serie Ag/ceria, sul campione AgCEDP è possibile osservare, insieme ai picchi della ceria, anche un segnale a 38°, con due segnali meno evidenti a 44 e 64°. Questo pattern indica la presenza di particelle di argento metallico, con dimensione stimata di circa 7 nm. Nel caso del campione AgCECP, l'assenza dei picchi relativi all'argento, suggerisce la presenza di particelle di Ag con dimensione media minore di 3-4 nm. Infine nel caso del sistema Cu/ceria, entrambi i campioni CP e DP presentano solo segnali dovuti alla ceria per cui anche per questi campioni è possibile suggerire la presenza di particelle di rame più piccole di 3-4 nm. Infine dal confronto dei vari XRD è possibile evidenziare come la sola ceria e tutti i campioni DP mostrano simili dimensioni dei cristalliti di ceria (9.2-10.0 nm), più grandi di quelle osservate per i campioni CP, che mostrano diametri di 6.4, 6.9 e 8.7 nm, rispettivamente per i campioni CuCECP, AgCECP e AuCECP.
In figura 4.14 vengono i profili XRD relativi ai sistemi catalitici di Au e Cu trattati a diverse temperature di calcinazione. E' possibile notare che, con l'aumentare della temperatura di calcinazione si ha un moderato ingrossamento delle particella di oro, mentre non è stato osservato nessun sostanziale cambiamento è osservabile nella dimensione delle particelle di Cu.

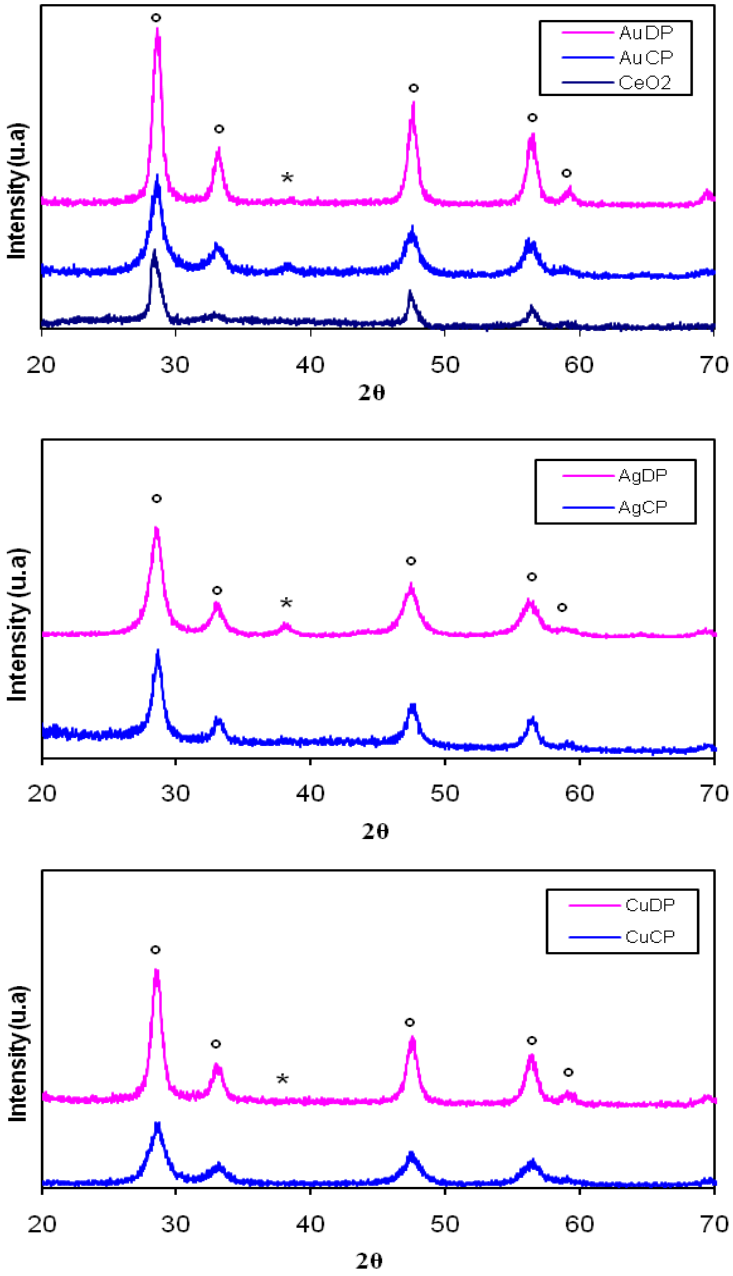

Figura 4.13 Profili XRD dei catalizzatori IB/CeO_2

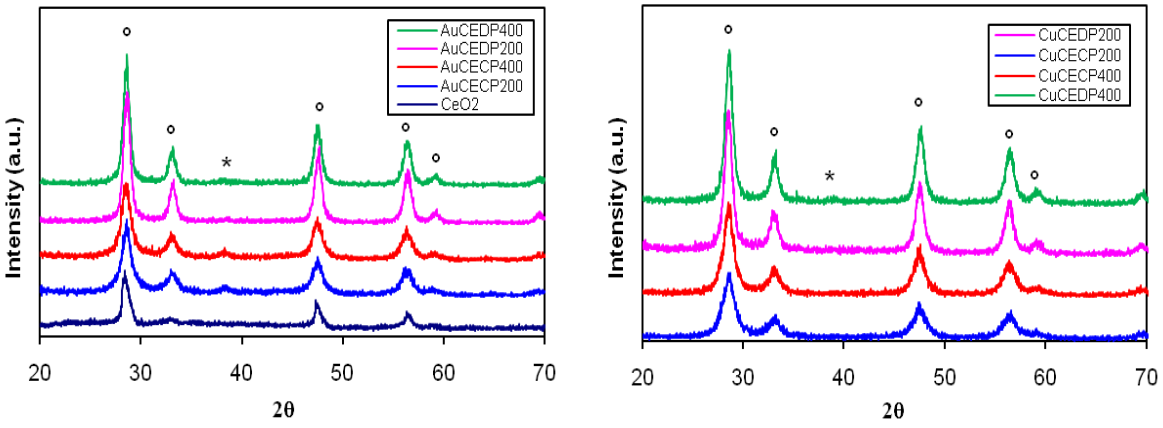

Figura 4.14 Profilo XRD dei catalizzatori Au/CeO_2 e Cu/CeO_2 a differente temperatura di calcinazione

4.1.1.3.3. H_2/D2 Scambio Isotopico

La Fig. 4.14 riporta le attività di scambio isotopico dei catalizzatori IB/ceria. Va ricordato che la sola ceria non presenta attività di scambio fino a 200°C. Dalla figura si può osservare che la reazione di scambio H_2/D_2 inizia a circa 50, 100 e 140°C rispettivamente per Au/CeO_2, Ag/CeO_2 e Cu/CeO_2. E' anche importante notare che il metodo di preparazione influenza l'attività di scambio H_2/D_2. In fatti il campione di oro preparato per CP è più attivo di quello preparato per DP, mentre un comportamento inverso si osserva per i campioni di argento e di rame. Bisogna infine sottolineare che su tutti i campioni investigati la conversione massima raggiunta è di circa il 55%, che è il valore di conversione di equilibrio termodinamico nelle condizioni di reazione.

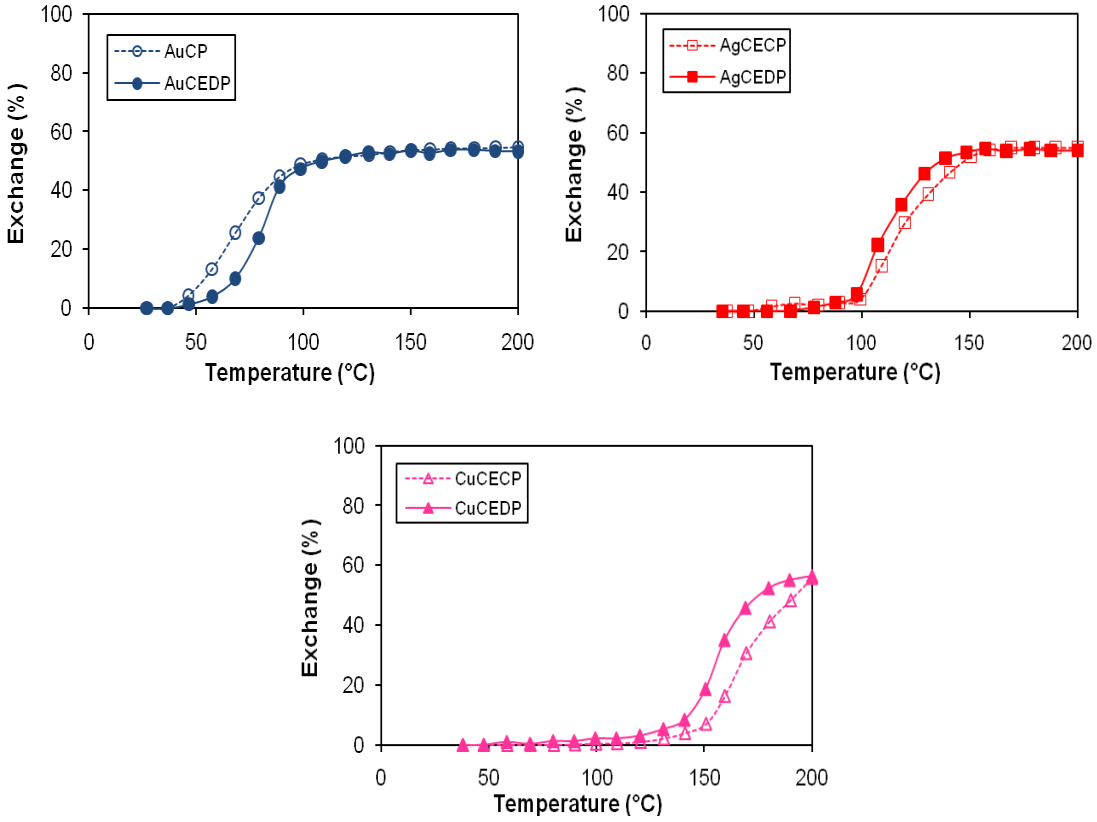

Figura 4.15 Reazione di scambio isotopico dei sistemi IB/ceria

4.1.1.4. Discussione

I dati di attività catalitica riportati nella reazione PROX mostrano che i campioni IB/ceria hanno un ordine di attività in termini conversione di O_2 (Fig. 4.2), che considera il consumo di O_2 sia per l'ossidazione del CO che dell'H_2, analogo a quello osservato nell'ossidazione di VOC e cioè $Au/CeO_2 \geq Ag/CeO_2 > Cu/CeO_2 >> CeO_2$. Un differente comportamento è stato invece osservato nella conversione del CO e CO_2 (Fig.

4.1), che è la reazione desiderata per la PROX. In questo caso, infatti, i sistemi catalitici a base di Au e Cu mostrano elevate conversioni di CO, in particolare Au/CeO_2 a basse temperature (AuCEDP presenta una conversione massima di circa 85% a 70°C), e Cu/CeO_2 a temperature più alte (CuCECP raggiunge una conversione massima del 97% a 150°C). Al contrario i catalizzatori a base di Ag presentano valori di conversioni massima molto bassi, in ogni caso inferiori al 20%). È anche importante sottolineare come il metodo di preparazione abbia un marcato effetto sulle performance catalitiche dei sistemi studiati, con trend analogo per la PROX e la combustione di VOC. In particolare il catalizzatore DP risulta più attivo del CP nei sistemi a base di Au, mentre un comportamento opposto si osserva per i sistemi a base di Ag e Cu. Infine è evidente come anche le condizioni di pretrattamento influenzano le performance catalitiche dei sistemi investigati. In particolare sui campioni di oro un aumento della temperatura di calcinazione determina una marcata diminuzione dell'attività catalitica in termini di conversione del CO nella PROX, diminuzione che è più marcata nel caso dei campioni DP. Sui campioni di rame invece l'influenza della calcinazione è molto meno evidente ed in ogni caso con un comportamento inverso, cioè ad una maggiore temperatura di calcinazione corrisponde una maggiore attività. E' importante notare che invece la selettività della PROX è pochissimo influenzata dalla temperature di calcinazione.

I dati di caratterizzazione (XRD, H_2-TPR, area superficiale, scambio isotopico H_2-D_2, chemisorbimento) aiutano a razionalizzare l'effetto del metallo IB, del metodo di preparazione e delle condizioni di pretrattamento sulle differenti performance catalitiche nella reazione PROX e in quella di combustione di VOC.

Innanzitutto è fondamentale analizzare il ruolo del metallo. Dai profili TPR (Fig. 4.11) è possibile notare come il metallo renda più riducibili gli ossigeni del reticolo della ceria riportando il seguente ordine: $Au/CeO_2 \geq Ag/CeO_2 > Cu/CeO_2_CeO_2$. Un comportamento analogo è stato osservato nel caso di sistemi del tipo IB/Fe_2O_3 ($Au/Fe_2O_3 > Ag/Fe_2O_3 > Cu/Fe_2O_3_Fe_2O_3$) [70]. L'aumento della riducibilità degli ossigeni reticolari in un ossido riducibile, per effetto della presenza di un metallo di transizione (Pt, Rh, Pd, Au, Cu, Ni) è un fenomeno ben noto in letteratura [44,60,70,71,55,73,74]. Considerando che tutti i campioni hanno valori di area superficiale paragonabili (100-130 m^2g^{-1}) la più alta riducibilità non può essere attribuita ad una più alta area superficiale. Come riportato [69,60,70,71], la più alta riducibilità degli ossigeni della ceria può essere correlata con la capacità delle particelle di metallo attive di indebolire i legami Ce-O adiacenti al metallo. La presenza del metallo porterebbe quindi alla comparsa di difetti strutturali e di conseguenza ad una maggiore mobilità degli ossigeni della ceria [44,71,75]. In questo contesto è ragionevole pensare che le dimensioni atomiche dei metalli del gruppo IB possano influenzare in qualche modo il grado dei difetti strutturali [19]. Infatti è possibile notare come la riducibilità del sistema catalitico sia in accordo con l'andamento del raggio atomico del metallo IB, che è nell'ordine: Au (1.44 Å) = Ag (1.44 Å) > Cu (1.28 Å) [76]. È generalmente accettato che la riducibilità degli ossigeni reticolari è direttamente correlata con la loro reattività [71,77]. Dunque i risultati TPR, indicano che la reattività degli ossigeni superficiali è nell'ordine: $Au/CeO_2 \geq Ag/CeO_2 > Cu/CeO_2_CeO_2$. Tale ordine è in accordo con l'ordine di reattività osservato nella

conversione dei VOC (Fig. 4.8-4.10). Infatti l'ossidazione dei VOC su catalizzatori metallici supportati su ossidi riducibili (ossidi di cerio e di ferro), è ritenuta avvenire attraverso un meccanismo di tipo Mars-van Krevelen, che prevede una reazione tra le molecole di VOC adsorbite sulla superficie del supporto gli ossigeni attivi dell'ossido, poi rimpiazzati dall'O_2 in fase gas inviato nella miscela di reazione [44,10,70,71,51]. La reattività/riducibilità degli ossigeni della ceria osservata dai dati H_2-TPR è anche in buon accordo con i risultati di conversione totale di O_2 nella PROX (Fig. 4.2). In questo contesto è importante comunque evidenziare il comportamento differente osservato in termini di conversione del CO tra i vari sistemi al variare del metallo utilizzato. Infatti, il sistema Ag/CeO_2, nonostante il buon comportamento in termini di conversione totale di O_2, evidenzia una bassissima capacità di convertire il CO a CO_2 a qualsiasi temperatura (Fig. 4.1) con valori di selettività molto bassi (Fig. 4.3). Questo comportamento suggerisce che, anche nel caso della reazione PROX il meccanismo di reazione possa essere del tipo Mars-van Krevelen. In questo caso, però, il metallo oltre ad attivare l'ossigeno della ceria, adsorbe/attiva il CO [44,12,24,47,78,79]. Questo si accorda bene con l'alta attività PROX dei campioni di oro a bassa temperatura, in quanto è noto che particelle di Au molto piccole presentano una buona capacità di attivare il CO [25,80]. L'ossidazione dell'idrogeno, adsorbito/attivato sul metallo IB, è una reazione competitiva con l'ossidazione del CO. In effetti i dati di scambio isotopico H_2-D_2 (Fig. 4.15), che riflettono la capacità del sistema di attivare l'H_2, sono perfettamente in linea con quanto osservato in termini di selettività. Questo conferma la competizione nell'attivare l'H_2 o il CO da parte del metallo. Infatti lo scambio H_2-D_2 inizia ad avvenire a circa 40°C e 140°C rispettivamente per i sistemi di Au e Cu, temperature alle quali si è osservato la brusca diminuzione di selettività. Sulla base dei dati di scambio isotopico il sistema di Ag dovrebbe possedere anche una buona selettività, mentre i valori di selettività osservati sperimentalmente sono in realtà molto più bassi. Ciò può essere razionalizzato ipotizzando una bassa capacità dell'argento di attivare il CO [60].

Un secondo importante aspetto analizzato è l'influenza del metodo di preparazione. I risultati ottenuti hanno evidenziato un marcato effetto del metodo di preparazione sulle prestazioni catalitiche dei sistemi studiati. È stato interessante osservare come, in entrambi i casi (VOC e PROX), il sistema Au/CeO_2 preparato per deposizione è risultato più attivo rispetto al sistema preparato per coprecipitazione, mentre opposto è il comportamento dei sistemi di Cu/CeO_2 e Ag/CeO_2. I dati TPR (Fig. 4.11) hanno evidenziato come effettivamente il metodo di preparazione abbia un'influenza sulla riducibilità degli ossigeni superficiali e quindi sull'ordine di reattività osservato. Infatti all'interno dello stesso metallo IB i sistemi che presentavano una maggiore riducibilità degli ossigeni superficiali risultavano anche i più attivi. I dati XRD e di chemisorbimento (N_2O e H_2-O_2) suggeriscono che i sistemi con dimensioni delle particelle minori (AuCEDP, AgCECP e CuCECP) risultano essere più attivi dei corrispondenti con particelle di dimensioni maggiori (AuCECP, AgCEDP e CuCEDP), indicando che le dimensioni dei clusters metallici hanno un ruolo chiave sulle performance catalitiche dei sistemi in questione. Il differente effetto del metodo di preparazione osservato può essere ragionevolmente interpretato sulla base della

solubilità relativa delle specie idrossidi che si formano durante la fase di coprecipitazione. È noto infatti che se uno dei componenti è molto più solubile rispetto all'altro nella sequenza di precipitazione, le proprietà del catalizzatore ne sono influenzate [83]. Nel nostro caso, sul campione AuCECP, a causa del molto più basso prodotto di solubilità di $Au(OH)_3$ ($K_{sp} = 5\times10^{-46}$) rispetto al $Ce(OH)_3$ ($K_{sp} = 1.6\times10^{-20}$), $Au(OH)_3$ si dovrebbe formare prima rispetto al $Ce(OH)_3$. Ciò dovrebbe portare ad un minor miscelamento dei componenti così favorendo l'aggregazione delle particelle di idrossido di oro parzialmente ricoperte dll'idrossido di cerio successivamente formatosi. In presenza del supporto (AuCEDP), la bassissima solubilità dell'idrossido di oro porta alla formazione di numerose centri di nucleazione che portano a piccole particelle di oro che si distribuiscono omogeneamente sulla superficie. La formazione di particelle di oro più piccole per deposizione-precipitazione, rispetto a quelle ottenute per coprecipitazione è stato riportato in letteratura [69, 25,72]. Inoltre, su sistemi catalitici Au/ossidi è stato riportato che la deposizione-precipitazione ha il vantaggio rispetto alla coprecipitazione di favorire la localizzazione dell'oro in superficie, evitando che le particelle metalliche possano essere inglobate nel supporto [44,72]. Nel caso dei sistemi di Ag e Cu preparati per coprecipitazione la solubilità delle specie idrossido, rispettivamente AgOH ($K_{sp} = 1.2\times10^{-8}$) e $Cu(OH)_2$ ($K_{sp} =2\times10^{-16}$), è paragonabile o poco più alta di quella dell'idrossido di cerio, per cui in questi casi l'idrossido di cerio dovrebbe precipitare poco prima o contemporaneamente con gli idrossidi di Ag e Cu. In questo caso la migliore miscelazione dei componenti e quindi la più intima interazione dei sistemi metallici (Ag o Cu) con la ceria porta alla formazione di particelle di dimensioni minori sia dei metalli che dei cristalli della ceria. Nel caso dei campioni DP l'elevata solubilità degli idrossidi di Ag e Cu rispetto al $Au(OH)_3$ dovrebbe essere causa della formazione di un numero minore di centri di nucleazione i quali hanno una maggiore probabilità di crescere durante la precipitazione. È noto in letteratura che esiste una relazione tra la dimensione media dei clusters e il rapporto tra la velocità di nucleazione e velocità di crescita delle particelle metalliche. Infatti, all'aumentare di questo rapporto si osserva una diminuzione delle dimensioni [82,83]. Sulla base di questi risultati è possibile concludere che le condizioni di preparazione e pretrattamento che favoriscono la formazione di particelle metalliche e cristalli di ceria di piccole dimensioni portano ad una migliore attività catalitica dei sistemi nelle reazioni di ossidazione come risultato di una maggiore interazione metallo IB-supporto che porta ad una più efficace attivazione degli ossigeni superficiali della ceria [9]. Questa considerazione è ulteriormente confermata dai risultati ottenuti nella PROX sui catalizzatori di Au e Cu pretrattati in condizioni differenti. Infatti anche in questo caso i sistemi più attivi sono risultati essere quelli per cui le condizioni di pretrattamento portavano a particelle metalliche di più piccole dimensioni.

4.1.2. Catalizzatori di Pt su zeoliti

Per la reazione PROX sono stati testati catalizzatori a base di Pt su differenti tipi di zeolite, prepararti mediante la tecnica dell'impregnazione. E' stato anche investigato l'effetto del rapporto silice/allumina della zeolite sulle performance dei catalizzatori.

4.1.2.1. Attività catalitica PROX

Le prove di attività sono state condotte su catalizzatori ridotti in H_2 per un'ora a 350°C. Nella figura 4.16 sono riportati i risultati ottenuti in termini di conversione del CO in funzione della temperatura di reazione per i sistemi Pt su MFI. Si nota come il sistema a più alto rapporto SiO_2/Al_2O_3 (PtMFI280) risulta essere quello più attivo.

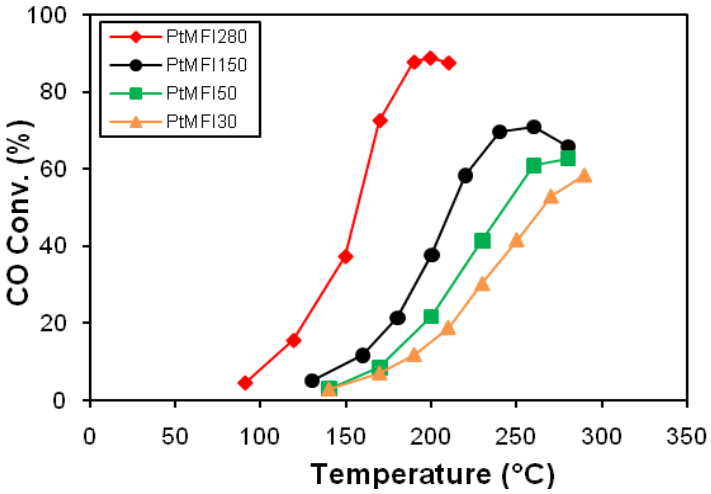

Figura 4.16 Conversione di CO in funzione della temperatura dei sistemi PtMFI

Si nota inoltre che al diminuire del rapporto SiO_2/Al_2O_3 anche l'attività del sistema diminuisce nell'ordine PtMFI280 > PtMFI150 > PtMFI50 > PtMFI30, con una diminuzione della conversione massima, che è 90% a 190°C su PtMFI280, 70% a 260°C su PtMFI150, 62% a 280°C su PtMFI50 e 58% a 290°C su PtMFI30.

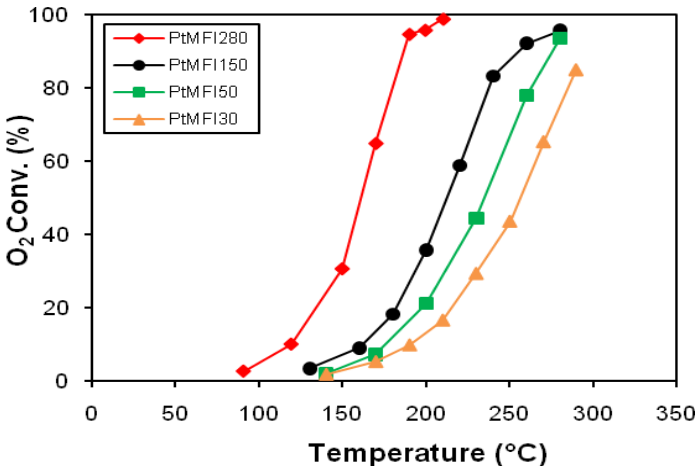

Figura 4.17 Conversione di O_2 in funzione della temperatura dei sistemi PtMFI

Nella figura 4.17 sono riportati i valori di conversione di O_2 in funzione della temperatura. Anche in questo caso si nota come l'ordine di reazione (PtMFI280 > PtMFI150 > PtMFI50 > PtMFI30) segue l'andamento prima evidenziato. La figura 4.18 riporta i risultati ottenuti sui sistemi Pt/MFI in termini di selettività. In questo caso, a differenza della conversione del CO e dell'O_2, il sistema con più basso rapporto SiO_2/Al_2O_3 (PtMFI30) risulta essere il più selettivo. In particolare l'ordine di selettività è: PtMFI30 > PtMFI50 ≥ PtMFI150 > PtMFI280. Va comunque notato che la differenza tra i vari campioni è inferiore a quanto osservato in termini di attività.

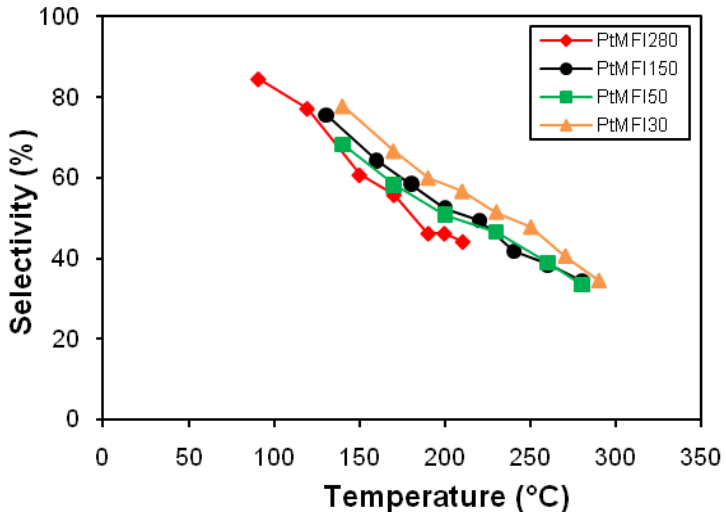

Figura 4.18 Selettività in funzione della temperatura dei sistemi PtMFI

Prove di attività catalitica sono state effettuate anche su altri sistemi catalitici, costituiti da platino supportato su altri tipi di zeolite quali la BEA (zeolite beta), la FAU (zeolite faujasite) e la FER (zeolite ferrierite). I risultati ottenuti, riportati nella Fig. 4.19, hanno mostrato un trend sostanzialmente analogo a quello osservato sui sistemi PtMFI, con l'esclusione del sistema PtBEA in cui non sono evidenti differenze in termini di conversione del CO al variare del rapporto SiO_2/Al_2O_3.
Nella figura 4.20 sono riportati i sistemi catalitici di Pt su zeolite che presentano i migliori risultati in termini di conversione del CO, confrontandoli con catalizzatori di Pt supportato su allumina (il più usato nella reazione PROX) e su ceria.
Dalla figura notiamo come il sistema di $PtAl_2O_3$ risulta più attivo dei sistemi di Pt su FAU, BEA e FER ma meno attivo del sistema su MFI. Il sistema $PtCeO_2$ è certamente il più attivo tra i catalizzatori confrontati. È importante sottolineare che il $PtCeO_2$ in termini di conversione massima di CO (70%) è paragonabile al PtBEA300 ed al PtFAU80, mentre sia il PtMFI280 che il $PtAl_2O_3$ (90%) raggiungono valori più alti. In termini di selettività i sistemi Pt/zeolite ed il $PtAl_2O_3$ presentano un comportamento piuttosto simile, mentre $PtCeO_2$ mostra senz'altro più bassi valori di selettività.

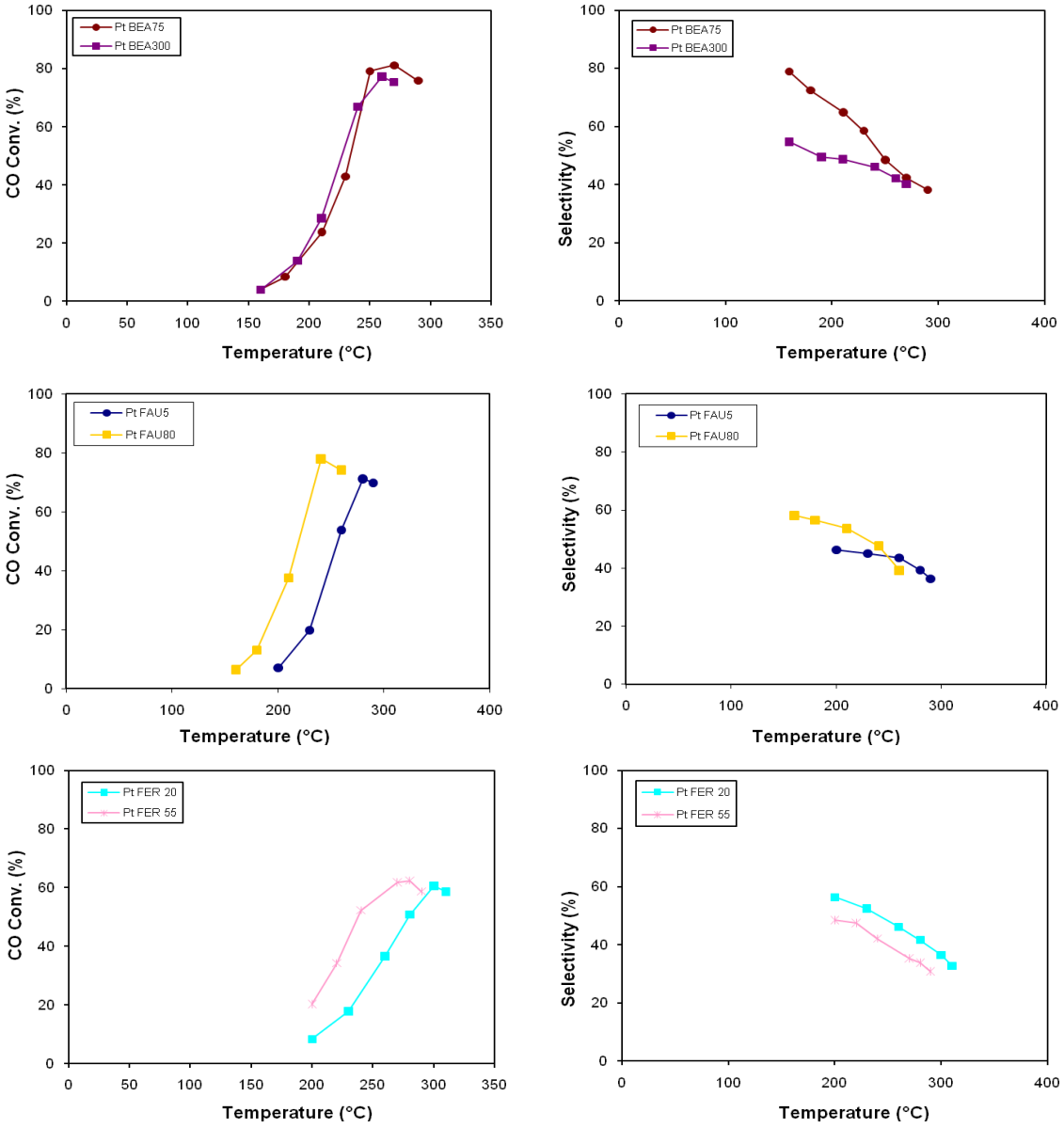

Figura 4.19 Conv. CO e selet. in funzione della temperatura per sistemi metallici PtBEA, PtFAU, PtFER

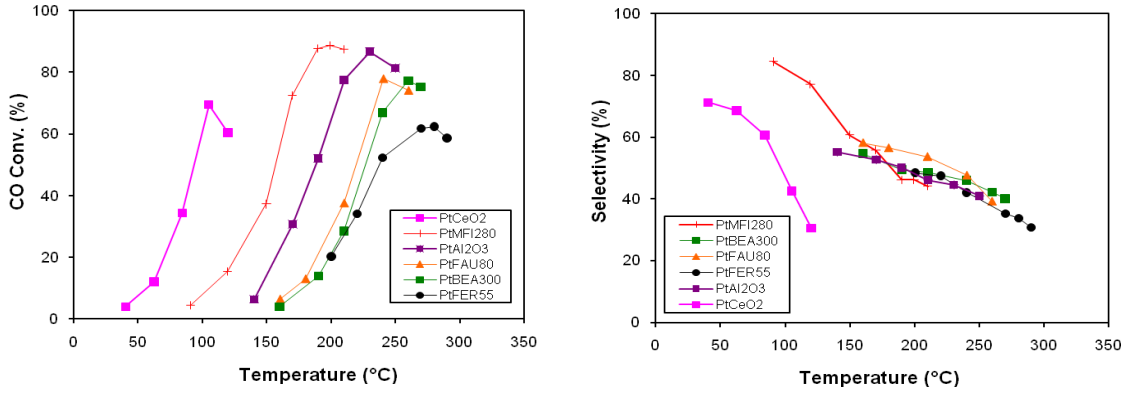

Figura 4.20 Confronto sistemi catalitici di Pt

In Fig. 4.21 è mostrato il confronto tra il comportamento nella PROX del campione PtMFI30 confrontandolo con quello di un campione di platino supportato sulla stessa supporto trattato, prima di effettuare l'impregnazione, con una soluzione di NaCl (10% wt) al fine di scambiare gli H^+ della zeolite (campione denominato PtMFI(Na)30).

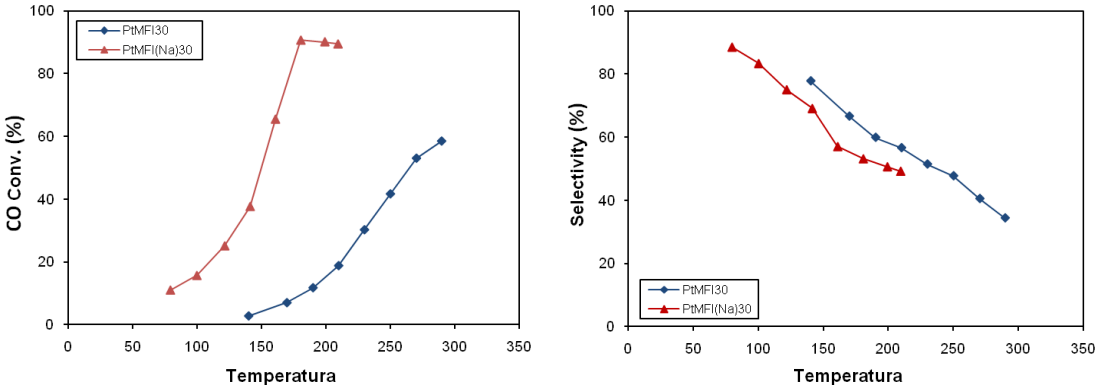

Figura 4.21 Confronto sistemi catalitici di PtMFI30 e PtMFI(Na)30

Dai dati riportati in figura è possibile notare come il sistema PtMFI(Na)30 presenta una attività catalitica molto più alta rispetto all'analogo campione PtMFI30. Infatti PtMFI(Na)30 presenta una temperatura di "light off" di circa 70°C con una conversione massima di CO del 90%, mentre sul sistema PtMFI30 la temperatura di "light off" è di 140°C e la conversione massima circa il 60%. Comunque va rilevato che il sistema PtMFI30 risulta leggermente più selettivo rispetto al sistema PtMFI(Na)30.

4.1.2.2. Caratterizzazione catalizzatori Pt su Zeolite

4.1.2.2.1. TPR

La figura 4.22 riporta i profili del consumo di idrogeno, ottenuti nell'intervallo di temperatura compreso tra 30°C e 400°C, dei catalizzatori a base di platino su zeoliti. Su tutti i catalizzatori testati le particelle metalliche si possono considerare completamente ridotte alla temperatura di 350°C.

Dai dati riportati in figura 4.22 si può osservare che i catalizzatori supportati su ZSM-5 e ferrierite presentano dei profili TPR simili, caratterizzati dalla presenza di un picco poco intenso centrato a circa 70°C e di un picco a circa 170°C. Anche i profili TPR dei sistemi catalitici supportati su faujasite e zeolite beta si mostrano simili tra loro, ma, a differenza di quelli visti per i campioni a base di Pt su H-ZSM5 e H-ferrierite, sono caratterizzati da un unico picco centrato a circa 225°C. La differente posizione dei picchi nei grafici TPR dei vari campioni suggerisce un'interazione di differente entità tra metallo e supporto che porta a una diversa riducibilità del platino sui vari catalizzatori.

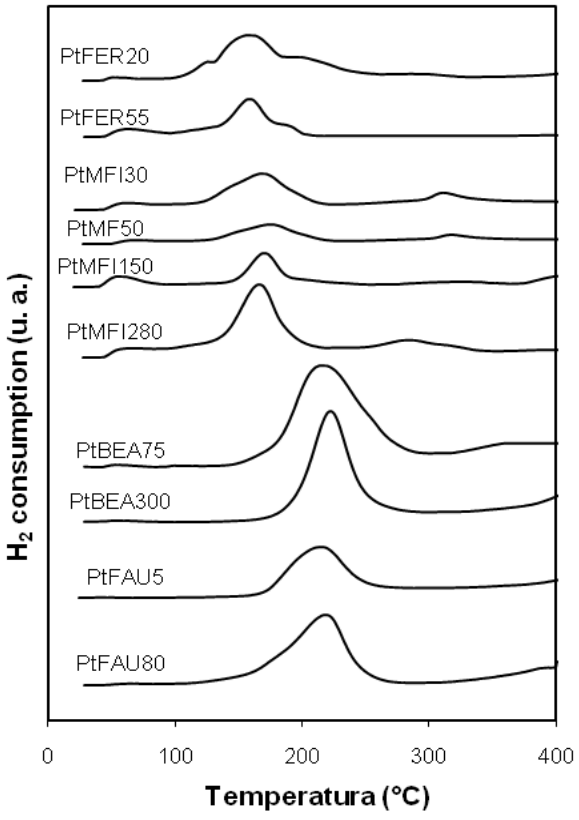

Figura 4.22 Profili TPR dei catalizzatori Pt/zeolite

Le particelle metalliche presenti sui campioni di Pt supportato su faujasite e zeolite beta interagiscono più fortemente con il supporto portando ha una riducibilità minore di quella dei sistemi supportati su ZSM-5 e ferrierite. E' anche interessante notare che in generale i profili TPR dei vari campioni non mostrano sostanziali differenze nella posizione dei picchi al variare del rapporto SiO_2/Al_2O_3 della zeolite, suggerendo quindi che l'interazione del metallo con il supporto non è influenzata dal rapporto SiO_2/Al_2O_3.
I dati TPR possono essere correlati alla differente dispersione dei catalizzatori studiati. Infatti i campioni di Pt supportato su H-Y e H-beta sono quelli che, presentando un valore di dispersione più alto di quello rilevato sui catalizzatori supportati su H-ZSM5 e H-ferrierite, possiedono particelle metalliche di dimensioni minori che sono in grado di interagire maggiormente con il supporto. È interessante confrontare anche l'andamento del sistema PtMFI(Na)30 rispetto al sistema PtMFI30 (figura 4.23). I profili TPR dei due sistemi presentano un comportamento simile ma con alcune differenze. Dal confronto risulta evidente come il sistema PtMFI(Na)30 presenta un picco intenso a circa 150°C che nel sistema PtMFI30I si trova a temperature più alte (~ 210°C) con una intensità notevolmente inferiore; il secondo picco presenta differenze soltanto in termini di temperatura infatti nel caso del sistema PtMFI(Na)30 questo si trova a temperature inferiori ma con intensità paragonabili.

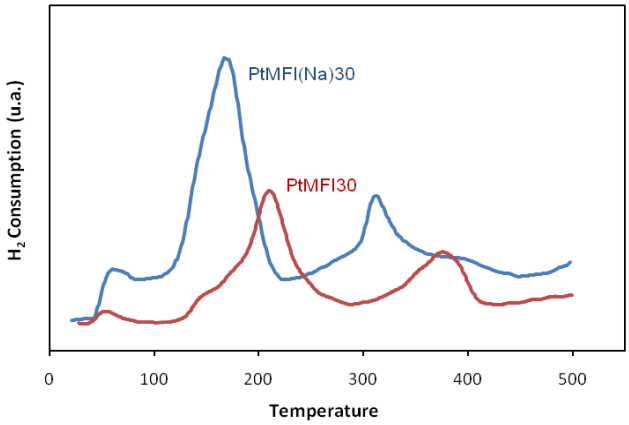

Figura 4.23 Profili TPR dei catalizzatori PtMFI30 e PtMFI(Na)30

4.1.2.2.2. TPD

In figura 4.24 sono riportati i profili TPD relativi ai catalizzatori di Pt studiati in questo lavoro. Come si può osservare dalla figura, tutti i campioni presentano due larghi picchi di desorbimento rispettivamente negli intervalli di temperatura 100-350°C e 350-600°C.

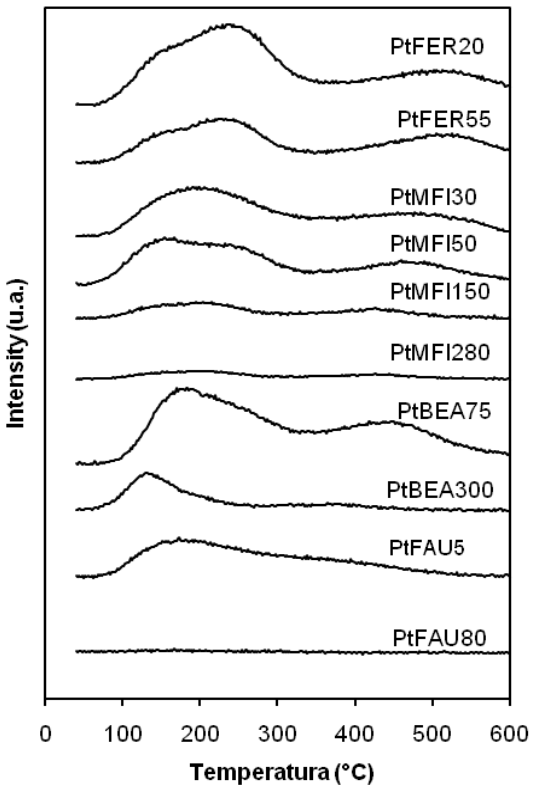

Figura 4.24 Profili TPD dei sistemi Pt/zeoliti

Sigla	supporto	SiO_2/Al_2O_3	NH_3 ads. (mmol/g)
PtFAU5	H-Y	5	0,73
PtFAU80	H-Y	80	0,02
PtBEA75	H-Beta	75	0,76
PtBEA300	H-Beta	300	0,46
PtMFI30	H-ZSM5	30	1,20
PtMFI50	H-ZSM5	50	0,8
PtMFI150	H-ZSM5	150	0,34
PtMFI280	H-ZSM5	280	0,13
PtFER20	H-FER	20	1,41
PtFER55	H-FER	50	1,01

Tabella 4.1 Ammoniaca assorbita su sistemi zeolitici a base di Pt/zeoliti

Il picco a bassa temperatura, che generalmente include due differenti componenti, può essere attribuito a siti acidi con debole (punto di massimo del picco a circa 150°C) e media forza (punto di massimo del picco a circa 250°C), mentre il picco > 350°C è caratteristico di siti acidi forti [5]. E' evidente come l'area e la posizione di queste bande siano dipendenti dal tipo di zeolite. La tabella 4.1 riporta le quantità totali di NH_3 desorbita, espresse come mmol di NH_3 per grammo di catalizzatore e valutate tramite integrazione delle aree dei picchi di desorbimento. Dai dati riportati, si può notare che, all'interno della stessa classe di zeoliti, l'area dei picchi, sia ad alta che a bassa temperatura, diminuisce all'aumentare del rapporto SiO_2/Al_2O_3. Sui campioni Pt/FER e

Pt/MFI, l'intensità delle bande ad alta e a media temperatura è maggiore rispetto a quella dei catalizzatori di Pt supportato sulle altre zeoliti con simile rapporto SiO_2/Al_2O_3. Inoltre mentre sui campioni Pt/FER i siti acidi più abbondanti sono quelli di forza acida intermedia, sulle altre zeoliti a prevalere sono i siti aventi bassa forza acida. E' importante osservare che la posizione del picco ad alta temperatura, e quindi la forza dei siti acidi forti, si sposta nell'ordine Pt/FER > Pt/MFI > Pt/BEA > Pt/FAU.

4.1.2.2.3. FT-IR di piridina

La figura 4.25 riporta gli spettri FT-IR nella regione 1700-1400 cm^{-1}, ottenuti dopo l'invio di piridina e successivo degasamento a 250°C, relativi ai catalizzatori a base di Pt studiati in questo lavoro di tesi. I dati sono riportati come spettri di differenza, ottenuti sottraendo ai vari spettri lo spettro del campione prima dell'invio della piridina. Come si può osservare dalla figura, tutti i campioni mostrano le bande caratteristiche dei siti acidi sia di Bronsted che di Lewis. Appare comunque evidente che i campioni di Pt su ferrierite contengono prevalentemente siti acidi di Bronsted e un numero piuttosto basso di siti acidi di Lewis. Il rapporto tra il numero di siti di Lewis e quello di siti di Bronsted aumenta nell'ordine Pt/FER < Pt/MFI < Pt/BEA < Pt/FAU. In accordo con quanto riportato in letteratura [5,9], su ogni campione il numero di siti di Bronsted che di Lewis diminuisce fortemente all'aumentare del rapporto SiO_2/Al_2O_3 della zeolite.

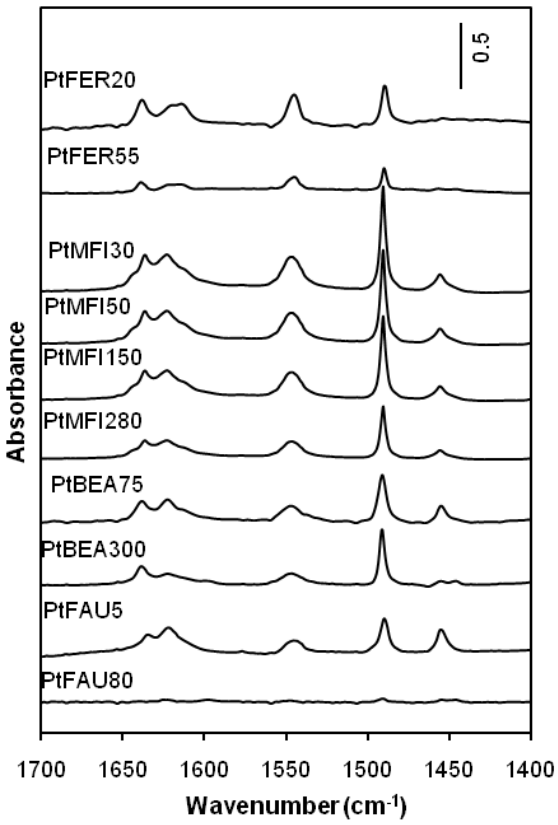

Figura 4.25 Grafici FT-IR Piridina sistemi Pt/Zeolite

4.1.2.2.4. Chemisorbimento di CO

In tabella 4.2 riportiamo i valori ottenuti dalle misure di chemisorbimento di CO, che permettono di calcolare la dispersione delle particelle metalliche ed indirettamente il valore delle dimensioni medie. I dati di chemisorbimento ottenuti mostrano chiaramente che, all'interno della stessa classe di zeolite, il rapporto SiO_2/Al_2O_3 influenza fortemente la dispersione metallica. In generale si può affermare che più basso è il rapporto SiO_2/Al_2O_3 più bassa è anche la dispersione del platino sulla zeolite. Di notevole interesse è poi il confronto tra il catalizzatore preparato per impregnazione della zeolite in forma H-(PtMFI30) ed il corrispondente catalizzatore preparato dopo avere effettuato uno scambio dei protoni zeolitici con Na^+ (PtMFI(Na)30). Si può infatti osservare come la dispersione tenda ad aumentare sensibilmente nel catalizzatore preparato con il supporto preventivamente trattato con Na^+.

Sigla	Supporto	SiO_2/Al_2O_3	CO/Pt
PtFAU5	H-Y	5	0,43
PtFAU80	H-Y	80	0,61
PtBEA75	H-Beta	75	0,16
PtBEA300	H-Beta	300	0,31
PtMFI30	H-ZSM5	30	0,02
PtMFI(Na)30	Na-ZSM5	30	0,06
PtMFI280	H-ZSM5	280	0,87
PtFER20	H-FER	20	0,04
PtFER55	H-FER	50	0,55

Tabella 4.2 Misure di chemisorbimento sui sistemi a base di Pt/zeoliti

4.1.2.2.5. Microscopia TEM

Di seguito sono riportate le immagini TEM di PtMFI30 (Fig. 4.26 a,b), PtMFI280 (Fig. 4.27 a,b) e PtMFI(Na)30 (Fig. 4.28 a,b). Dalla Fig. 4.26 è possibile notare come le particelle metalliche abbiano una forma tondeggiante e dimensioni non uniformi comprese tra i 20 e 100 nm. Per il basso numero delle particelle osservate e delle grandi dimensioni riscontrate è poco significativo costruire una curva di distribuzione delle dimensioni,

Differente invece la situazione nel caso del sistema PtMFI280 (Fig 4.27), per cui le dimensioni delle particelle sono più piccole rispetto a PtMFI30 con distribuzione uniforme. In questo caso il grafico di Fig. 4.27c evidenzia una distribuzione delle dimensioni delle particelle centrata a 2 nm.

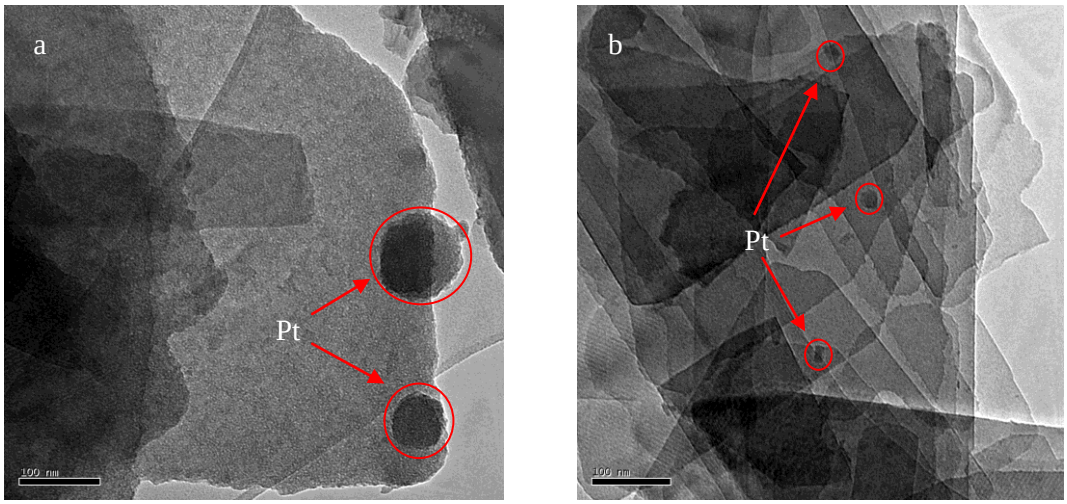

Figura 4.26 Immagini TEM sistema PtMFI30

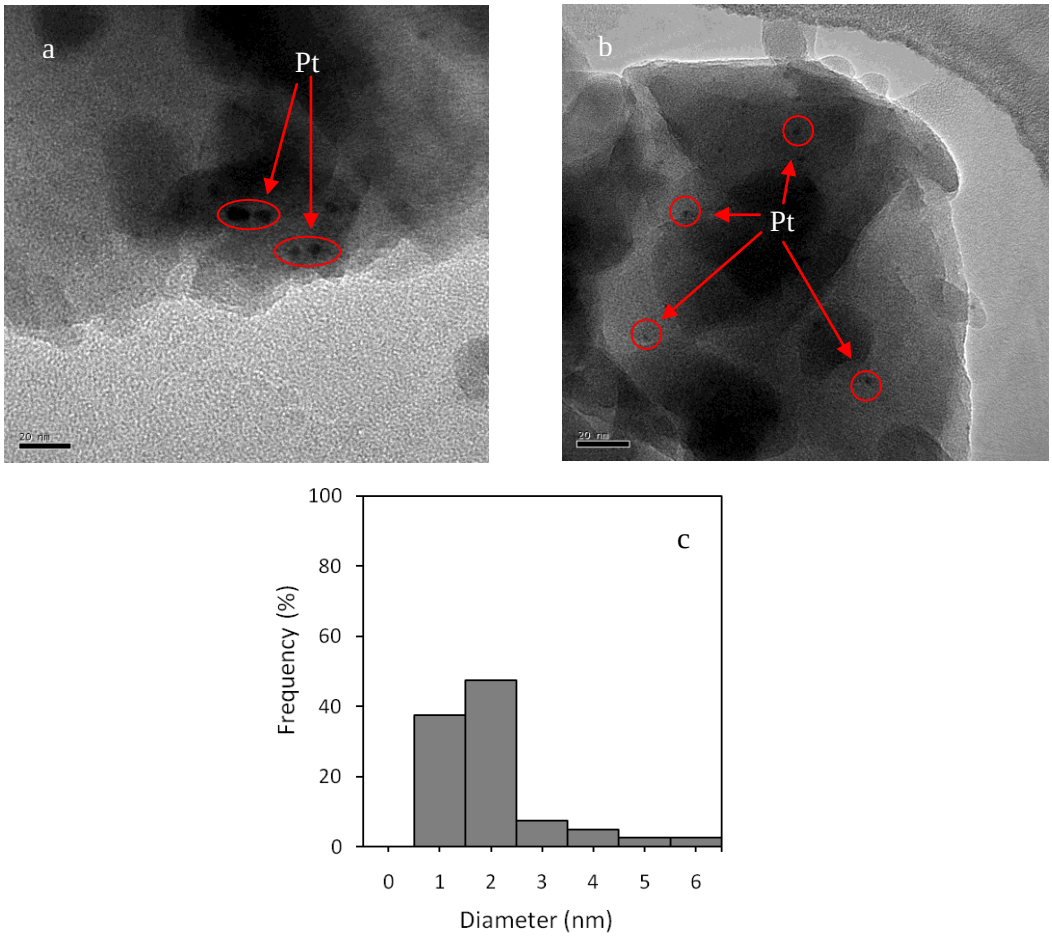

Figura 4.27 Immagini TEM (a,b) e distribuzione delle dimensioni delle particelle (c) per il sistemaPtMFI280

Infine in Fig. 4.28 sono riportate le immagini TEM del sistema PtMFI(Na)30. Possiamo notare come le particelle in questo sistema presentano una morfologia ed una distribuzione notevolmente differente rispetto al sistema PtMFI30. Dalle immagini è

possibile evidenziare la presenza di particelle di dimensioni notevolmente inferiori. Anche per questo sistema la distribuzione delle dimensioni delle particelle ha evidenziato un andamento di tipo monomodale centrato a 2nm.

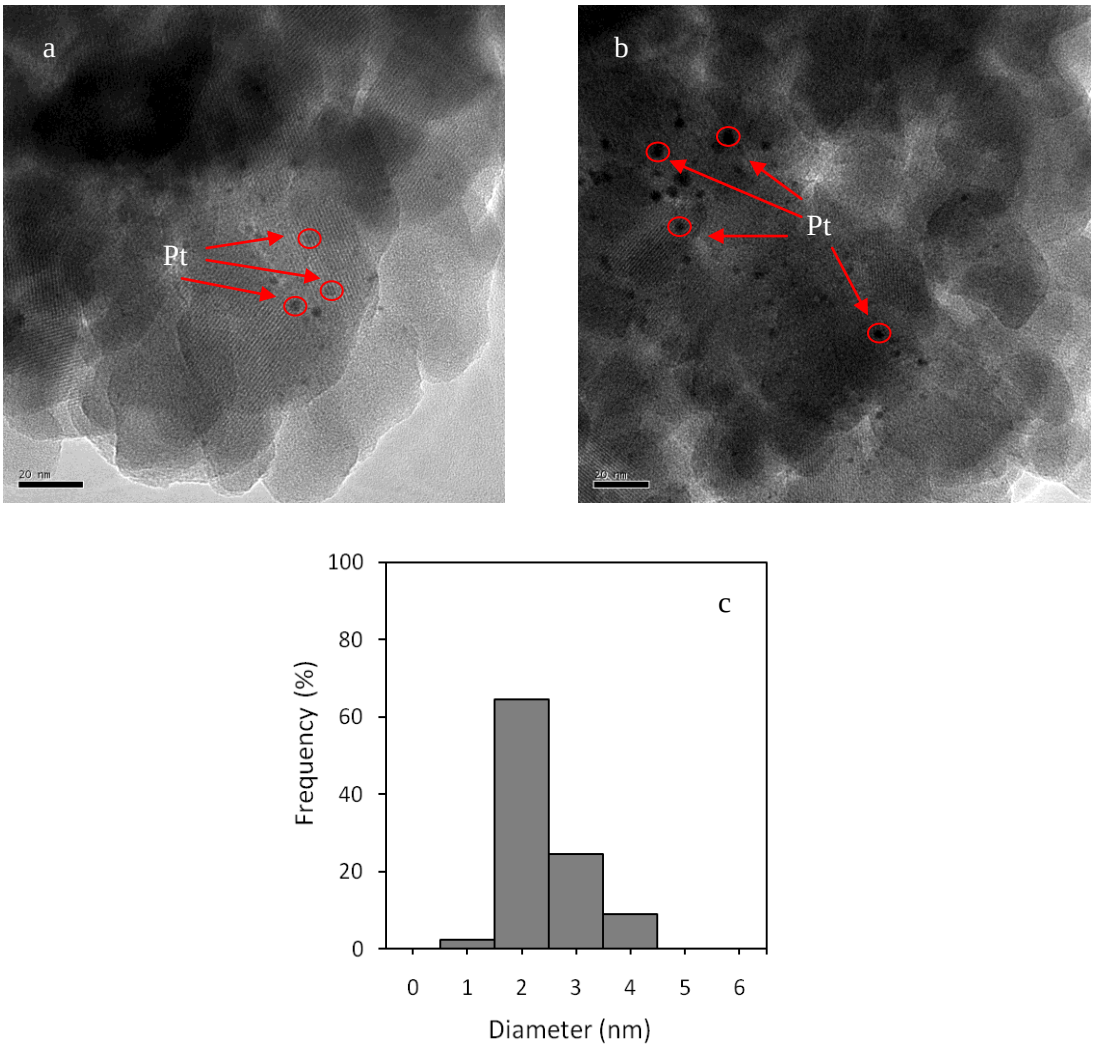

Figura 4.28 Immagini TEM (a,b) e distribuzione delle dimensioni delle particelle (c) per il sistema PtMFI(Na)30

4.1.2.2.6. FT-IR CO

Nelle figure 4.29-4.31 sono mostrati gli spettri FT-IR dopo invio di CO e successivo degassamento a temperatura ambiente dei sistemi PtMFI280, PtMFI30 e PtMFI(Na)30. In generale sui campioni di Pt supportato sulle differenti zeoliti è possibile osservare essenzialmente due bande, una a più alta frequenza (HF) ed una a più bassa frequenza (LF), con massimi rispettivamente a 2080-2050 e 2000-1900 cm^{-1}. La banda HF può essere assegnata al CO adsorbito linearmente sul Pt metallico, mentre la banda LF è relativa al CO adsorbito "a ponte" su atomi contigui di Pt metallico [5].

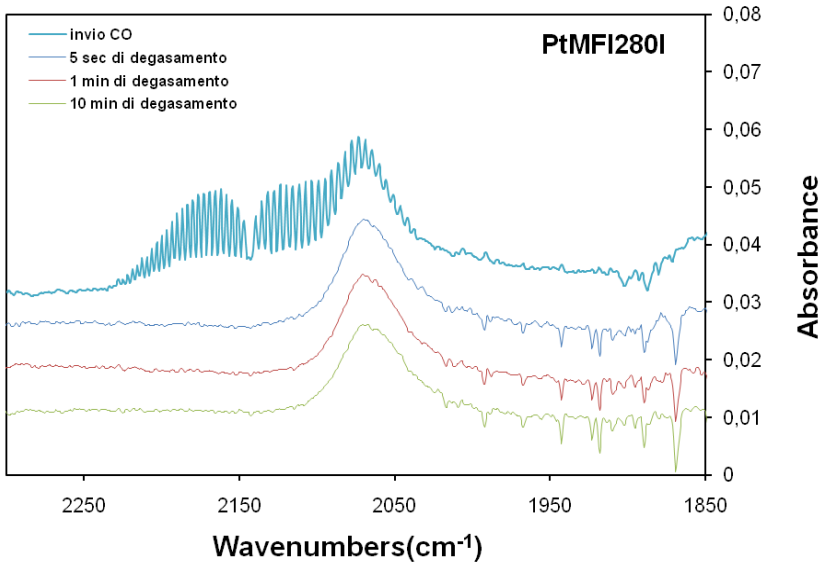

Figura 4.29 Spettro FT-IR di CO adsorbito su PtMFI280

Si può inoltre osservare che entrambe le bande sono stabili al degasamento a temperatura ambiente. Il confronto con lo spettro del sistema PtMFI30 (Figura 4.29) evidenzia come l'intensità delle bande di assorbimento relative al Pt su zeoliti a più basso rapporto è minore rispetto a quella osservata sui corrispondenti campioni con un più alto rapporto. Inoltre sul campione PtMFI280 (figura 4.30), la banda LF è di intensità molto più bassa (o quasi assente) rispetto a quella osservata su PtMFI30. Questo comportamento, in accordo con i dati di chemisorbimento riportati in Tab 4.2, suggerisce che sul campione PtMFI30 sono presenti particelle di platino di dimensioni maggiori rispetto a quelle del campione PtMFI280 [84].

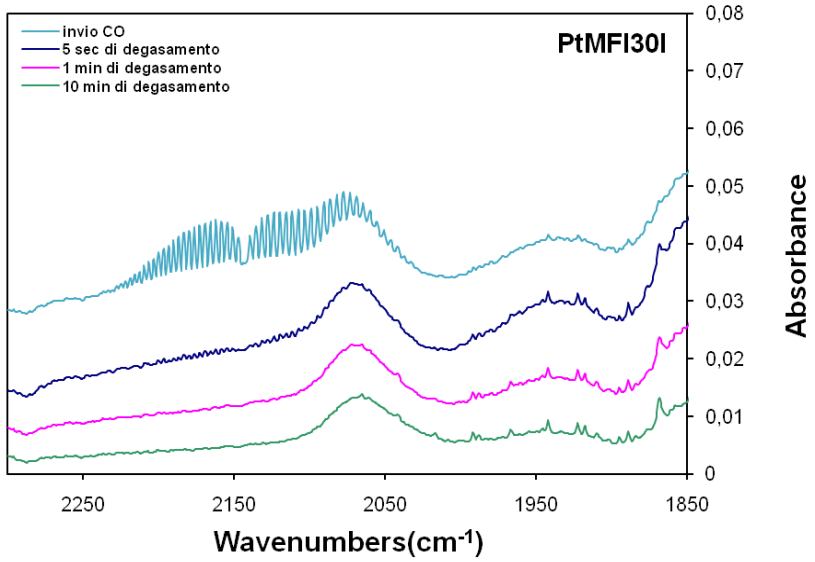

Figura 4.30 Spettro FT-IR di CO adsorbito su PtMFI30

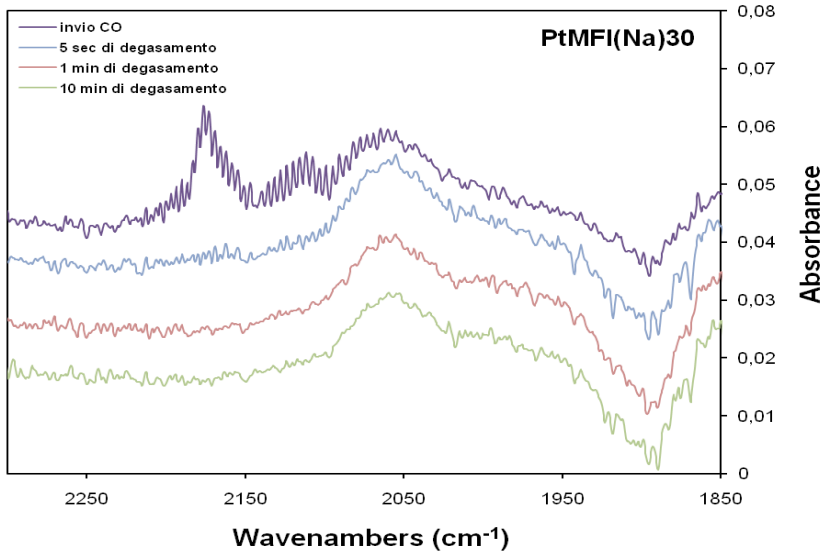

Figura 4.31 Spettro FT-IR di CO adsorbito su PtMFI(Na)30

4.1.2.3. Discussione

Nel caso dei sistemi Pt/zeolite utilizzati per la PROX è stata investigata in particolare l'influenza dei diversi tipi di zeolite del rapporto SiO_2/Al_2O_3 sulle performance catalitiche del sistema. I dati di attività sono stati confrontati con quelli di Pt/Al_2O_3 che è il catalizzatore classicamente usato nella reazione PROX. I risultati ottenuti su catalizzatori a base di Pt supportati su allumina e zeoliti hanno confermato il comportamento generale osservato sui sistemi IB/Ceria e cioè che la conversione di CO a CO_2 aumenta all'aumentare della temperatura raggiungendo un valore massimo per poi decrescere a temperature maggiori, mentre la conversione di O_2 aumenta con la temperatura raggiungendo il 100% e mantenendo tale valore a temperature più alte. Infine la selettività, data dal rapporto tra la quantità di O_2 consumato per l'ossidazione del CO e il consumo totale di O_2, decresce all'aumentare della temperatura. Ciò conferma il meccanismo secondo cui la PROX avviene con un meccanismo che coinvolge il CO attivato sul metallo e l'ossigeno attivato dal metallo e/o messo a disposizione dal supporto.

I dati di attività sui diversi sistemi Pt/zeolite hanno evidenziato che sia il tipo di zeolite utilizzata che il rapporto SiO_2/Al_2O_3 all'interno della stessa zeolite influenzano sensibilmente le performance di questi sistemi verso la PROX. In particolare all'interno della stessa zeolite, catalizzatori con il rapporto $SiO_2/A1_2O_3$ più alto risultano in genere più attivi in termini di conversione di CO e di O_2 ma meno selettivi rispetto ai corrispondenti sistemi a più basso rapporto. Questo infatti, come riportato in letteratura [85], può essere spiegato ipotizzando che l'attività del metallo viene fortemente influenzata dalla composizione della zeolite. In particolare la concentrazione dell'alluminio ha una forte influenza sull'attività del sistema è noto infatti, che la SiO_2 presenta una migliore capacità ossidativa rispetto all'Al_2O_3 [86]. Questo ci permette di giustificare le migliori performance ossidative dei sistemi con rapporto SiO_2/Al_2O_3 più alto all'interno di una classe zeolitica. Inoltre tale capacità ossidativa è in linea con quando osservato in termini di selettività, questo perché i metalli nobili sono in grado di adsorbire e quindi attivare CO e O_2 ciò porta quindi alla ossidazione indesiderata dell'H_2 che procede in competizione con l'ossidazione del CO [87].

Sulla base dei dati di caratterizzazione TPD-NH_3 (Tab. 4.1) e FT-IR di piridina (Fig. 4.25), evidenziano chiaramente come una maggiore acidità del sistema (campioni a minore rapporto SiO_2/Al_2O_3) influenzi negativamente l'attività del sistema nei confronti della reazione di ossidazione del CO. E' possibile ipotizzare che una più alta acidità causi una più forte interazione metallo supporto determinando una minore capacità del metallo stesso di adsorbire e quindi attivare CO e O_2. Effettivamente questa ipotesi è confermata sia dai dati di chemisorbimento di CO riportati nelle Tabella 4.2. Infatti i sistemi con una minore acidità, cioè quelli su zeolite a più alto rapporto SiO_2/Al_2O_3, all'interno della stessa classe, adsorbono una quantità maggiore di CO sui siti attivi del catalizzatore. Dai dati ottenuti sembra che questa interazione coinvolga sia siti di Bronsted che di Lewis in quanto le maggiori differenze di attività sono rilevate sui sistemi che presentano una maggiore variazione dell'acidità sia di Bronsted che di Lewis al variare del rapporto SiO_2/Al_2O_3 (MFI, FER e FAU). Al contrario dove la variazione è poco rilevante (BEA) tali differenze sono meno pronunciate (Figura 4.19). Questo

effetto, noto in letteratura come Strong Metal Support Interaction (SMSI), può essere spiegato considerando che tale interazione coinvolge gli orbitali d vuoti del metallo che sono quindi meno disponibili per l'interazione con il CO. Infatti l'interazione CO-metallo ha luogo attraverso un legame σ tra gli orbitali σ pieni del CO e gli orbitali d vuoti del metallo (σ-donation) con conseguente retro-donazione (n-back-donation) dagli orbitali d occupati del metallo agli orbitali 2π di antilegame del CO. Tale effetto è stato confermato anche dagli spettri FT-IR di CO adsorbito che mostrano dei picchi di intensità più bassi sui campioni a più alto rapporto SiO_2/Al_2O_3. Oltre alla natura del supporto è stato possibile evidenziare come anche la dispersione del metallo ha una forte influenza sull'attività catalitica del sistema. Infatti dall'analisi TEM è stato possibile evidenziare come le dimensioni medie delle particelle metalliche e la loro dispersione giocano un ruolo fondamentale nelle performance catalitiche dei sistemi studiati. Infatti è stato interessante notare l'effetto di tale miglioramento sui sistemi PtMFI(Na)30 e PtMFI30. Le dimensioni medie e la dispersione delle particelle in questi due sistemi sono notevolmente differenti. Il sistema PtMFI(Na)30 possiede particelle con dimensioni e distribuzione simile a quella osservato nel sistema PtMFI280. Questa condizione ha notevolmente migliorato il comportamento catalitico del sistema rispetto al sistema corrispondente PtMFI30 (Fig. 4.21), modificando lievemente anche la sua selettività.

4.2. Reazione di Water Gas Shift (WGSR)

Nel corso della filiera per la produzione di idrogeno la reazione di Water Gas Shift (WGS) rappresenta una reazione molto importante. Infatti, i gas in uscita dalla reazione di steam reforming di idrocarburi/alcoli vengono inviati alla reazione di WGS allo scopo di convertire il CO, in uscita dal processo di reforming, massimizzando le rese di H_2. Storicamente il principale utilizzo di questa reazione era quello della produzione di H_2 per la sintesi dell'ammoniaca [88]. La reazione di Water Gas Shift consiste nella seguente reazione del CO con H_2O in presenza di catalizzatore:

$$\mathbf{CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2} \qquad \Delta H = -41\ \text{kJmol}^{-1}$$

La WGS è una reazione debolmente esotermica, quindi sfavorita termodinamicamente da alte temperature. I catalizzatori giocano quindi un ruolo fondamentale in questa reazione. In funzione della temperatura di reazione la WGS rientra in due differenti categorie: la High Temperature Water Gas Shift (HT-WGS) e la Low Temperature Water Gas Shift (LT-WGS) [89]. Differenti sono anche i sistemi catalitici che vengono utilizzati in funzione della temperatura di esercizio. Le temperature di esercizio della HT-WGS vanno da 325°C a 550°C utilizzando sistemi catalitici a base di Fe_3O_4/Cr_2O_3. Per la LT-WGS le temperature di esercizio sono comprese tra 200°C-400°C utilizzando come catalizzatori sistemi di Cu/ZnO [90]. Diversi studi sono stati riportati sull'utilizzo di sistemi catalitici differenti per natura del metallo e/o supporto quali Pt, Pd, Ru supportati su vari ossidi come TiO_2, Al_2O_3 e CeO_2 [91].

In questo lavoro sono stati preparati e testati per la reazione LT-WGS sistemi catalitici di Pt supportati su due differenti ossidi: CeO_2 (preparata in laboratorio con il metodo della precipitazione) e TiO_2 (P25 commerciale). I catalizzatori sono stati preparati con

due differenti metodiche, il metodo dell'impregnazione a quasi umido e la Liquid Phase Photo-Deposition (LPPD) [92, 83], valutando l'effetto che il metodo di preparazione può avere sulle performance catalitiche dei sistemi investigati.

4.2.1. Cinetica e preparazione catalizzatori per LPPD

La tecnica LPPD, attraverso un approccio fotochimico, permette la deposizione diretta sul supporto di specie metalliche attive da una fase liquida mantenuta. Questa tecnica permette di ottenere una stretta distribuzione della dimensione delle particelle metalliche. Il precursore del metallo utilizzato è un complesso cromoforo, che assorbe la luce formando una specie fotoeccitata che successivamente, attraverso una reazione di riduzione, si decompone formando un cluster del metallo che si deposita sulla superficie del supporto. In questa tecnica il complesso precursore usato è stato l'acetilacetonato di platino (II) (Fig. 4.32).

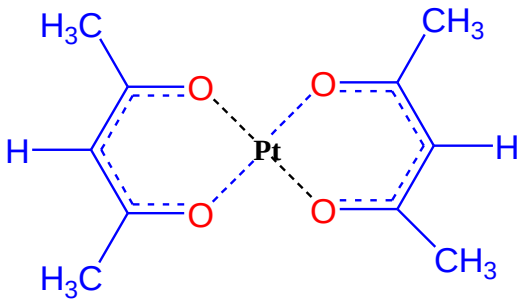

Figura 4.32 Acetilacetonato di Pt(II)

La fotochimica di questi complessi dà luogo ai rispettivi metalli [93,94]. Lo spettro di assorbimento UV-VIS del $Pt(acac)_2$ in etanolo anidro presenta quattro distinte bande: a 225 nm (ε = 11200) a 250 nm (ε = 10000) a 290 nm (ε = 7300) e a 345 nm (ε = 3500) (Fig. 4.33).

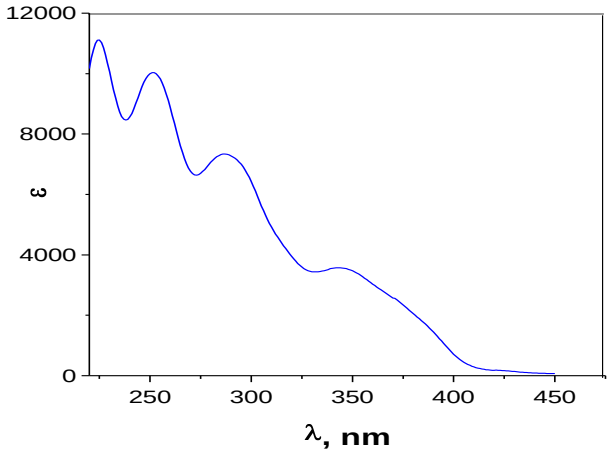

Figura 4.33 Spettro UV-VIS in etanolo del complesso di $Pt(acac)_2$

L'irradiazione con luce di lunghezza d'onda corrispondente alle quattro bande presentate dal complesso porta sempre alla formazione di platino metallico. Per esempio

l'irradiazione di una soluzione etanolica disaerata, in cuvetta, a 350 nm (Fig. 4.34A) e 254 nm (Fig. 4.34B), con la stessa intensità di luce, provoca cambiamenti spettrali consistenti nella scomparsa delle bande a 225, 250, 290 e 345 nm e la comparsa di una nuova banda λ_{max}= 274 nm e un leggero aumento dell'assorbimento di fondo oltre i 400 nm. La formazione della nuova banda con il massimo a 274 nm dimostra che durante la fotoriduzione è stato rilasciato il legante, Hacac. Infatti soluzioni contenenti Hacac puro in etanolo anidro presentano un'unica banda a 274 nm (ε = 11000) dovuta ad una transizione π-π* (HOMO-LUMO) [95]. È importante sottolineare che nei due casi il tempo necessario per far avvenire la completa foto riduzione è notevolmente differente, 140 minuti per irradiazione a 254 nm, 340 minuti a 350 nm.

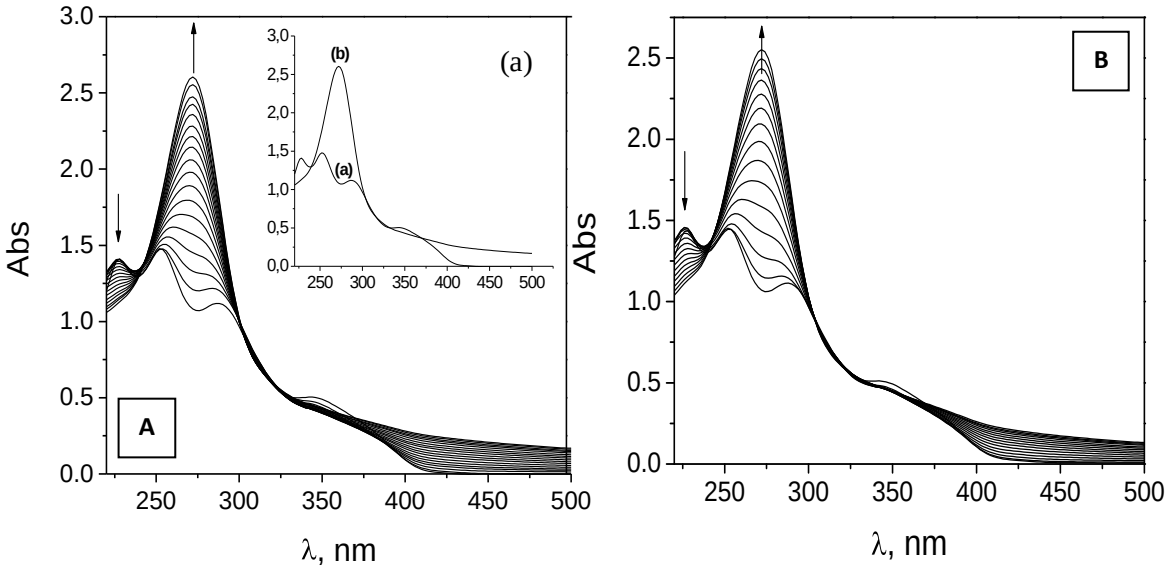

Figura 4.34 Variazione spettrale di una soluzione $1{,}5\times10^{-4}$ M in $Pt(acac)_2$ irradiato a 350 nm (A) e 254 nm (B) al variare del tempo (0-340min). Lo spettro viene registrato con intervalli di 20 min.
Inserto (a): Spettro iniziale (a) Spettro finale (b) della soluzione di $Pt(acac)_2$

Per ciò che riguarda il meccanismo della fotoriduzione, la luce eccitatrice provoca la rottura omolitica del legame Pt-O, la formazione di un intermedio tricoordinato che può ricostituire il legame con il platino per ridare il complesso di partenza, abbassando la resa della reazione, oppure estrarre idrogeno ad una molecola di solvente dando luogo al legante puro Hacac e ad acetilacetonato di platino(I) che velocemente si decompone in Pt° e nel radicale acetilacetonile che si stabilizza estraendo un ulteriore atomo di idrogeno al solvente. Il radicale alcolico generato per estrazione di idrogeno decade dismutando in aldeide ed alcol [96]. Il meccanismo può essere così riassunto:

$$Pt(acac)_2 + CH_3CH_2OH \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} Pt(acac) + Hacac + CH_3\dot{C}HOH$$

$$Pt(acac) \xrightarrow{\textbf{fast}} Pt(0) + acac\bullet$$

$$acac\bullet + CH_3CH_2OH \longrightarrow Hacac + CH_3\dot{C}HOH$$

$$2\, CH_3\dot{C}HOH \longrightarrow CH_3CH_2OH + CH_3CH{=}O$$

Le dimensioni dei clusters di platino in soluzione etanolica sono stati determinati con analisi Dynamic Light Scattering (DLS). La figura 10 mostra le distribuzioni delle nanoparticelle di platino dopo irradiazione a 254 (curva a) e 350 (curva b). La Fig. 4.35 indica che l'irradiazione a 254 nm porta alla formazione di particelle di dimensioni inferiori (circa 6 nm) a quelle prodotte irradiando a 350 nm (circa 8 nm). Questo comportamento può essere giustificato considerando che il valore di ε per il complesso del platino a 254 nm è più alto di quello a 350 nm, di conseguenza in questo caso la completa riduzione del complesso richiederà un tempo maggiore. È noto che le dimensioni delle particelle di metallo dipendono dal rapporto tra la velocità di nucleazione e quella di crescita delle particelle, più è alto questo rapporto più sono piccole le particelle formatesi [97,98].

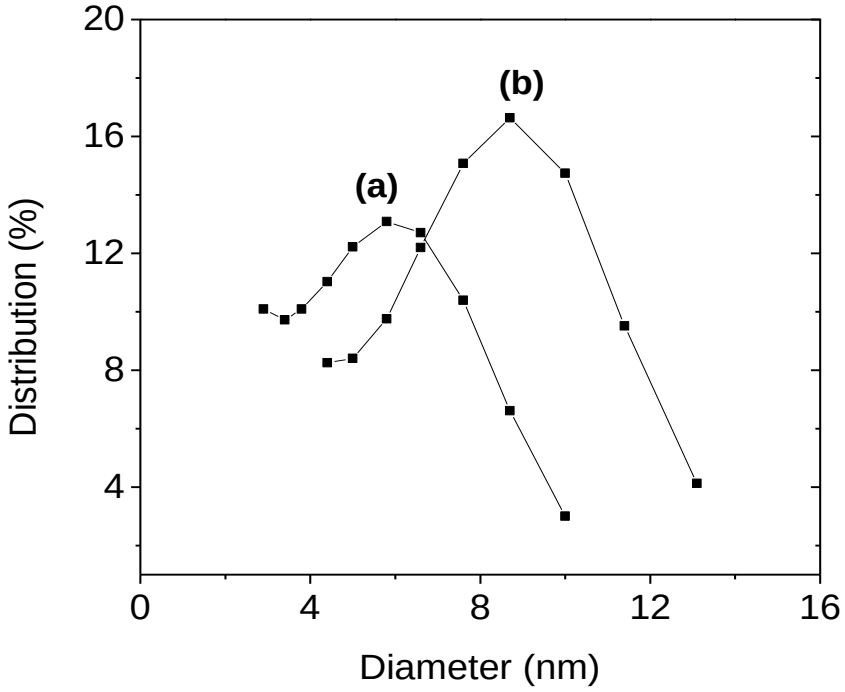

Figura 4.35 Distribuzioni ottenute tramite DLS delle nanoparticelle di platino dopo irradiazione a 254 nm (curva a) e 350 nm (curva b)

4.2.2. Attività catalitica WGS

In Fig. 4.36 sono riportati i grafici relativi alla prove catalitiche nella WGS condotte sui sistemi di PtCeIM (a) e PtCeFD (b). I dati di attività catalitica relativi ai campioni investigati sono espressi in termini di % di CO convertito (linea continua) e % di H_2 prodotto (linea tratteggiata). Come si può chiaramente notare le due curve, all'interno dell'errore sperimentale di misura, sono praticamente coincidenti, evidenziando che non avvengo reazioni collaterali, quali ad esempio la metanazione, almeno nel range di temperatura inverstigato. Il sistema preparato per impregnazione (Fig. 4.36a) mostra una temperatura di "light-off" di circa 150°C, raggiunge una conversione del CO di circa il 70% alla temperatura di 250°C ed una conversione massima del 100% a circa 290°C. Il campione preparato per LPPD presenta una temperatura di "light-off" simile

(150°C), ma è leggermente meno attivo con conversione del 30% alla temperatura di 250°C ed una conversione massima del 100% a 310°C.

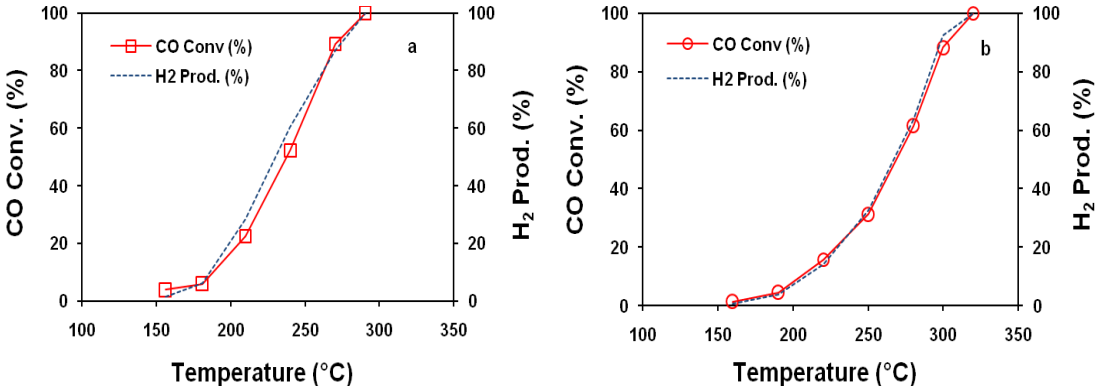

Figura 4.36 Attività catalitica nella WGS dei campioni PtCeIM(a) e PtCeFD(b)

In Fig. 4.37 sono riportati i grafici relativi alla prove catalitiche condotte sui sistemi di PtTiIM (a) e PtTiFD (b). Il sistema preparato per impregnazione ha una temperatura di "light-off" intorno ai 190°C, raggiunge intorno a 420°C un massimo di conversione intorno al 70% decrescendo temperature maggiori. Questo comportamento è in linea con quanto osservato in letteratura. Infatti a temperature troppo alte (> 400°C) il sistema raggiunge un equilibrio termodinamico dove un ulteriore aumento di temperatura sposta l'equilibrio verso i reagenti [99].

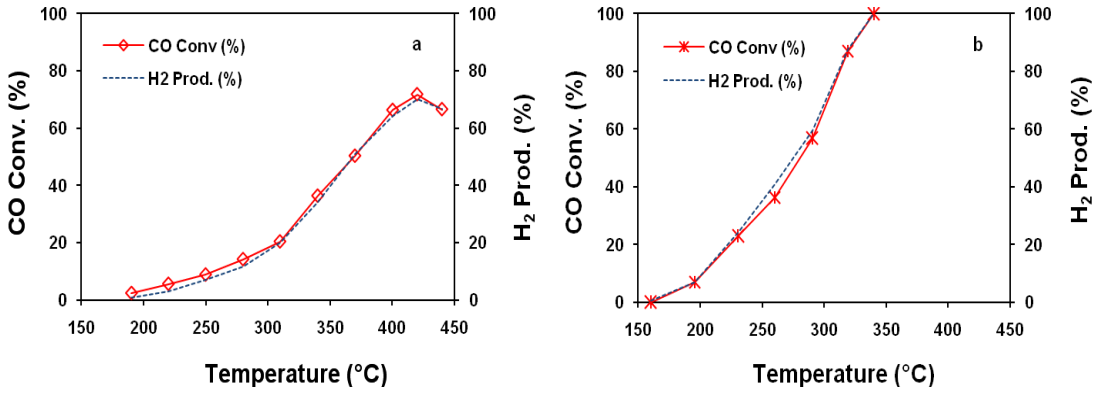

Figura 4.37 Attività catalitica dei campioni PtTiIM(a) e PtTiFD(b)

Il sistema preparato per LPPD è in questo caso più attivo dell'impregnato con temperatura di "light-off" intorno ai 160°C e conversione massima del 100% a 350°C. In pratica l'ordine di attività catalitica dei campioni testati è il seguente: PtCeIM > PtCeFD > PtTiFD > PtTiIM, come meglio evidenziato dal confronto mostrato in Fig. 4.38.

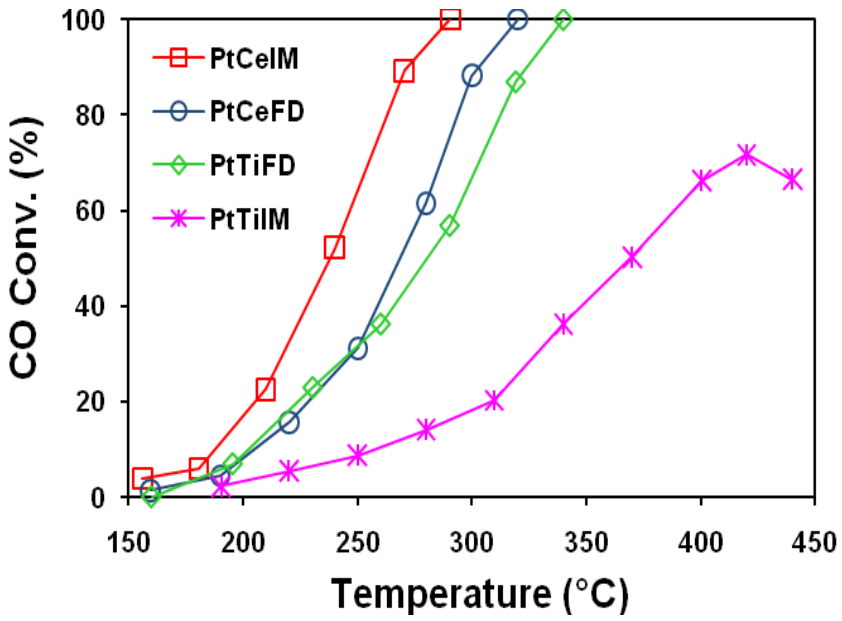

Figura 4.38 Confronto attività catalitica dei campioni Pt/TiO_2 e Pt/CeO_2

4.2.3. Attività catalitica ossidazione dei VOC

I sistemi catalitici utilizzati per la WGS sono anche stati usati nella reazione di ossidazione di ossidazione totale di VOC. In particolare nelle Fig 4.39 e 4.40 sono riportati i risultati in termini di conversione del composto organico (acetone e toluene) in funzione della temperatura rispettivamente per la serie Pt/TiO_2 e Pt/CeO_2. Va sottolineato come per i campioni Pt/CeO_2 l'unico prodotto di reazione è la CO_2 senza nessun intermedio. Nei catalizzatori Pt/TiO_2 invece si ottiene solo CO_2 nel caso dell'ossidazione dell'acetone, mentre nel caso dell'ossidazione del toluene si è osservata a basse conversioni la formazione di una piccola quantità di acido benzoico. È importante inoltre fare notare che i soli supporti non danno alcuna reazione fino a 300°C e 400°C rispettivamente per l'acetone ed il toluene.

Le figure mostrano che in entrambi i sistemi investigati i campioni preparati per foto-deposizione presentano una maggiore attività rispetto ai corrispondenti preparati per impregnazione. In particolare su PtCeFD (Fig. 4.40) la curva di light off è spostata a temperature significativamente più basse (~ 100°C) rispetto al campione PtCeIM. Nel caso del sistema Pt/TiO_2 tale spostamento è di minore entità (~ 20°C).

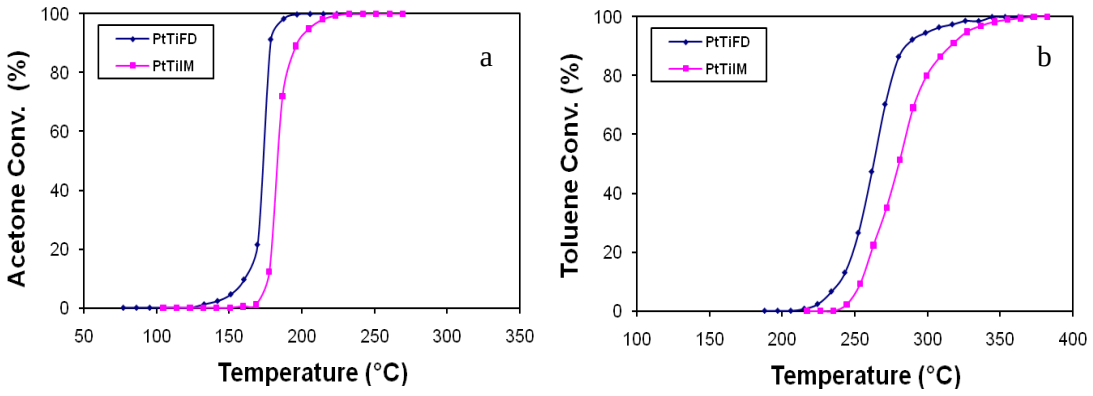

Figura 4.39 Attività catalitia dei campioni Pt/TiO_2; (a) acetone, (b) toluene

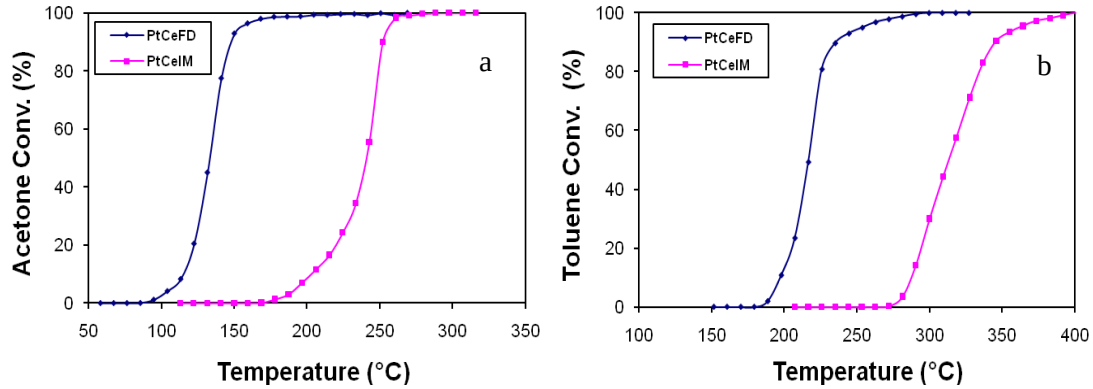

Figura 4.40 Attività catalitica dei campioni Pt/CeO_2; (a) acetone, (b) toluene

4.2.4. Analisi TEM

L'analisi TEM è stata condotta per determinare dimensioni e distribuzione delle particelle di metallo nei sistemi catalitici preparati.

In figura 4.41 (a-c) sono riportate le immagini a diversi ingrandimenti relative al campione PtTiFD. E' possibile chiaramente notare la presenza di piccole particelle di platino di forma sferica, uniformemente distribuite su grani di titania, visibilmente di dimensione maggiori. In figura 4.41c viene riportato anche il pattern di diffrazione relativo alla zona evidenziata in rosso che conferma come le particelle siano realmente di platino. La distribuzione delle dimensioni delle particelle di Pt riportata in Fig. 4.41d mostra che le nano particelle di platino hanno una distribuzione piuttosto stretta e centrata intorno a 2 nm.

In figura 4.42 vengono mostrate le immagini TEM relative al sistema PtTiIM. In questo caso si può osservare che la morfologia delle particelle metalliche di Pt è significativamente differente rispetto a PtTiFD. Infatti il platino si presenta sotto forma di aggregati di particelle non ben distinguibili tra loro e localizzati sulla superficie dei grani di titanio a formare una struttura vermiforme che segue il contorno del grano. In questo caso è impossibile determinare la dimensione delle particelle di platino ed ovviamente riportare una distribuzione delle dimensioni.

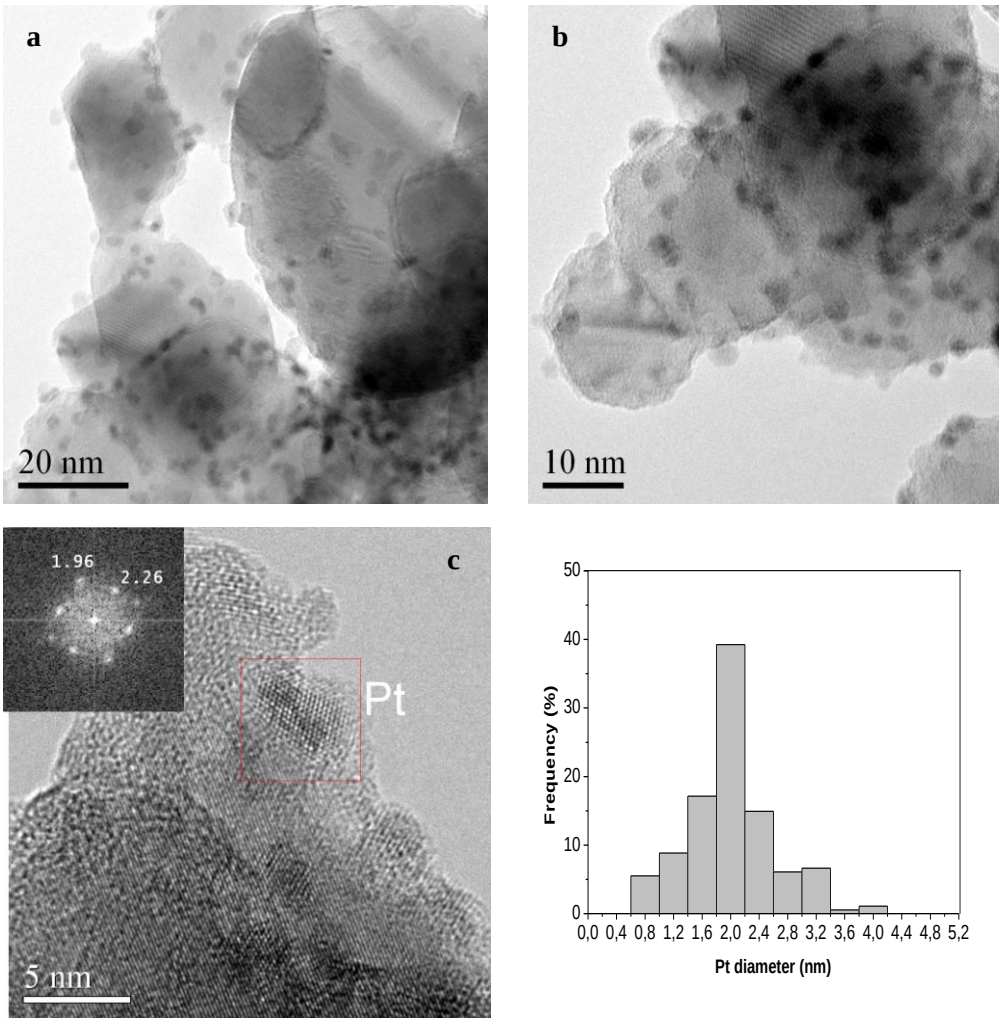

Figura 4.41 Immagini TEM del campione PtTiFD e distribuzione delle dimensioni delle particelle

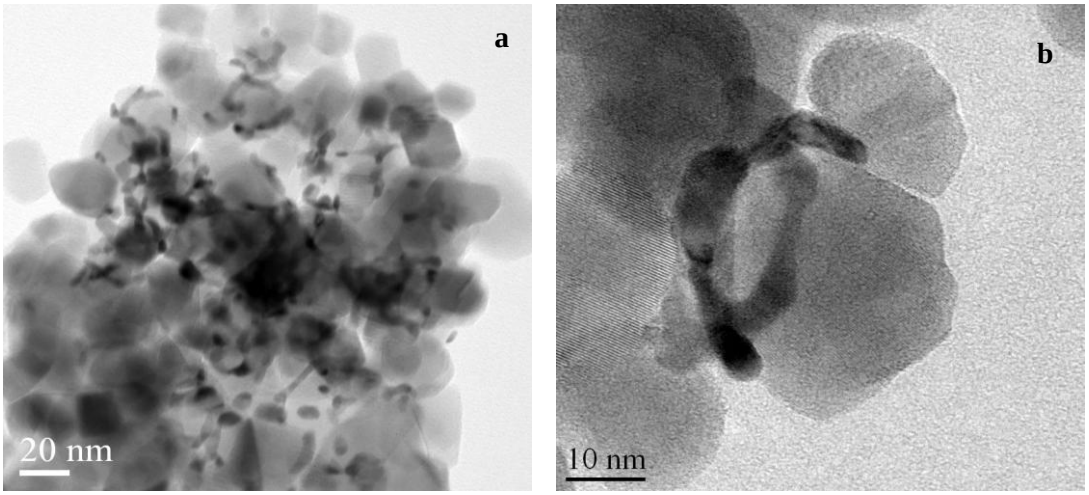

Figura 4.42 Immagini TEM del campione PtTiIM

In figura 4.43 (a,b) sono riportate le immagini TEM relative al campione PtCeFD. E' importante sottolineare che nel caso dei campioni supportati su CeO_2 la risoluzione è

minore di quella dei campioni su TiO_2, in conseguenza del basso contrasto tra Pt e ceria. Nonostante il basso contrato dell'immagine, che non permette di calcolare una soddisfacente distribuzione delle dimensioni, basandoci sulla valutazione di alcune zone a maggiore contrasto, è stato possibile determinare che le particelle di Pt hanno un diametro intorno ai 2 nm e sono ben distribuite sulla superficie del supporto.

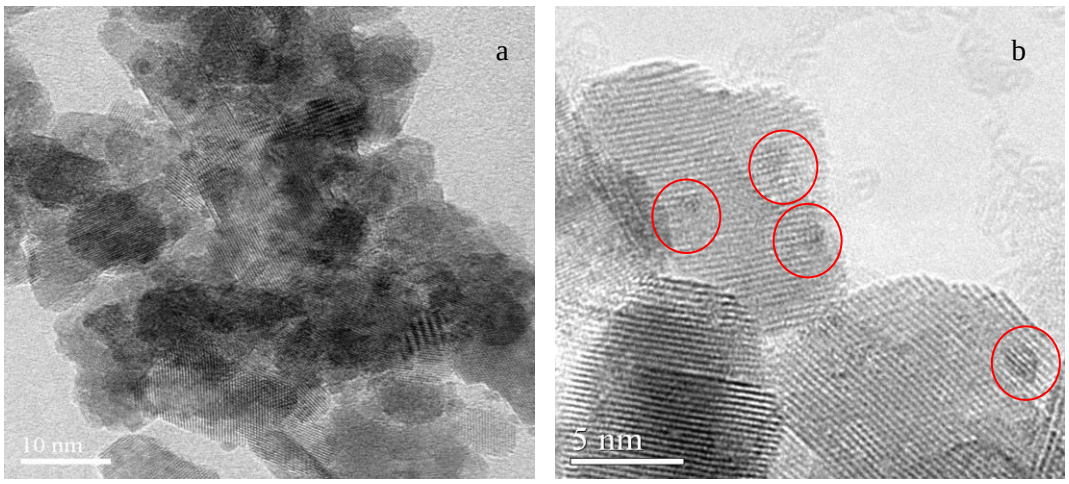

Figura 4.43 Immagini TEM del campione PtCeFD

In figura 4.44 (a,b) sono riportate le immagini TEM del sistema PtCeIM. In questo caso, contrariamente a quanto osservato per il sistema preparato per fotodeposizione, questo campione presenta particelle non uniformemente distribuite sulla superficie del supporto, con evidenti fenomeni di aggregazione (Fig 4.44a) e particelle molto piccole con diametro medio uguale o inferiore a 1 nm (Fig 4.44b).

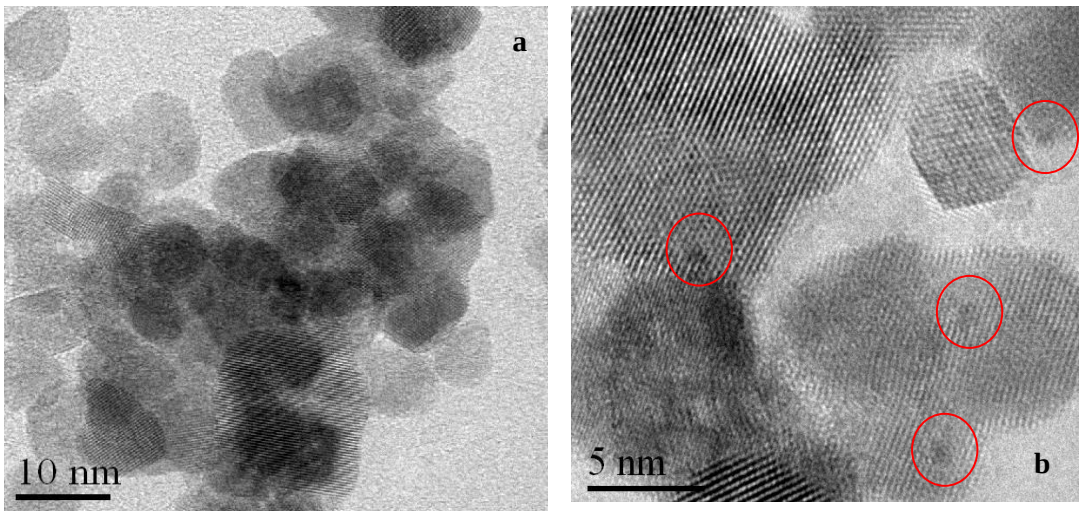

Figura 4.44 Immagini TEM del campione PtCeIM

4.2.5. Risultati XPS

In figura 4.45 sono mostrati gli spettri XPS di PtCeIM e PtTiIM nella regione del Pt_{4f}. Innanzitutto è interessante notare come il campione PtTiIM presenti dei segnali relativi al platino di intensità molto più bassa rispetto al campione PtCeIM. In accordo con i dati TEM questo comportamento indica che sul campione supportato su titania la quantità di platino in superficie è molto minore rispetto a quella del campione corrispondente su ceria, in accordo con i dati TEM che evidenziano per il campione PtTiIM la presenza di agglomerati di particelle con dimensioni notevolmente maggiori rispetto a PtCeIM. Inoltre, nel catalizzatore PtTiIM i segnali relativi al Pt $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ si trovano a valori di binding energy più bassi (circa 1 eV) rispetto a quelli del campione PtCeIM. Ciò suggerisce, in accordo con i dati di letteratura [100], che su titania ci sia una forte interazione elettronica metallo-supporto, con donazione di elettroni dal supporto al platino che di conseguenza diventa parzialmente negativo ($Pt^{\sigma-}$). Questo comportamento, noto come come SMSI (Strong Metal Support Interaction), è riportato in letteratura su supporti come titania e zeoliti ed è ritenuto essere la causa di una forte diminuzione della capacità del platino di adsorbire/attivare la molecola del CO [101, 102].

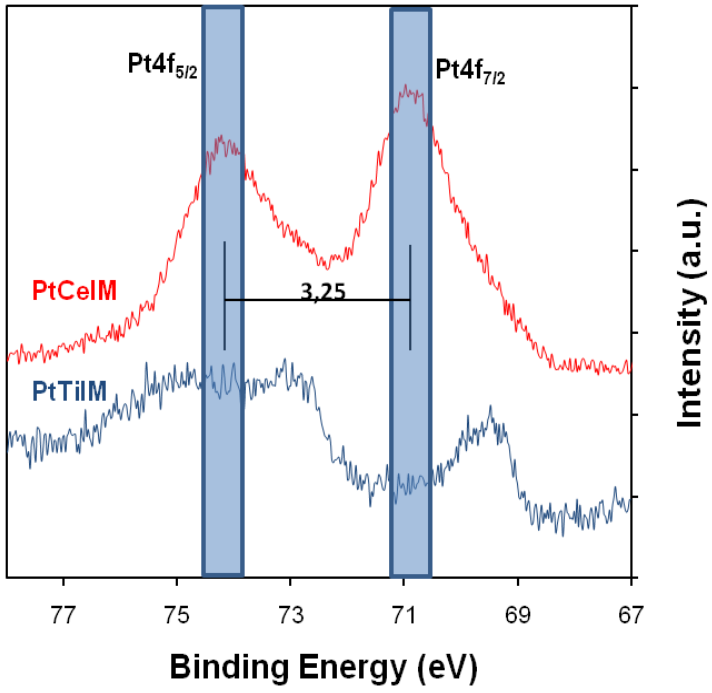

Figura 4.45 Spettri XPS di PtCeIM e PtTiIM

4.2.6. Discussione

I dati di caratterizzazione TEM hanno evidenziato come i catalizzatori di Pt preparati per fotodeposizione, sia supportati su ceria che su titania, presentano nanoparticelle di Pt con dimensioni di circa 1.6-2 nm distribuite omogeneamente sulla superficie del supporto mentre i campioni impregnati hanno una distribuzione eterogenea e dipendente dal supporto con presenza di grandi aggregati di Pt (PtTiIM) e sia con grossi aggregati e particelle molto piccole di Pt (PtCeIM). Un comportamento simile è stato anche osservato in precedenza su catalizzati di Pt supportati su allumina [103]. E' importante sottolineare come la differente morfologia del platino per i campioni impregnati e fotodepositati non può essere attribuita alle differenti condizioni di pretrattamento (il campione IM è stato preparato in atmosfera di H_2 a 350°C mentre il campione fotodepositato è stato ottenuto a temperatura ambiente), in quanto è stato verificato che trattando il campione FD in H_2 a 350°C le caratteristiche strutturali nonchè le performance catalitiche non cambiano.

I risultati di attività catalitica relativamente alle due serie di catalizzatori, mostrano che l'attività nella WGS e nell'ossidazione dei VOC è influenzata fortemente sia dal supporto che dalla metodica di preparazione del campione. In pratica per quanto riguarda l'ossidazione totale dei VOC i campioni preparati per fotodeposizione sono più attivi di quelli impregnati. In particolare la differenza di attività è molto più grande nel caso del sistema supportato su ceria che su quello su titania, che è anche il meno attivo. Per razionalizzare questi risultati bisogna tenere in considerazione che la reazione di ossidazione totale di VOC su catalizzatori di Pt e Pd supportati su ossidi riducibili (come ceria ed in misura minore titania) coinvolge sia l'attivazione dell'ossigeno sul metallo attivo che l'ossigeno reticolare dell'ossido, che partecipa alla reazione attraverso un meccanismo Mars-Van Krevelen [44,71,106,107]. Pertanto sia lo stato del metallo che le proprietà dell'ossido giocano un ruolo chiave nell'indirizzare le performance catalitiche del sistema Pt/ossido. Pertanto la maggiore attività dei campioni su ceria nell'ossidazione di VOC può essere messa in relazione alla aumentata reattività degli ossigeni della ceria indotta dal platino che porta alla diminuzione della forza dei legami Ce-O adiacenti agli atomi del metallo attivo [44,69,108]. Sulla base dei dati TEM la maggiore attività del campione PtCeFD rispetto al PtCeIM può essere ragionevolmente correlata alla presenza sul campione FD di nanoparticelle di Pt con diametro 1.6-2 nm, che possono essere considerate ottimali per la reazione di ossidazione di VOC, determinando un'ottimale attivazione dell'ossigeno. Infatti su particelle di Pt molto piccole (1nm), come quelle presenti nel campione impregnato, dove predominano spigoli e facce a più alta energia, l'ossigeno adsorbito è legato troppo fortemente sulla superficie del metallo attivo, portando così ad una bassa reattività verso l'ossidazione [103,105]. Inoltre la distribuzione altamente omogenea del platino sulla superficie del supporto, trovata per il catalizzatore PtCeFD contribuisce ad un più efficace contatto metallo-supporto e quindi ad un più alto grado di incremento della reattività della ceria. La minore influenza del metodo di preparazione sui campioni supportati su titania rispetto a quelli su ceria può essere ragionevolmente giustificata con il fatto che la titania ha una mobilità degli ossigeni superficiali molto minore rispetto alla ceria [104], in linea con l'attività più bassa dei campioni Pt/TiO_2 verso

l'ossidazione dei VOC. Pertanto l'effetto della differente dimensione e morfologia delle particelle di Pt verso l'ossidazione di VOC è di gran lunga minore. In questo caso su titania, l'attivazione dell'ossigeno sul platino sembra avere un ruolo chiave, diventando verosimilmente il rate determining step.

Per quanto riguarda il comportamento osservato nel caso della reazione di WGS si è osservato che anche in questo caso i campioni Pt/CeO_2 sono più attivi rispetto a quelli Pt/TiO_2 (Fig. 4.38). Ciò è verosimilmente attribuibile sia alla più alta reattività degli ossigeni superficiali della ceria, rispetto alla titania sia alla più bassa capacità del Pt supportato su titania nell'attivare la molecole del CO, in seguito all'effetto di SMSI. Infatti è ragionevole ipotizzare che la reazione di WGS avvenga anche in questo caso con un meccanismo Mars-Van Krevelen con ossidazione del CO a CO_2 per reazione con l'ossigeno reattivo dell'ossido riducibile, decomposizione dell'acqua ad H_2 e O_2 su platino, riossidazione del supporto mediante l'ossigeno formatosi dalla decomposizione.

E' importante notare che comunque su titania l'influenza del metodo di preparazione ha un trend differente da quello osservato per l'ossidazione dei VOC. Infatti in questo caso su ceria il campione impregnato è più attivo di quello depositato, mentre su titania quello fotodepositato è più attivo di quello impregnato (Fig. 4.38). Anche sulla base dei dati di caratterizzazione (TEM, XPS TPR) questo comportamento suggerisce che la reazione di WGS è una reazione structure sensitive favorita dalla presenza di particelle di Pt molto piccole, presenti soprattutto nei campione PtCeIM (Fig. 4.44) e PtTiFD (Fig. 4.41) che sono quelli più attivi nelle due serie di campioni presi in considerazione.

4.3. Steam Reforming di etanolo

Per la trasformazione dell'etanolo, prove preliminari e dati di letteratura [109] indicano che l'etanolo inizia a reagire alla temperatura di 300°C, ma a queste temperature la reazione è selettiva verso l'acetaldeide, secondo la reazione**:**

$$\mathbf{CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3\text{-}CHO + H_2.}$$

Con l'incremento della temperatura di reazione, la selettività verso l'acetaldeide diminuisce, diventando trascurabile a temperature superiori a 550°C. Al crescere della temperatura prevale la reazione di steam reforming,

$$\mathbf{C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2\ CO + 4\ H_2}$$

con formazione di CO e H_2 assieme a CO_2 e CH_4, ottenuti per reazione di decomposizione dell'etanolo e/o per reazione del CO con acqua (WGS) e con H_2, secondo le reazioni:

$$\mathbf{C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2}$$
$$\mathbf{CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2}$$
$$\mathbf{CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O}$$

Le prove sono state eseguite a 600°C ed a due diverse velocità spaziali variando sia il flusso della miscela H_2O/EtOH che i grammi di catalizzatore impiegati. Dopo questa fase preliminare le analisi sono state effettuate con una velocità spaziale (GHSV) di $1{,}3x10^{-3}\ mol_{(etanolo)}\ h^{-1}\ g^{-1}$.

4.3.1. Attività catalitica

I valori della conversione, del rapporto H_2/alc_{conv} e della selettività (%) verso i prodotti (CO, CO_2, CH_4, C_2H_4) sono riportati in tabelle a tre tempi di reazione.

4.3.1.1. Sistemi catalitici supportati su Al_2O_3

Dalla tabella 4.3 si evince che la sola allumina non presenta alcuna attività verso la produzione di idrogeno. Essa, infatti, promuove solo la formazione di elevate quantità di C_2H_4 con una selettività del 99.9%.

Al_2O_3

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	0,2	0,0	0,1	99,7	67,4	0,1
115	0,1	0,0	0,0	99,9	66,5	0,0
220	0,1	0,0	0,0	99,9	70,0	0,0

Tabella 4.3 Attività catalitica Al_2O_3

Dalle tabelle relative alle prove condotte sui sistemi catalitici supportati su Al_2O_3, (tabella 4.4: Co5%/Al_2O_3; tabella 4.5: Ru1%Al_2O_3), risulta evidente come non vi sia alcuna influenza del metallo sulla formazione prodotti di reazione. Infatti, questi sistemi mostrano elevata selettività verso l'etilene, così come visto, precedentemente, nel caso del solo supporto.

Co5Al

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	2,5	0,5	1,1	95,9	62,7	0,4
115	0,3	0,0	0,1	99,6	76,5	0,0
220	0,2	0,0	0,1	99,8	76,0	0,0

Tabella 4.4 Attività catalitica Co5%/Al_2O_3

Ru1Al

Tempo	Sel CO2	Sel CO	Sel CH4	Sel C2H4	%Conv.Alc	H2/alc
10	2,2	16,8	3,2	77,7	73,8	0,7
115	5,0	4,1	1,0	89,9	40,4	0,5
220	9,9	6,3	2,6	81,2	31,7	0,9

Tabella 4.5 Attività catalitica Ru1%/Al_2O_3

In tabella 4.6 sono riportati i valori relativi alla prova condotta sul bimetallico Co5%-Ru1%Al_2O_3. I valori riportati in tabella mettono in evidenza una repentina disattivazione dopo i primi 115 min di reazione, dal 57.8% al 18.1% di conversione. In

seguito si hanno valori pressoché costanti. Per quanto concerne la selettività mostra valori che variano diversamente per ciascun prodotto ottenuto.

Co5-Ru1Al

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	49,1	20,6	30,3	0,0	57,8	2,9
115	40,3	17,3	12,4	30,0	18,1	3,1
220	54,5	17,7	20,8	7,0	13,1	3,6

Tabella 4.6 Attività catalitica Co5%-Ru1%/Al_2O_3

4.3.1.2. Sistemi catalitici supportati su SiO_2

In tabella 4.7 sono riportati i valori relativi alla prova condotta sulla solo silice. La tabella mostra bassissimi valori di conversione. Risultano bassi anche in questo caso i valori di H_2/alc_{conv}, con elevatissima selettività a C_2H_4.

SiO_2

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	2,44	0,00	2,15	95,41	2,09	1,52
115	1,66	0,00	1,94	96,40	1,28	0,78
220	0,92	0,00	2,06	97,01	0,17	0,66

Tabella 4.7 Attività catalitica SiO_2

In tabella 4.8 sono riportati i dati del sistema Co5%/SiO_2. Si evidenzia una repentina disattivazione nei primi 110 min di reazione con conversioni che decrescono dal 40.2% al 12.9% per poi mantenersi costanti. Anche i valori di selettività subiscono variazioni nei primi minuti, con abbassamento della selettività a C_2H_4 a vantaggio di quella a CO e a CO_2. È interessante notare che in questo caso si ha una elevato produzione di H_2.

Co5Si

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	14,5	33,0	12,7	39,8	40,2	4,7
115	33,8	41,4	11,2	13,6	12,9	5,0
220	38,4	41,8	10,9	8,9	13,3	4,9

Tabella 4.8 Attività catalitica Co5%/SiO_2

In tabella 4.9 sono riportati i valori per il campione Ru1%/SiO_2. Il sistema mostra un'attività costante con valori di conversione intorno al 26%. Le selettività rimangono mediamente costanti per tutto il tempo della reazione. Risulta assente il C_2H_4. Anche in questo caso si osservano buone quantità di H_2 prodotte.

Ru1Si

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	19,2	65,8	15,0	0,0	27,3	4,0
115	21,4	63,8	14,8	0,0	26,1	4,0
220	22,4	62,7	14,7	0,0	25,0	3,9

Tabella 4.9 Attività catalitica Ru1%/SiO_2

I dati relativi al campione bimetallico Co5%-Ru1%/SiO_2 (tabella 4.10) riportano un risultato peggiore rispetto ai singoli monometallici. In particolare il campione in esame presenta conversioni decrescenti nei primi 110 min di reazione dal 27% al 14.4% che tendono a stabilizzarsi a valori costanti (12%). Questo comportamento è stato osservato anche nel monometallico Co5%/SiO_2. I dati di selettività mostrano un andamento costante per le selettività a CH_4 (25%) e a C_2H_4 (6%), mentre i valori delle selettività relative a CO ed a CO_2 sono intorno a 46% e 23%. Anche in termini di H_2 prodotto il sistema presenta un lieve peggioramento rispetto ai sistemi monometallici.

Co5-Ru1Si

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	7,6	51,1	26,4	15,0	27,0	3,5
115	15,3	52,5	26,0	6,2	14,4	3,8
220	23,2	45,1	25,2	6,5	11,8	4,0

Tabella 4.10 Attività catalitica Co5%-Ru1%/SiO_2

In tabella 4.11 sono riportati i valori per il campione Ni2%/SiO_2. Dalla tabella emerge un andamento della conversione decrescente con il tempo di reazione dal 35.1% al 14.9%. Per quanto riguarda la selettività i dati mostrano valori costanti per il C_2H_4 intorno al 2.5%-3%, valori decrescenti per il CO ed il CH_4 rispettivamente a 37.8% e 11.7%, mentre aumentano quelli per la CO_2, dal 32.4% al 47.2%.

Ni2Si

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	32,4	49,0	16,5	2,1	35,1	3,6
115	44,5	35,5	13,3	2,6	16,2	3,4
220	47,2	37,8	11,7	3,3	14,9	3,5

Tabella 4.11 Attività catalitica Ni2%/SiO_2

I valori relativi al sistema di Ru0,6%/SiO_2 presentano un andamento di conversione costante col tempo di reazione intorno al 16% circa (tabella 4.12). Valori altresì costanti sono stati registrati per le selettività con più elevati valori per il CO (63%-64%) rispetto agli altri prodotti di reazione.

Ru06Si

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	19,2	65,8	15,0	0,0	16,0	4,2
115	21,4	63,8	14,8	0,0	16,0	4,0
220	22,4	62,7	14,7	0,0	15,0	4,2

Tabella 4.12 Attività catalitica Ru0,6%/SiO_2

I dati relativi alle prove condotte sul campione bimetallico Ni2%-Ru0,6%/SiO_2 (tabella 4.13) riportano valori di conversione notevolmente più elevati, rispetto ai campioni monometallici. Questi si mantengono costanti con valori di conversione del 45% e decrescono oltre 115 min di reazione fino al 35%. Nei primi 110 min di reazione si ha una rapida diminuzione della selettività a CO_2 (dal 40% al 15%), mentre aumenta quella a CO (dal 24% al 45%). Rimangono costanti i valori delle selettività a CH_4 e C_2H_4. I bassi valori di selettività a CO_2 giustificano la relativamente bassa produzione di idrogeno con valori del rapporto H_2/alc_{conv} compresi tra 3.3 e 2.6.

Ni2Ru06Si

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	40,0	24,0	34,5	1,5	45,0	3,3
115	15,0	45,0	38,7	1,3	45,5	2,9
220	18,0	46,0	34,7	1,3	35,0	2,6

Tabella 4.13 Attività catalitica Ni2%-Ru0,6%/SiO_2

4.3.1.3. Sistemi catalitici supportati su CeO_2

In tabella 4.14 sono riportati i valori di conversione e quelli relativi al rapporto H_2/alc_{conv} in 220 min di reazione. I valori di conversione sono mediamente costanti a circa 60% con valori di H_2/alc_{conv} pari a 1.0. Questi valori di conversione sono la conseguenza dell'elevata selettività verso il C_2H_4 (~60%-68%), bassi risultano i valori di selettività per la CO_2 (~17%), il CO (~4.5%) ed il CH_4 (~10-14%).

CeO2

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	20,5	4,8	14,6	60,1	57,6	1,2
115	17,0	4,4	11,0	67,6	60,1	1,0
220	16,5	4,7	9,9	68,8	58,4	1,0

Tabella 4.14 Attività catalitica CeO_2

I dati riportati per il campione Co5%/CeO_2 (tabella 4.15) mettono in evidenza percentuali di conversione di alcol decrescenti col tempo di reazione (dal 58.7% al 39.9%). Il sistema mostra un'elevata selettività per la CO_2 con valori mediamente alti che rimangono pressoché costanti intorno al 60%. Di contro diminuisce la selettività per

il CO e il C_2H_4, fino a divenire nulla per quest'ultima. I bassi valori di selettività del C_2H_4 spiegano gli elevati valori del rapporto H_2/alc_{conv} tra 4.2% a 5.1%. La selettività a CH_4 rimane costante intorno all'8%.

Co5Ce

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	53,5	20,6	4,6	21,3	34,9	4,6
115	65,1	26,0	7,8	1,2	25,2	5,3
220	63,9	27,1	7,7	1,3	20,9	5,3

Tabella 4.15 Attività catalitica Co5%/CeO_2

Il campione Ru1%/CeO_2 mostra elevati valori di conversione più alti per l'etanolo (~60-65%) e più bassi valori di H_2/alc_{conv} (intorno a 3.0) rispetto a quanto ottenuti con Co5%/CeO_2. I bassi rapporti sono giustificati dalla più spiccata selettività per il CH_4, intorno al 27%, mentre risulta nulla la selettività a C_2H_4.

Ru1Ce

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	47,9	24,1	27,9	0,0	62,4	3,2
115	47,9	26,7	25,3	0,0	61,3	3,3
220	45,8	34,9	19,3	0,0	51,2	3,9

Tabella 4.16 Attività catalitica Ru1%/CeO_2

La tabella 4.17 riporta i dati relativi alle prove effettuate sul monometallico Ni2%/CeO_2. Si nota una rapida disattivazione con conversione che va dal 44% al 10.8%. In termini di selettività si hanno da un lato l'aumento dei valori di CO (46.5%), dall'altro la diminuzione dei valori di CO_2 (48.3% al 37.8%), e C_2H_4 (11.8% al 3%).

Ni2Ce

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	48,3	32,5	7,4	11,8	44,1	4,2
115	38,7	45,3	13,2	2,8	15,6	4,2
220	37,8	46,5	12,8	2,9	10,8	4,4

Tabella 4.17 Attività catalitica Ni2%/CeO_2

Il campione Ru0,6%/CeO_2 presenta valori iniziali di conversione dell'EtOH del 57.8%. Successivamente si osserva una rapida diminuzione a valori del 7%. In termini di selettività il catalizzatore di Ru presenta più elevata selettività verso il CH_4 (~24%) rispetto al campione di Ni e selettività molto bassa per l'etilene.

Ru06Ce

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	45,4	40,7	9,2	4,7	57,8	4,1
115	41,2	34,0	22,6	2,3	12,7	3,6
220	36,8	35,7	23,8	3,7	7,8	3,6

Tabella 4.18 Attività catalitica Ru0,6%/CeO_2

Nelle tabelle 4.19 e 4.20 sono riportati i valori relativi ai sistemi catalitici con percentuale di Ru 0,4% e 0,2%. Possiamo notare come la percentuale di Ru influenzi il comportamento del catalizzatore in particolar modo in termini di selettività. I campioni presentano valori pressoché costanti di attività, circa del 29% di conversione. I valori costanti di conversione mostrati sono dovuti alla maggiore quantità di C_2H_4 formato, infatti, mentre la selettività per quest'ultimo aumenta, quella per la CO_2 ed il CO decrescono col tempo di reazione. In entrambi i casi non si osserva produzione di H_2 interessanti. Solo nel caso del sistema Ru0,4%/CeO_2 si è osservato una produzione di H_2 iniziale che diminuisce notevolmente con il tempo.

Ru04Ce

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	51,3	30,3	10,1	8,2	32,5	4,5
115	25,5	5,9	4,3	64,3	29,3	2,1
220	19,0	3,1	3,2	74,7	27,2	1,6

Tabella 4.19 Attività catalitica Ru0,4%/CeO_2

Ru02Ce

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	32,1	3,2	4,5	60,2	27,2	2,3
115	18,7	1,5	3,5	76,3	29,0	1,4
220	16,2	1,4	2,9	79,5	29,9	1,3

Tabella 4.20 Attività catalitica Ru0,2%/CeO_2

La tabella 4.21 mostra i valori di conversione relativi al sistema bimetallico Ni2%-Ru0,6/CeO_2, dove si evidenziano valori in termini di conversione intorno al 60%, all'inizio della reazione per poi stabilizzarsi a valori di circa 45%. In termini di selettività si evidenziano valori intorno al 45% in CO_2, tra il 20%-35% in termini di CO e CH_4, nulli in termini di C_2H_4.

Ni2Ru06Ce

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	48,9	24,8	26,3	0,0	62,1	3,3
115	46,9	33,2	19,2	0,8	47,4	4,0
220	47,8	33,5	17,7	1,0	41,7	3,9

Tabella 4.21 Attività catalitica Ni2%-Ru0,6%/CeO_2

In tabella 4.22 sono riportati i valori di conversione per il campione Ni2%-Ru0,4%/CeO_2. In questo caso si può osservare una leggera disattivazione nei primi minuti di reazione con valori che rimangono poi costanti intorno al 16%. Per la selettività si hanno valori prossimi al 40% in termini di CO_2 e CO, 15% per il CH_4 e molto bassi per il C_2H_4.

Ni2Ru04Ce

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	45,8	40,0	12,0	2,2	52,0	3,9
115	41,2	41,3	16,7	0,8	23,4	3,6
220	39,1	43,3	16,7	0,9	16,4	3,9

Tabella 4.22 Attività catalitica Ni2%-Ru0,4%/CeO_2

Il sistema catalitico con la minore percentuale di Ru, Ni2%-Ru0,2%/CeO_2 (Tab. 4.23) mostra una notevole disattivazione. Si può notare come i valori di conversione decrescano rapidamente durante i primi minuti di reazione raggiungendo valori costanti, intorno al 15%. Per quanto riguarda la selettività, quella a CO_2 rimane costanti intorno al 40%, quella a CO intorno al 35%, quella a CH_4 intorno al 15%, sempre molto bassi a C_2H_4.

Ni2Ru02Ce

Tempo	%Sel CO_2	%Sel CO	%Sel CH_4	%Sel C_2H_4	%Conv.Alc	H_2/alc_{conv}
10	47,1	35,1	6,9	11,0	47,1	4,3
115	45,0	38,7	15,5	0,8	20,0	4,2
220	42,7	41,4	15,0	0,8	14,5	4,3

Tabella 4.23 Attività catalitica Ni2%-Ru0,2%/CeO_2

4.3.2. Caratterizzazione TPR

4.3.2.1. Sistemi catalitici supportati su Al_2O_3

In Fig.4.46 viene riportato il profilo TPR relativo al sistema catalitico Co-Ru/Al_2O_3 per i catalizzatori mono e bimetallici, nel range di temperatura 30-700°C. Per il campione Ru1Al si osservano due picchi non risolti con massimi di riduzione rispettivamente a

220°C e 280°C, di cui il secondo, più intenso, è attribuibile ad una specie di Ru che presenta più elevata interazione metallo-supporto. Il campione Co5Al presenta un unico picco con massimo a 260°C. Il profilo relativo al campione Co5Ru1Al mostra due picchi non risolti a 240°C e 255°C, di cui quest'ultimo in corrispondenza del picco di riduzione osservato per il solo Co. Il picco più intenso presenta inoltre una spalla a circa 210°C, prossima alla temperatura del primo picco di riduzione del Ru.

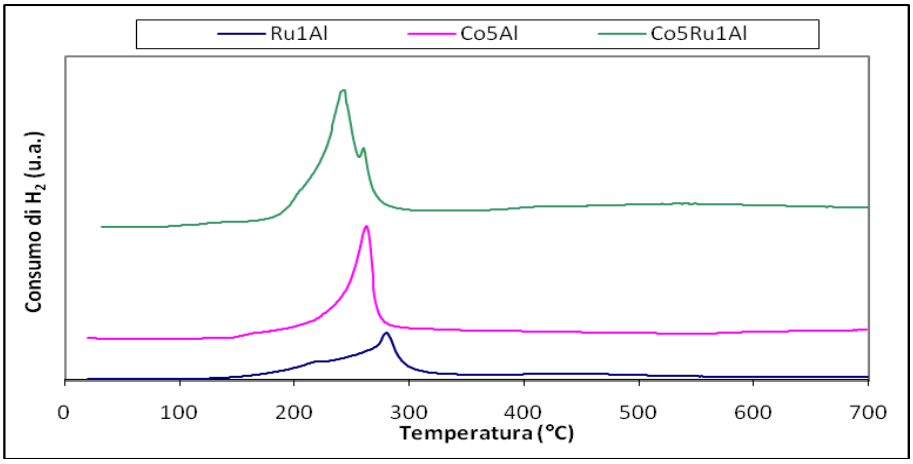

Figura 4.46 Profilo TPR di sistemi catalitici a base di Co e Ru su Al_2O_3

4.3.2.2. Sistemi catalitici supportati su SiO_2

La Fig.4.47 mostra i profili di riduzione per i catalizzatori mono e bimetallici Co-Ru supportati su silice in un range di temperatura compreso tra 30°C e 700°C. I campioni Ru1Si e Co5Si mostrano un unico picco di riduzione rispettivamente a 217°C e 242°C. Il campione bimetallico presenta invece due picchi non ben risolti a temperature intermedie tra 200 e 250°C. In particolare il primo, più intenso, è attribuibile al Co che interagisce con il Ru, mentre il secondo, di più bassa intensità, mostra un massimo in corrispondenza del picco relativo al monometallico di Co. Pertanto è possibile attribuire quest'ultimo al Co isolato.

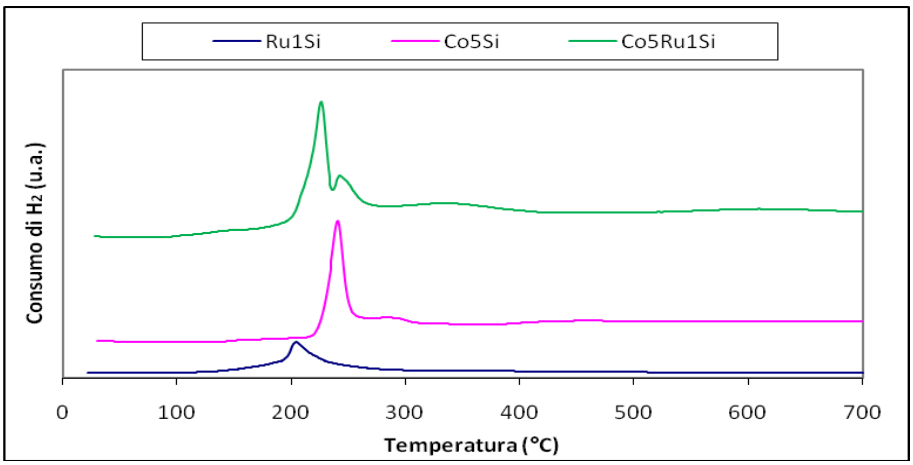

Figura 4.47 Profilo TPR di sistemi catalitici a base di Co e Ru su SiO_2

La Fig. 4.48 mostra i profili del consumo di idrogeno, ottenuti in un intervallo di temperatura tra 100°C e 700 °C, dei campioni mono e bimetallici Ni-Ru supportati su SiO_2. I segnali relativi al consumo di idrogeno dei campioni monometallici Ni e Ru rivelano temperature di riduzione nettamente diverse, rispettivamente 317°C e 207°C. L'analisi dell'area dei picchi evidenzia una completa riduzione dei due monometallici. Per i catalizzatori bimetallici, i pattern del consumo di idrogeno mostrano la presenza in ogni caso di un unico picco di riduzione con il massimo localizzato a temperatura intermedia tra quelle dei due monometallici. In particolare, si ha un picco asimmetrico con un'evidente spalla ad una temperatura prossima a quella del monometallico di Ru.

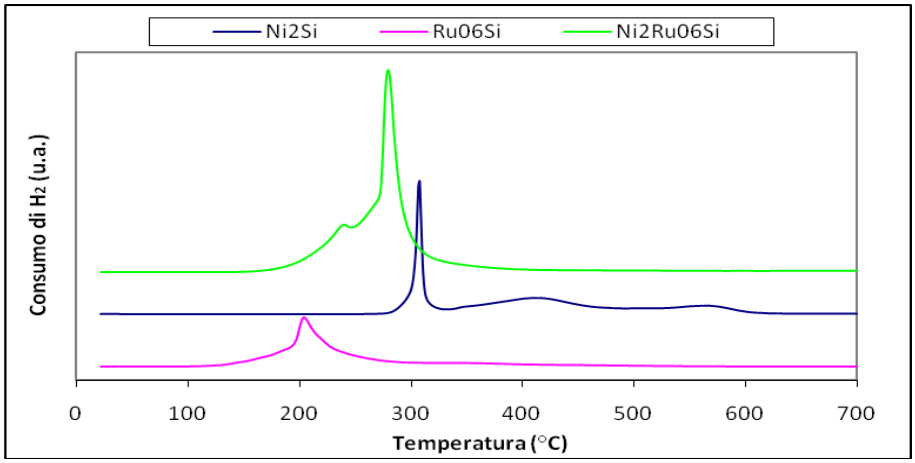

Figura 4.48 Profilo TPR di sistemi catalitici a base di Ni e Ru su SiO_2

4.3.2.3. Sistemi catalitici supportati su CeO_2

Nella Fig.4.49 viene riportato il profilo TPR per l'ossido di cerio. Dalla figura si può osservare che il profilo di riduzione presenta un picco largo con un massimo a circa 540°C ed una spalla a 370°C.

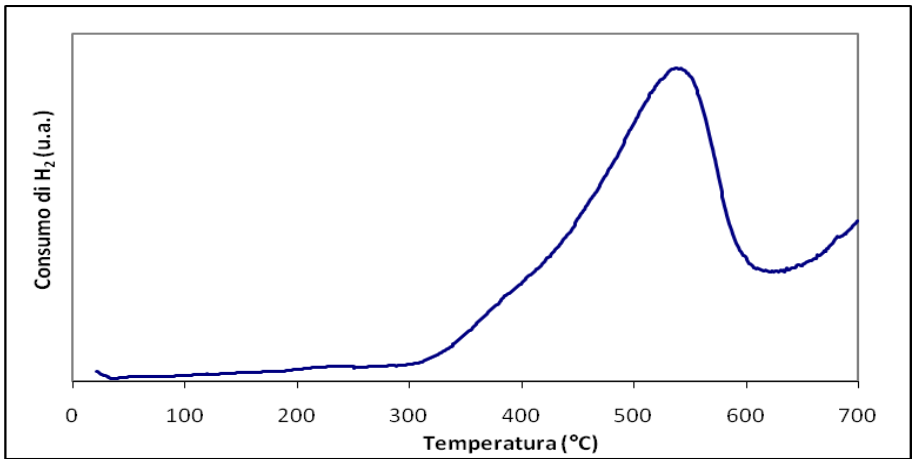

Figura 4.49 Profilo TPR Ceria

Il tracciato TPR relativo al catalizzatore Ru1Ce, in Fig.4.50, mostra una zona di riduzione a temperatura compresa tra 110°C e 200°C, in cui si rilevano due picchi, con

massimi rispettivamente a 150°C e 161°C. Il profilo del campione Co5Ce si presenta invece come un unico picco ad una temperatura di riduzione pari a 208°C. Nello stesso grafico è riportato il profilo del campione bimetallico Co5Ru1Ce. Questo mostrano un picco piuttosto allargato con massimo a 200°C.

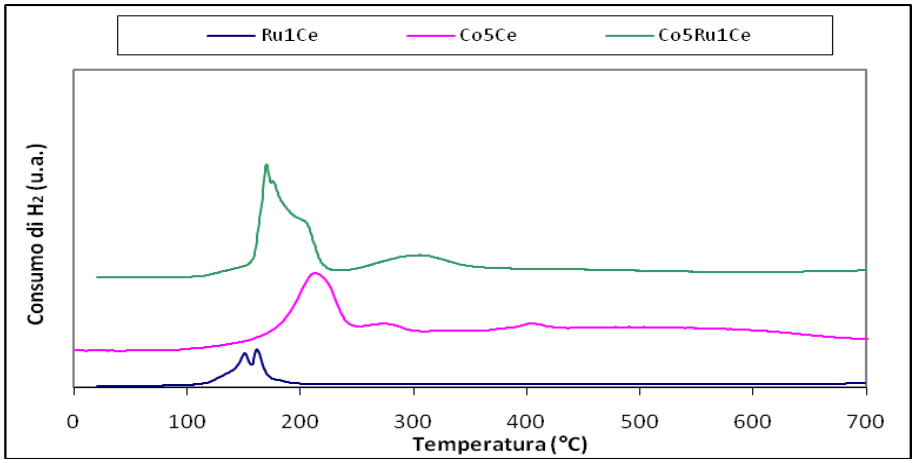

Figura 4.50 Profilo TPR di sistemi catalitici a base di Co e Ru CeO_2

In Fig.4.51 viene riportato il profilo TPR relativo al sistema catalitico Ni-Ru/CeO_2, nel range di temperatura 30°-700°C. Il profilo TPR per il campione Ru06Ce è del tutto simile a quello del campione Ru1Ce trattato precedentemente. Il campione monometallico di Ni (Ni2Ce) presenta un unico picco relativo al consumo di idrogeno centrato alla temperatura di 280°C. Temperature di riduzione intermedie a quelle dei due catalizzatori monometallici sono evidenti per il campione Ni2Ru06Ce. Quest'ultimo presenta infatti due picchi di riduzione con massimi rispettivamente a 190°C e 205°C. La presenza del Ru (componente più facilmente riducibile) nel catalizzatore bimetallico attiva l'H_2 e catalizza la riduzione a più bassa temperatura rispetto al campione contenente solo Ni.

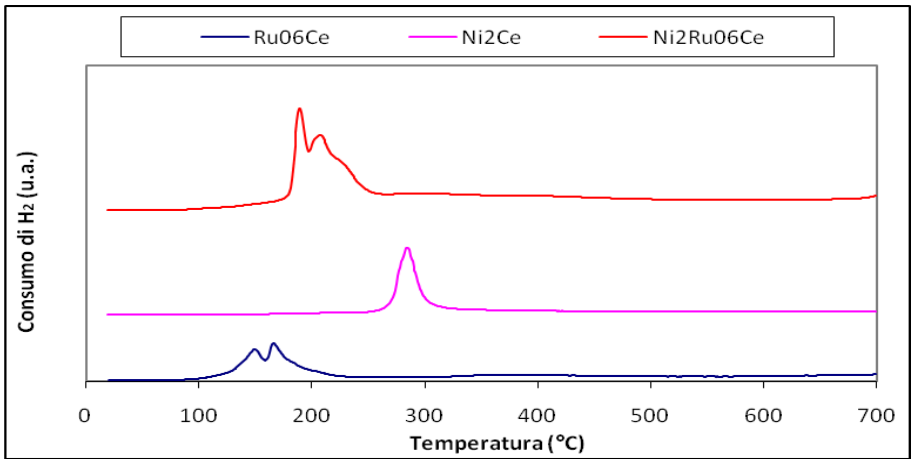

Figura 4.51 Profilo TPR di sistemi catalitici bimetallici a base di Ni-Ru/CeO_2

4.3.3. Chemisorbimento

La tabella 4.24 mostra i valori di dispersione, ottenuti mediante misure di chemisorbimento di H_2 e di CO, dei catalizzatori supportati su ceria.

Campione	**Adsorbato**	**H/Me**	**CO/Me**
Ni2Ce	CO	-	0,18
Ni2Ce	H_2	0,02	-
Ru06Ce	CO	-	1,62
Ru06Ce	H_2	♦N.D.	-
Ni2Ru06Ce	H_2	0,14	-
Ni2Ru04Ce	H_2	0,11	-
Ni2Ru02Ce	H_2	0,06	-
Co5Ce	CO	-	0,08
Co5Ce	H_2	♦N.D.	-
Ru1Ce	CO	-	1,77
Ru1Ce	H_2	♦N.D.	-

♦N.D. Non determinabile

Tabella 4.24 Misure di chemisorbimento

4.3.4. Misure di Area Superficiale

Nelle tabelle 4.25-4.28 vengono riassunti i valori di area superficiale dei catalizzatori supportati su allumina, silice e ceria, nonché dei supporti, determinati mediante la strumentazione descritta nella parte sperimentale.

Tabella 4.25 Area Superficiale sistemi catalitici supportati su Al_2O_3

Campione	**Area superficiale (m^2/g)**
Al_2O_3	210
Co5Al	176
Ru1Al	195
Co5Ru1Al	148

Tabella 4.26 Area Superficiale sistemi catalitici supportati su SiO_2

Campione	**Area superficiale (m^2/g)**
SiO_2	540
Co5Si	359
Ru1Si	520
Co5Ru1Si	323

Tabella 4.27 Area Superficiale sistemi catalitici a base di Co e Ru supportati su CeO_2

Campione	**Area superficiale (m^2/g)**
CeO_2	106
Co5Ce	92
Ru1Ce	105
Co5Ru1Ce	103

Tabella 4.28 Area Superficiale sistemi catalitici a base di Ni e Ru supportati su CeO_2

Campione	**Area superficiale (m^2/g)**
Ni2Ce	83
Ru06Ce	97
Ru04Ce	94
Ru02Ce	86
Ni2Ru06Ce	104
Ni2Ru04Ce	82
Ni2Ru02Ce	75

4.3.5. Discussione

Nel presente lavoro è stata studiata l'attività dei catalizzatori mono e bimetallici a base di Ni, Co e Ru supportati su Al_2O_3, SiO_2 e CeO_2 per la reazione di steam reforming dell'etanolo. In particolare è stata studiata l'influenza di diversi parametri, quali il tipo di metallo impiegato, la metodica di preparazione e il tipo di supporto utilizzato, sulle performance catalitiche del sistema verso la produzione di H_2 e syngas.

I test di attività effettuati hanno evidenziato proprietà catalitiche, in termini di conversione e selettività, fortemente dipendenti dal supporto utilizzato per la preparazione dei catalizzatori. Le prove di attività effettuate sul sistema catalitico Co-Ru/Al_2O_3 hanno mostrato per i sistemi monometallici contenenti Co e Ru un'elevata attività di trasformazione dell'alcol con esclusiva formazione di C_2H_4, come unico prodotto, e assenza di disattivazione. La produzione di solo etilene è stata osservata anche nelle prove condotte con sola allumina. Il sistema catalitico bimetallico, Co5Ru1Al, ha mostrato una forte riduzione dell'attività catalitica con il tempo di reazione legata alla iniziale formazione di C_2H_4. Infatti la selettività verso questo prodotto mostra elevati valori iniziali che successivamente diminuiscono con il tempo in reazione. La disattivazione del campione bimetallico, assente nei monometallici e nel supporto in cui vi era elevata formazione di C_2H_4, è attribuibile alla deidrogenazione degli oligomeri, formati per polimerizzazione del C_2H_4, che determinano la formazione di prodotti carboniosi provocando l'evidente disattivazione. Per quel che riguarda la produzione di H_2, legata alla formazione di CO_2, si hanno valori che aumentano solo al decrescere della quantità di C_2H_4 [109]. Questo comportamento suggerisce che l'attività catalitica possa essere determinata dalle proprietà acido-base del supporto. L'elevata acidità dell'Al_2O_3 potrebbe spiegare infatti l'elevata formazione del prodotto di disidratazione dell'alcol favorita appunto dalla catalisi acida [110]. Gli stessi siti acidi presenti nell'allumina determinano verosimilmente la polimerizzazione dell'etilene prodotto con conseguente formazione di coke responsabile della disattivazione dei catalizzatori. Una conferma di questa ipotesi può essere trovata nell'andamento dell'attività osservato per il catalizzatore bimetallico Co5Ru1Al, in cui è evidente la correlazione tra la formazione di etilene e la disattivazione del catalizzatore.

Su silice l'attività dei sistemi monometallici ha evidenziato valori di attività decrescenti per entrambi i campioni monometallici di Co e di Ni, mentre i catalizzatori a base di Ru mostrano andamenti costanti. È interessante osservare che per i campioni di Ru l'assenza di disattivazione probabilmente è riconducibile alla mancanza di C_2H_4 nei prodotti di reazione. Da notare inoltre che, per tutti i sistemi monometallici supportati su silice, i rapporti H_2/alc_{conv} si mantengono costanti a valori mediamente alti (3.5-4.2). Per i sistemi bimetallici si notano valori di conversione più elevati e costanti per il campione Ni2Ru06Si, mentre per il campione bimetallico Co5Ru1 si nota un'attività più bassa con evidente disattivazione. Da osservare che, anche in questo caso, per i campioni in cui si ha formazione di etilene (Co5Ru1Si) si è notata disattivazione anche in questo caso attribuibile alla formazione di coke a partire dall'etilene. La maggiore attività e la migliore stabilità riscontrata per il catalizzatori Ni2Ru06Si rispetto ai corrispondenti sistemi monometallici può essere razionalizzata suggerendo la formazione di aggregati bimetallici Ni-Ru. Ciò risulta verosimile considerando i profili

TPR i quali mostrano per il sistema contenente i due metalli un picco di riduzione a temperature intermedie rispetto a quelle dei monometallici. Confrontando i dati di attività catalitica ottenuti sui campioni a base di Co-Ru su vari supporti (Fig. 4.52) si può notare una maggiore attività dei sistemi supportati su ceria rispetto ai sistemi su SiO_2 e Al_2O_3.

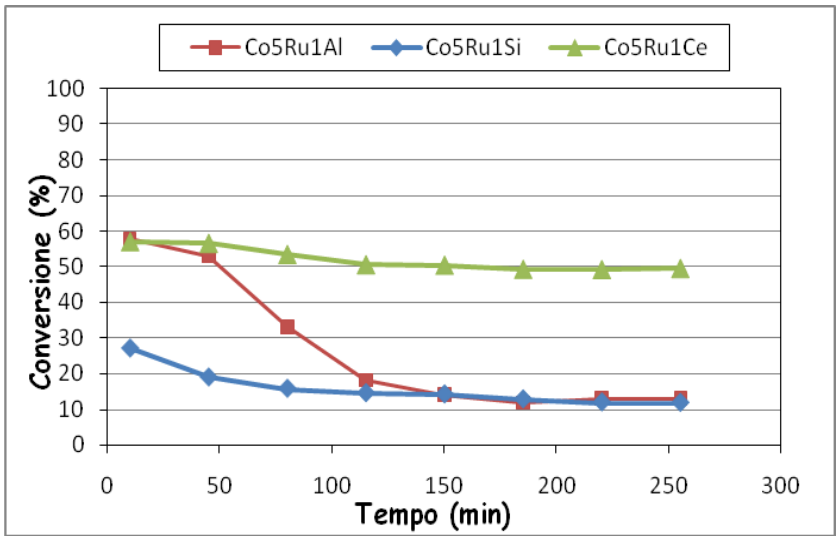

Figura 4.52 Confronto sistemi bimetallici di Co-Ru supportati su Al_2O_3, SiO_2 e CeO_2

Per quanto riguarda i sistemi catalitici a base di Ni-Ru (Fig. 4.53) preparati su SiO_2 e CeO_2 possiamo notare come non ci siano notevoli differenze, per quanto, il sistema supportato su ceria presenti una migliore attività all'inizio della reazione ed una disattivazione meno pronunciata verso la fine della prova di attività.

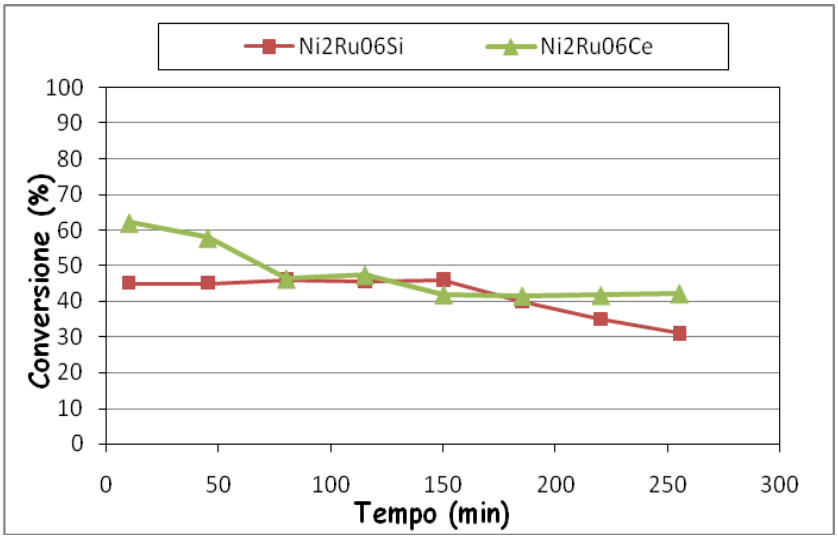

Figura 4.53 Confronto sistemi bimetallici di Ni-Ru supportati su SiO_2 e CeO_2

La migliore attività dei catalizzatori supportati su ceria, può essere spiegata ipotizzando una sinergia tra il metallo ed il supporto. È importante evidenziare come tra i sistemi bimetallici preparati su ceria, il sistema Co-Ru presenta attività catalitica leggermente

più alta rispetto al sistema Ni-Ru, inoltre il sistema Ni-Ru subisce una disattivazione, durante le prove di attività lievemente maggiore rispetto al sistema di Co-Ru. In Fig. 4.54 sono riportati i dati dei due sistemi in questione.

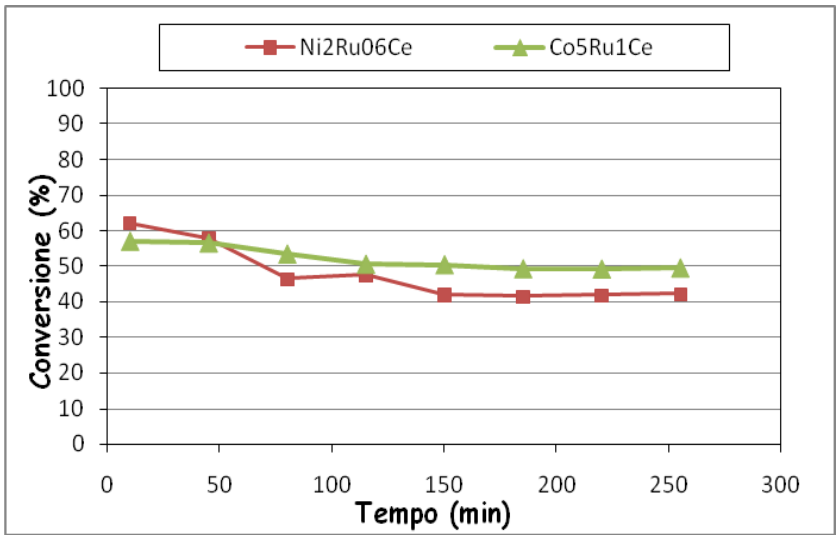

Figura 4.54 Confronto sistemi catalitici bimetallici supportati su CeO_2

Questa maggiore stabilità del catalizzatore a base di Ru, è presumibilmente dovuta alla sua capacità di produrre elevate quantità di CH_4, che, pur decomponendosi ad idrogeno e carbone, non si accumula sulla superficie e non provoca disattivazione dei catalizzatori. In questo senso le più basse performance catalitiche dei catalizzatori monometallici (Ni2Ce e Co5Ce) possono essere correlate alla elevata tendenza di questi di formare carbone intermedio in una forma poco reattiva, che si deposita sui centri attivi. Per questa reazione, infatti, il carbone è un intermedio importante, come è evidenziato dal meccanismo del processo in quelli che sono i suoi passaggi elementari:

$$\mathbf{C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2}$$
$$\mathbf{CH_4 \rightarrow C + 2\ H_2}$$
$$\mathbf{H_2O \rightarrow H_2 + O_{ads}}$$
$$\mathbf{C + O_{ads} \rightarrow CO}$$

Nel caso dei catalizzatori supportati su ceria i processi sopra considerati vengono promossi dallo stesso supporto in cui l'ossigeno superficiale, grazie alla sua elevata mobilità, partecipa alla reazione che porta alla gassificazione del carbone intermedio ed alla decomposizione dell'acqua:

$$\mathbf{CeO_2 + x\ C \rightarrow x\ CO + CeO_{2-x}}$$
$$\mathbf{CeO_{2-x} + x\ H_2O \rightarrow x\ H_2 + CeO_2}$$

Pertanto, la reazione complessiva risulta essere:

$$\mathbf{C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2\ CO + 4\ H_2}$$

Accanto a questa reazione principale hanno luogo anche altre reazioni che possono modificare selettività e distribuzioni dei prodotti, quali l'idrogenazione del CO:

$$\mathbf{(CO + H_2 \rightarrow CH_4)}$$

e la reazione di WGS:

$$(CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2).$$

Da quanto detto risulta evidente che l'attività e la stabilità dei vari catalizzatori è dipendente dalla quantità e, soprattutto, dalla qualità del carbone prodotto durante la reazione di steam reforming. Dati di tipo TPO relativi al campione Ni2Ce (Fig. 4.55), eseguiti dopo 120 minuti di attività, mostrano la presenza di tre picchi (segnali corrispondenti a m/z 44 della CO_2). Di questi, i due a più bassa temperatura (130°C e 310°C) sono dovuti alla combustione di una minore quantità di carbone e possono essere attribuiti ad una forma di carbone intermedia ″reattiva″. Il picco a più elevata intensità, rilevato a più alta temperatura (600°C), è attribuibile invece alla combustione di un tipo di carbone ″inattivo″ che, depositandosi sui siti attivi, ne riduce le capacità catalitiche. Nella stessa figura è riportato il profilo TPO, sempre effettuato dopo 120 min di reazione, per il campione Ru06Ce. In questo sono presenti soltanto picchi di bassa intensità a basse temperature (130°C e 240°C) attribuibili a specie carboniose intermedie che non provocano alcuna disattivazione.

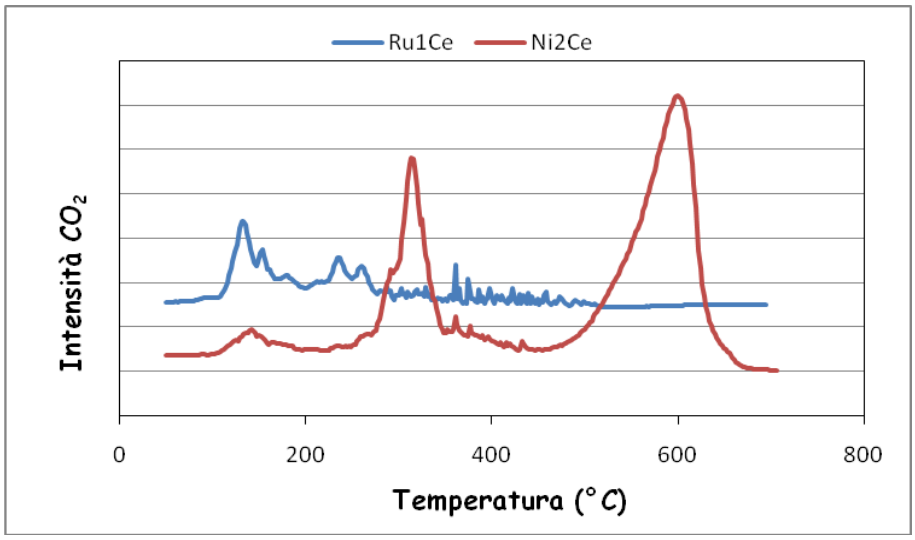

Figura 4.55 Profili TPO relativi ai campioni Ru1Ce e Ni2Ce

In questa logica, è possibile correlare la più elevata stabilità e attività dei catalizzatori monometallici di Ru con l'assenza di carbone inattivo sulla superficie. Ciò conferma che l'elevata disattivazione dei campioni di Ni è presumibilmente dovuta all'elevata tendenza di questo a formare un carbone intermedio in una forma poco reattiva che si deposita sui siti. I diversi autori attribuiscono le diversità di comportamento dei metalli, presi in esame singolarmente, alla diversa capacità di ″solubilizzare″ il carbone ottenuto come intermedio nella reazione di reforming. La più bassa attività dei catalizzatori monometallici di Ni è stata, quindi, attribuita alla loro maggiore tendenza, rispetto al Ru, a formare carburi interstiziali che segregano gli atomi di metallo riducendone la capacità catalitica. Le più alte attività e stabilità dei catalizzatori a base di Ru, con diverso contenuto di metallo può essere spiegato con la loro maggiore dispersione, nell'ipotesi che la formazione di specie carboniose ″inattive″ sia favorita dalla presenza di aggregati metallici di grosse dimensioni. In questa ipotesi, i catalizzatori che

presentano dimensioni delle particelle metalliche superficiali inferiori, o nei quali, in qualche modo, sia stata ridotta la presenza di elevate quantità di atomi adiacenti, ad esempio mediante una parziale passivazione con composti solforati, risultano i meno sensibili alla disattivazione. Le migliori proprietà catalitiche del sistema bimetallico Co-Ru sono da attribuire alla probabile formazione di particelle bimetalliche, come suggeriscono i dati di caratterizzazione TPR. Infatti i profili TPR mostrano, per i catalizzatori bimetallici, temperature di riduzione intermedie rispetto ai monometallici presi singolarmente. Probabilmente la presenza del Ru (componente più facilmente riducibile) nel catalizzatore bimetallico attiva l'H_2 e catalizza la riduzione a più bassa temperatura rispetto al campione contenente solo Ni. È noto, dalla letteratura come il metodo di preparazione e l'area superficiale influenzano fortemente le performance di un catalizzatore. La più elevata attività dei catalizzatori bimetallici Ni-Ru/CeO_2 rispetto ai catalizzatori monometallici di Ni e di Ru è stata razionalizzata con i dati relativi a prove eseguite su campioni contenenti diverse percentuali di Ru. In Fig. 4.56 sono riportati i valori di conversione del catalizzatore monometallico Ni2Ce e quelli bimetallici a diverso contenuto di Ru. La figura mostra valori di conversione decrescenti con il tempo di reazione sia per il campione monometallico che per i bimetallici però, mentre i catalizzatori a basso contenuto di Ru (Ni2Ru02Ce, Ni2Ru04Ce) mostrano una notevole disattivazione iniziale che diminuisce di intensità ma continua durante tutta la durata della prova, quello ad alto contenuto di Ru (Ni2Ru06Ce) presenta in linea generale lo stesso comportamento nei primi 115 min per poi stabilizzarsi.

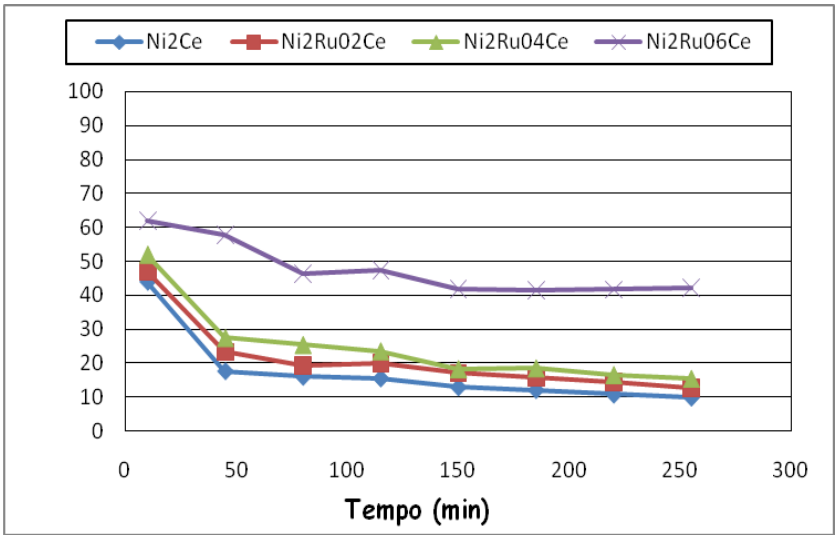

Figura 4.56 Confronto sistemi bimetallici a base di Ni e Ru supportati su CeO_2

La spiegazione delle migliori proprietà catalitiche dei campioni bimetallici è da attribuire alla contemporanea presenza di Ni e Ru ed alla verosimile formazione di particelle bimetalliche Ni-Ru. Dal grafico in Fig. 4.57, nel quale si riportano i valori di attività dopo 115 min di reazione, infatti, si può osservare che piccole aggiunte di Ru al catalizzatore di solo Ni modificano le proprietà catalitiche con un evidente aumento dell'attività.

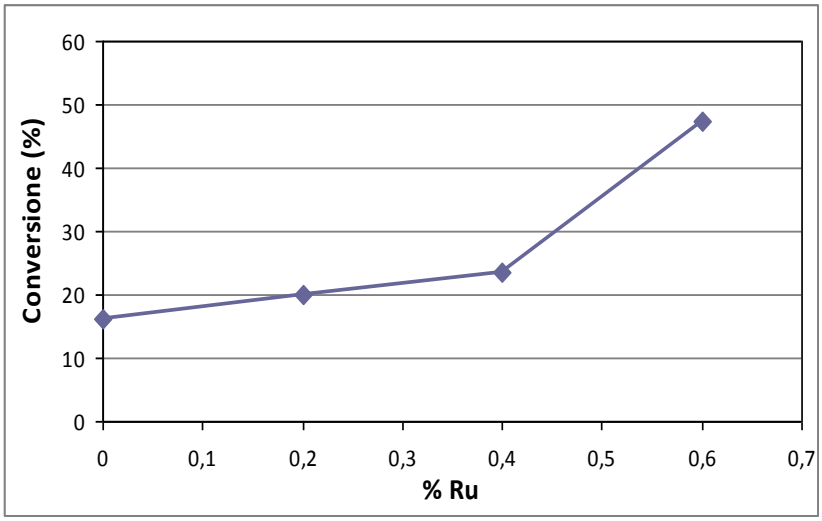

Figura 4.57 Confronto dei dati di attività catalitica a 115°C supportati su CeO_2 a diverse wt% di Ru

Per interpretare questo comportamento posso venire in aiuto i dati di chemisorbimento con idrogeno che ci danno informazioni sulla dispersione del Ni al variare delle percentuali di Ru (Fig. 4.58).

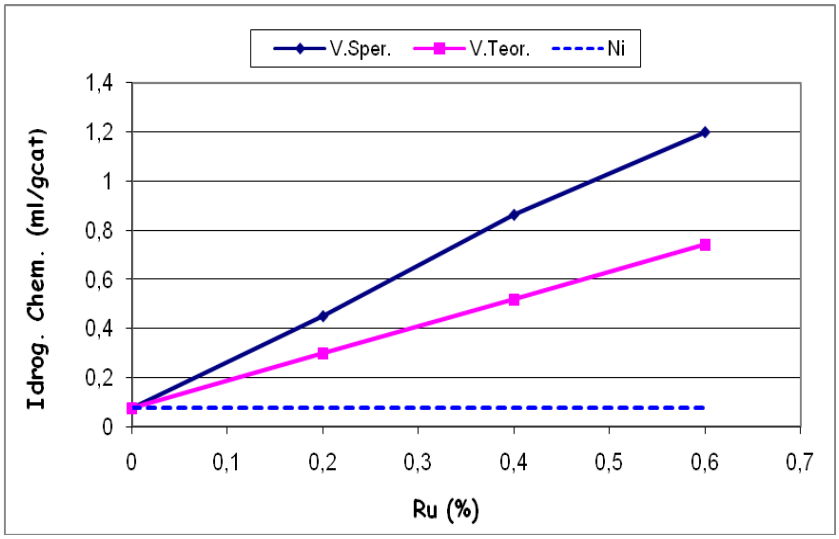

Figura 4.58 Volumi di H_2 chemisorbiti su catalizzatori di Ni-Ru/CeO_2

Nella figura sono stati confrontati i valori di chemisorbimento ottenuti sperimentalmente analizzando i sistemi catalitici di Ni-Ru a diverso contenuto di Ru, con i valori teorici assumendo che il Ru abbia massima dispersione, che sia in grado di chemisorbire H_2 e che al variare del contenuto di Ru non vari la dispersione del Ni. Nel grafico vengono riportati inoltre (linea tratteggiata) i volumi di H_2 chemisorbito da un ipotetico sistema di solo Ni, nel quale non varia la dispersione del Ni. Da questo grafico possiamo notare che i volumi di H_2 misurati sperimentalmente sono notevolmente maggiori di quelli ottenuti teoricamente, suggerendo che la maggiore quantità di H_2 chemisorbito è dovuta ad una più alta dispersione del Ni. E' possibile ipotizzare che il Ru formi particelle di piccole dimensioni

bimetallici è proprio la presenza del Ru a favorire la formazione di particelle bimetalliche con più elevate dispersioni di Ni. Da quanto detto, la maggiore attività e stabilità riscontrata nei catalizzatori bimetallici, rispetto a quelli di solo Ru e di solo Ni, è attribuibile ad una maggiore presenza di siti attivi, che, come spiegato precedentemente, determinano la formazione di una forma di carbone intermedia più reattiva determinando un minore accumulo di coke sui siti attivi.

5. BIBLIOGRAFIA

[1] J. Rifkin, Economia all'idrogeno Mondadori (2002)
[2] W. Dönitz, Int. J. Hydrogen Energy 23 (1998) 611-615
[3] R. A. Lemons, J. Power Sources 29 (1990) 251
[4] L. Forni, F.P. Vatti, E. Ortoleva, Microporous Mater. 3(1995)367
[5] S. Narayanan, A. Sultana, Q. Thinh Le, A. Auroux, Appl. Catal. A 168(1998)373
[6] G. Busca in Materials desing for catalytic application, Ed. G. Bellussi, (1996) 234.
[7] C. Morterra, G. Magnacca, Catal. Today 27 (1996) 497
[8] J. Weitkamp, Solid State Ionics 131 (2000) 175.
[9] J.A. Lercher, C. Grundiling, G. Eder-Mirth, Catal. Today 27 (1996) 353.
[10] M. Trombetta, G. Busca, L. Storaro, M. Lenarda, M. Casagrande, A. Zambon, Phis. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 3529
[11] A. Manasilp, E. Gulari, Appl. Catal. B 37 (2002) 17-25
[12] M. Brown, A. Green, US Patent 3,088,919
[13] J.W. Park, J.H. Jeong, W.L. Yoon, C.S. Kim, D.K. Lee, Y.K. Park, Y.W. Rhee, Intern. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 209-220
[14] Se H. Oh and R.M. Sinkevic, J.Catal. 142 (1993) 245-262
[15] M.L. Brown, A.W. Green, G. Cohn, H.C. Andersen, Ind. Eng. Chem. (1960); 52(10) 841-844
[16] J.G.E. Cohn, US Patent 3,216,783 (1965)
[17] J.C. Bonacci, T.G. Otchy, T. Ackerman, US Patent 4, 238, 468, (1980)
[18] C. Plog, W. Maunz, T. Strengel, R. Andorf, Eur. Patent 0, 650, 922, A1 (1995)
[19] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, J. Catal. 171 (1997) 93-105
[20] M. Watanabe, H. Uchida, H. Igarashi, M. Suzuki, Chem. Lett. (1995) 21-2
[21] H. Igarashi, H. Ushida, M. Suzuki, Y. Sasaki, M. Watanabe, Appl. Catal. A 159 (1997) 159-169
[22] R.M. Torres Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, J. Catal. 168 (1997) 125-127
[23] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, J. Catal. 182 (1999) 430
[24] S.Scirè, C. Crisafulli, S. Minicò, G.G. Condorelli, A. Di Mauro, J. Mol. Catal. A: Chem. 284 (2008) 24-32
[25] M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. Genet, B. Delmon, J. Catal. 144 (1993) 175
[26] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch.Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, Catal. Today 75 (2002) 157
[27] Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R.M. Torres Sanchez, Catal. Today 29 (1996) 443
[28] R.M. Torres Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, J. Catal. 168 (1997) 125
[29] M.M. Schubert, A. Venugopal, J.J. Kahlich, V. Plazak, R.J. Behm, J. Catal. 222 (2004) 32
[30] G.K. Bethke, H.H. Kung, Appl. Catal. A 194 (2000) 43

[31] C.K. Costello, H.Y. Yang, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.C. Kung, H.H. Kung, Appl. Catal. A 243 (2003) 15
[32] B. Schumacher, Y. Denkwitz, V. Plzak, M. Kinne, R.J. Behm, J. Catal. 224 (2004) 449-462
[33] M. Schubert, V. Plzak, J. Garche, R.J. Behm, Catal.Lett. 76 (2001) 143
[34] M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, Appl. Catal. B 52 (2004) 259-462
[35] O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, Appl. Catal. A 263 (2004) 11-18
[36] J. De Jesus, Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Annual AIChE Mtg. Paper #513b, San Francisco, CA, 16-21 November 2003
[37] J. De Jesus, M.S. Thesis, Department of Chemical and Biological Engineering, Tufts University, 2004
[38] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis, Appl. Catal. B 56 (2005) 87-93.
[39] A, Weber, M.S. Thesis, Department of Chemical and Biological Engineering, Tufts University, 2004
[40] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Catal. 153 (1995) 304-332
[41] D.H. Kim, J.E. Cha, 9th APCChE Congress, 2002 pag.619
[42] P. Ratnasamy, D. Srinivas, .C.V.V. Satyanarayana, P. Manikandan, R.S.S. Kumaran, M. Schin, V.N. Shetti, J. Catal. 221 (2004) 455-465
[43] J.B. Wang, W.H. Shih, T.J. Huang, Appl. Catal. A 203 (2000) 191
[44] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, Appl. Catal. B 40 (2003) 43-49
[45] S. Kandoi, A.A. Gokhale, L.C. Grabow, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, Catal. Lett. 93 (2004) 93-100.
[46] F. Marino, C. Descorme, D. Duprez, Appl. Catal. B: Environ. 58 (2008) 175–183
[47] X.E. Verykios, F.P. Stein, R.W. Coughlin, Catal. Rev. Sci. Eng. 22 (1980) 197–234
[48] W.M.H. Sachtler, C. Backx, R.A. van Santen, Catal. Rev. Sci. Eng. 23 (1981) 127–149
[49] D.A. Bulushev, A. Paukshtis, Y.N. Nogin, S. Bal'zhinemaev, Appl. Catal. A: Gen. 123 (1995) 301–322
[50] P. Harriott, J. Catal. 21 (1971) 56–65
[51] M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 43–51
[52] J. Hermia, S. Vigneron, Catal. Today 17 (1993) 349–358
[53] A. O'Malley, B.K. Hodnett, Catal. Today 54 (1999) 31–38
[54] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, Catal. Today 93 (2004) 191–198
[55] A. Trovarelli, G. Dolcetti, C. De Leitenburg, J. Kaspar, P. Finetti, A. Santoni, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 1311–1319.
[56] L.J. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Catal. 179 (1998) 203–221
[57] G. Fierro, M.L. Jacono, M. Inversi, P. Porta, R. Lavecchia, F. Cioci, J. Catal. 148 (1994) 709–721
[58] S. Narayanan, A. Sultana, Q. Thinh Le, A. Auroux, Appl. Catal. A 168 (1998) 373
[59] J.A. Lecher, C. Grundiling, G. Eder-Mirth, Catal. Today 27 (1996) 353

[60] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, A. Andreeva, Appl. Catal. A:General 298 (2006) 127-143
[61] L.J. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, Appl. Catal. A:General 171 (1998) 13-29
[62] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Chem. Eng. J. 64 (1996) 283-294
[63] X. Jiang, G. Lu, R. Zhou, J. Mao, Y. Chen, X. Zheng, Appl. Surf. Sci. 173 (2001) 208-220
[64] J.B. Wang, S.-C. Lin, T.-J. Huang, Appl. Catal. A:General 232 (2002) 107-120
[65] S. Zhang, W. Huang, X. Qiu, B. Li, X. Zheng, S.Wu, Catal. Lett. 80 (2002) 41-46
[66] M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, X.-X. Yuan, X.-M. Zheng, Appl. Catal. A:General 162 (1997) 121-131
[67] D. Andreeva, P. Petrova, J.W. Sobczak, L. Ilieva, M. Abrashev, Appl. Catal. B: Environ. 67 (2006) 237-245
[68] M. Schubert, V. Plzak, J. Garche and R.J. Behm, Catal. Lett. 76 (2001) 143-150
[69] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, Catal. Lett. 77 (2001) 87-95
[70] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, S. Galvagno, Catal. Commun. 2 (2001) 229-232
[71] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, Appl. Catal. B: Environ. 28 (2000) 245-251
[72] G.C. Bond, D.T. Thompson, Catal. Rev. Sci. Eng. 41 (1999) 319-388
[73] H.C. Yao, Y.F. Yao, J. Catal. 86 (1984) 254-265
[74] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Appl. Catal. B:Environ. 27 (2000) 179-191
[75] G. Neri, A.M. Visco, S. Galvagno, A. Donato, M. Panzalorto, Thermochim. Acta, 329 (1999) 39-46
[76] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements (2nd ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997
[77] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, S.J. Pataskar, Appl. Catal. A:General 227 (2002) 29-41
[78] P. Mars, D.W. van Krevelen, Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl. 3 (1954) 41-59
[79] C. Doornkamp, V. Ponec, J. Mol. Catal. A:Chemical 162 (2000) 19-32
[80] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, A.M. Visco, S. Galvagno, Catal. Lett. 47 (1997) 273-276
[81] F. Schuth and K. Unger, in Preparation of Solid Catalysts, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp editors, Wiley, Weinheim, 1999, pp. 65-66
[82] J. Park, J. Joo, G.S. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 4630-4660
[83] S. Scirè, C. Crisafulli, S. Giuffrida, C. Mazza, P.M. Riccobene, A. Pistone, G. Ventimiglia, C. Bongiorno, C. Spinella, Appl. Catal. A:General, 367 (2009) 138-145
[84] A.A. Davydov, Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides Wiley, New York
[85] H. Maeda, Y. Kinoshita, K.R. Reddy, K. Muto, S. Komai, N. Katada, M. Niwa Appl.Catal. A: General, 163 (1997) 59-69
[86] K. Muto, N. Katada, M. Niwa, Appl. Catal. A: General, 134 (1996) 203

[87] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez Appl. Catal. B: Environmental, 58 (2005) 175–183
[88] Y.Choi, H.G.Stenger, J.Power Sources 124 (2003) 432-439
[89] W-H.Chen, T-C. Hsieh, T.L.Jiang, E.Conversion and Management 49 (2008) 2801-2808
[90] Satterfield, C. N. Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill: New York, 1980
[91] T.Shishido, M.Yamamoto, D.Li, Y.Tian, H.Morioka, M.Honda, T.Sano, K.Takehira, App.Catal.A 303 (2006) 62-71
[92] A. Peled, Lasers Eng. 6 (1997) 41–79
[93] G.E. Buono-Core, K. Iwai, Y.L. Chow, T. Koyanagi, A. Kaji, H. Hayami, Can. J. Chem. 57 (1979) 8
[94] F.D. Lewis, A.M. Miller, G.D. Salvi, Inorg. Chem. 34 (1995) 3173
[95] H. Nakanishi, H. Morita, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50 (1977) 2255
[96] S. Giuffrida, G.G. Condorelli, L.L. Costanzo, I.L. Fragala`, G. Ventimiglia, G. Vecchio, Chem. Mater. 16 (7) (2004) 1260
[97] J. Park, J. Joo, G.S. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 4630-4660
[98] M.B. Kasture, P. Patel, A.A. Prabhune, C.V. Ramana, A.A. Kulkarni, B.L.V. Prasad, J. Chem. Sci. 120 (2008) 515-52
[99] T.Utaka, K.Sekizawa, K.Eguchi Appl. Catal. A: General 194 –195 (2000) 21–26
[100] H.Iida, A.Igarashi, Appl Catal. A: General 289 (2006) 152-160
[101] M-Y. Kim, Y.S. You, H-S. Han, Catal. Lett. 120 (2008) 40-47
[102] S.J. Tauster, Acc. Chem. Res. 20 (1987) 389-394
[103] C. Crisafulli, S. Scirè, S. Giuffrida, G. Ventimiglia, R. Lo Nigro, Appl. Catal. A: Gen. 306 (2006) 51–57
[104] S. Salasc, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, N. Mouaddib-Moral, J. Catal. 189 (2000) 401–409
[105] T.F. Garetto, C.R. Apesteguia, Catal. Today 62 (2000) 189–199
[106] M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 43–51
[107] E.M. Cordi, P.J. O'Neill, J.L. Falconer, Appl. Catal. B: Environ. 14 (1997) 23–36
[108] C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire, J. Catal. 141 (1993) 1–8
[109] S. Cavallaro Energy & Fuels 2000, 14, 1195-1199
[110] Meng Ni, Dennis Y.C. Leung, Michael K.H. Leung, Intern. Jour. of Hydr. Ener. 32 (2007) 3238 – 3247