

**ENEA**

Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



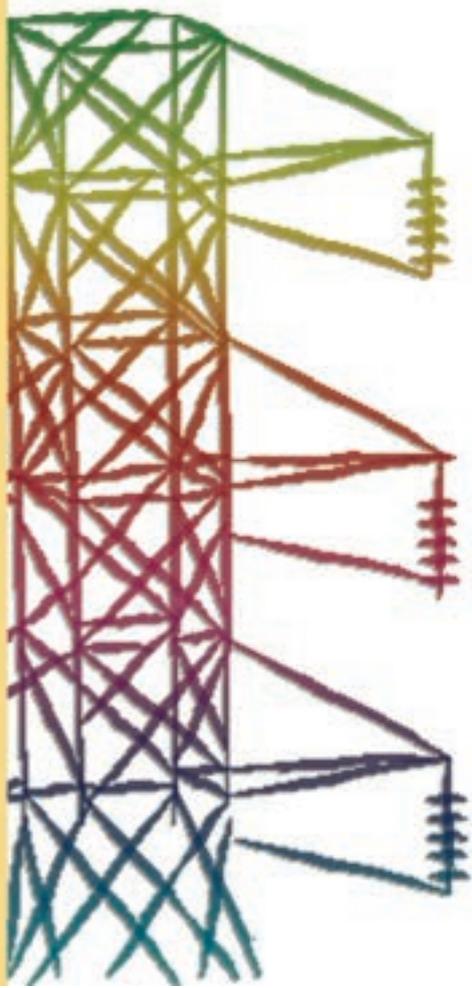
*Ministero dello Sviluppo Economico*

**RICERCA SISTEMA ELETTRICO**

---

## **Sviluppo e ottimizzazione dei sistemi di fuel processing**

**P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, V. Santarpia**



**Report RSE/2009/178**



Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA SISTEMA ELETTRICO

# Sviluppo e ottimizzazione dei sistemi di fuel processing

*P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, V. Santarpia*



## SVILUPPO E OTTIMIZZAZIONE DEI SISTEMI DI FUEL PROCESSING

P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, V. Santarpia (Dipartimento di Ingegneria chimica e climentare dell'Università di Salerno)

Maggio 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

Le attività di studio e ricerca descritte in questo documento sono state coordinate da Marco Brocco

**INDICE**

<b><u>INDICE DELLE FIGURE</u></b>	<b><u>3</u></b>	
<b><u>INDICE DELLE TABELLE</u></b>	<b><u>4</u></b>	
<b><u>1</u></b>	<b><u>INTRODUZIONE</u></b>	<b><u>5</u></b>
<b><u>2</u></b>	<b><u>STATO DELL'ARTE</u></b>	<b><u>10</u></b>
<b><u>3</u></b>	<b><u>CATALIZZATORI IN POLVERE</u></b>	<b><u>15</u></b>
3.1	PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI	15
3.2	CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	16
3.3	RISULTATI	18
3.3.1	<i>DIFFRATTOMETRIA DI RAGGI X</i>	18
3.3.2	<i>SPETTROSCOPIA RAMAN</i>	23
3.3.3	<i>PROPRIETÀ POROSIMETRICO-TESSITURALI</i>	26
3.3.4	<i>RIDUZIONI IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA CON H<sub>2</sub>-METODO GRAVIMETRICO</i>	29
<b><u>4</u></b>	<b><u>CATALIZZATORI STRUTTURATI</u></b>	<b><u>34</u></b>
4.1	PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	34
4.2	PROVE DI ATTIVITÀ CATALITICA	36
4.3	RISULTATI	39
<b><u>5</u></b>	<b><u>CONCLUSIONI</u></b>	<b><u>42</u></b>
<b><u>6</u></b>	<b><u>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</u></b>	<b><u>44</u></b>

**INDICE DELLE FIGURE**

Figura 1. Spettri di diffrazione di raggi X dei catalizzatori preparati a partire da CeO <sub>2</sub> puro.....	18
Figura 2. Ingrandimento tra 27° e 30° 2 theta degli spettri di diffrazione dei catalizzatori preparati a partire da CeO <sub>2</sub> puro .....	19
Figura 3. Spettri di diffrazione di raggi X dei supporti a base di CeO <sub>2</sub> dopato.....	21
Figura 4. Ingrandimento tra 27° e 30° 2 theta degli spettri di diffrazione dei supporti a base di CeO <sub>2</sub> dopato .....	21
Figura 5. Spettri di diffrazione di raggi X dei catalizzatori preparati a partire da CeO <sub>2</sub> dopato .....	22
Figura 6. Spettro Raman dell'ossido di cerio puro .....	24
Figura 7. Spettri Raman dei supporti a base di CeO <sub>2</sub> dopato .....	24
Figura 8. Spettri Raman dei catalizzatori bimetallici Pt-Ni.....	25
Figura 9. Distribuzioni porosimetriche per il supporto CeO <sub>2</sub> puro e per i catalizzatori preparati a partire da esso.....	28
Figura 10. Riduzioni in programmata di temperatura con H <sub>2</sub> dei catalizzatori preparati .....	29
Figura 11. Riduzioni in programmata di temperatura con H <sub>2</sub> dei catalizzatori preparati a partire da CeO <sub>2</sub> dopato.....	32
Figura 12. Impianto di reazione per le prove di attività catalitica .....	36
Figura 13. Reattore autotermico.....	37
Figura 14. Schiuma di carburo di silicio .....	37
Figura 15. Candele per l'accensione della miscela metano aria .....	38
Figura 16. Scambiatori di calore per il preriscaldamento dell'aria (a) e dell'acqua (b).....	38
Figura 17. Risultati dei test ad ultrasuoni condotti sui campioni strutturati di catalizzatore.....	40
Figura 18. Risultati delle prove di attività catalitica con catalizzatori strutturati in forma di monolite – Profili di temperatura lungo il letto catalitico (a), concentrazione di H <sub>2</sub> e conversione di CH <sub>4</sub> all'uscita del reattore (H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> =0.49, GHSV=12300 h <sup>-1</sup> ).....	41

## **INDICE DELLE TABELLE**

Tabella 1. Lista dei catalizzatori in polvere preparati .....	16
Tabella 2. Dimensione dei cristalliti di CeO <sub>2</sub> e NiO per i catalizzatori preparati a partire da CeO <sub>2</sub> puro .....	20
Tabella 3. Dimensioni dei cristalliti di CeO <sub>2</sub> per i supporti a base di CeO <sub>2</sub> dopato .....	22
Tabella 4. Dimensione dei cristalliti di CeO <sub>2</sub> e NiO per i catalizzatori preparati a partire da CeO <sub>2</sub> dopato.....	23
Tabella 5. Proprietà porosimetrico-tessiturali dei supporti impiegati e dei catalizzatori preparati.....	26

## 1 Introduzione

I processi legati alla produzione di idrogeno possono essere distinti da un punto di vista termodinamico in due differenti tipi. Il primo processo è endotermico ed è rappresentato dalla reazione di steam reforming nella quale un idrocarburo reagisce con vapor d'acqua secondo la seguente reazione (1):



Generalmente il processo è accompagnato dalla reazione debolmente esotermica di water gas shift (2) in cui il monossido di carbonio prodotto reagisce con il vapor d'acqua con produzione di anidride carbonica e idrogeno:



Il processo di steam reforming è da molti decenni impiegato industrialmente per la produzione di idrogeno, sia come gas puro che come reagente per la sintesi di ammoniaca o metanolo [1,2,3].

Globalmente il processo è endotermico, favorito da elevate temperature. Inoltre, affinché la reazione possa avvenire è necessaria una fonte esterna di calore che è generalmente rappresentata dalla combustione di una parte dell'alimentazione.

Nel complesso i reattori di steam reforming sono caratterizzati da elevati volumi. La reazione procede ad elevati rapporti di alimentazione  $H_2O/C$ , generalmente compresi tra 2 e 3. La scelta di questo valore è motivata sia dalla termodinamica della reazione, che prevede un aumento della conversione dell'idrocarburo all'aumentare del suddetto rapporto, sia dalla necessità di gassificare eventuali depositi carboniosi che tendono a disattivare i catalizzatori a base di Ni, tipicamente adoperati in questo processo. La formazione di depositi carboniosi può avvenire attraverso la reazione di Boudouard (3) con formazione di "whiskers" di carbonio[2,4]:



D'altro canto, la formazione di coke può anche essere legata alla decomposizione diretta del metano (4):



La tendenza al verificarsi di tale fenomeno è funzione delle cinetiche di reazione, delle condizioni di processo e del progetto del reformer [5,2].

Gli idrocarburi pesanti hanno una maggiore tendenza alla formazione di coke e, pertanto, allo scopo di limitare tale fenomeno si può inserire prima del reattore di steam reforming un pre-reformer [6], nel quale gli idrocarburi vengano completamente convertiti in  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . Il processo, tipicamente condotto a basse temperature ( $350\text{-}550^\circ\text{C}$ ), non è caratterizzato dalla formazione di depositi carboniosi; inoltre, l'alimentazione già calda dei gas consente di ridurre le dimensioni del reformer principale.

Il processo di steam reforming viene generalmente condotto in presenza di catalizzatori a base di Ni. Il cobalto ed i metalli nobili, pur essendo attivi nei confronti di questa reazione, sono tuttavia eccessivamente costosi. I metalli nobili presentano, però, il vantaggio di limitare maggiormente la velocità di formazione del deposito carbonioso rispetto ai catalizzatori a base di Ni [7], e questo fenomeno sembra essere legato alla difficoltà da parte dei metalli nobili di solubilizzare il deposito carbonioso nel bulk [8].

Il secondo processo tipicamente adoperato per la produzione di gas di sintesi è basato sulla reazione esotermica di ossidazione parziale in cui un idrocarburo reagisce direttamente con l'aria o con l'ossigeno puro in un determinato rapporto di alimentazione. Il processo di ossidazione parziale, che ha luogo in accordo alla reazione (5):



viene condotto ad rapporto di alimentazione  $O_2/C$  inferiore rispetto a quello stechiometrico di combustione totale. Il vantaggio legato alla riduzione del consumo energetico, data l'esotermicità della reazione, viene però in parte bilanciato dalla resa in idrogeno inferiore rispetto al processo di steam reforming a parità di tipologia e moli di combustibile alimentato.

La reazione può procedere in presenza od assenza di un catalizzatore. Nel processo non catalitico è richiesta una temperatura compresa tra 1200 e 1500°C per ottenere una conversione completa di metano [9]. Il vantaggio che si ottiene nel processo non catalitico è che non è necessario un pretrattamento del combustibile per rimuovere composti solforati che possono avvelenare i catalizzatori. D'altro canto l'utilizzo di un catalizzatore permette di abbassare la temperatura di esercizio con minori stress termici per il materiale con cui è costruito il reattore. La reazione catalitica viene generalmente condotta a bassi tempi di contatto (dell'ordine dei millisecondi) [10,11,12,13,14,15] e vengono tipicamente adoperati catalizzatori a base di Ni e metalli nobili come Rh, Pt e Pd. La combinazione dei processi su menzionati rappresenta il processo di reforming autotermico in cui si ha la contemporanea alimentazione di idrocarburo, aria e vapor d'acqua.

La reazione generalizzata è la seguente (6):



Il vantaggio connesso a questo processo è che il calore necessario al sostentamento della reazione di steam reforming viene prodotto in situ per mezzo dell'ossidazione di una parte del combustibile alimentato.

Tipicamente un reattore autotermico opera a circa 900-1100°C nella zona catalitica con un rapporto di alimentazione  $O_2/C$  che varia tra 0.55 e 0.6. I parametri fondamentali per questa reazione sono i rapporti di alimentazione  $O_2/C$  e  $H_2O/C$ , che determinano la distribuzione dei prodotti all'uscita del reattore [16].

Nell'ottica di realizzare un insieme di tecnologie e processi innovativi da impiegare per la messa a punto di sistemi cogenerativi con celle a combustibile, la scelta della tecnologia di reforming è funzione della tipologia di cella a combustibile selezionata, dell'ingombro totale del sistema, della strategia di gestione del calore. Da questo punto di vista le peculiarità presentate dal reforming autotermico rendono questa reazione idonea per applicazioni di piccola e media scala perché riduce l'ingombro del sistema di reazione, elimina i problemi legati al trasferimento di calore che sono tipici di un reattore di steam reforming, riduce i rischi legati alla formazione di deposito carbonioso, accelera la fase di avviamento.

Negli ultimi anni l'Università degli Studi di Salerno, nell'ambito di alcuni progetti di ricerca di interesse nazionale (PRIN) e legati al Fondo Integrativo Speciale Ricerca (FISR) ha ottenuto interessanti risultati sperimentali nel settore relativo alla produzione di gas di sintesi mediante reforming autotermico da gas naturale. Infatti, presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare di tale Università è stato progettato, realizzato ed ottimizzato un reattore autotermico completamente autosostenuto e termicamente integrato per il preriscaldamento dell'aria e dell'acqua liquida alimentate al sistema di reazione [17,18,19]. Il reattore in questione ha operato in maniera stabile e in un ampio intervallo di condizioni operative con catalizzatori a base di Ni [20,21] e con catalizzatori a base di metalli nobili, sia in forma di pellets che strutturati in forma di monolite a nido d'ape e schiume a celle aperte [22,23,24]. In particolare, è stato osservato che l'utilizzo di supporti in forma di schiuma determina un sensibile miglioramento delle prestazioni del reformer grazie all'intensificazione dei fenomeni di scambio di materia e di calore. Inoltre, l'attività di ricerca condotta presso l'Università di Salerno sull'influenza della geometria di attraversamento del letto catalitico da parte dei gas reagenti (assiale e radiale), utilizzando schiume ceramiche quale supporto strutturato del catalizzatore, ha mostrato che una geometria radiale insieme all'utilizzo di supporti dotati di buona conducibilità termica, consentono di rendere più uniforme il profilo di temperatura lungo il

catalizzatore, riducendo i fenomeni di hot spots che sono caratteristici dei reattori auto termici [25,26].

Nell'ambito del presente accordo di collaborazione, il contributo richiesto all'Università degli Studi di Salerno consiste nel supporto allo sviluppo e all'ottimizzazione dei sistemi di conversione del combustibile e di purificazione del gas prodotto, mediante caratterizzazione dei catalizzatori per i vari stadi del processo.

In particolare, l'accordo prevede una prima fase di studio della letteratura scientifica riguardante i catalizzatori più innovativi per la reazione di reforming autotermico, al fine di individuare le formulazioni ottimali. La fase successiva prevede la preparazione e la caratterizzazione di sistemi catalitici individuati sulla base della ricerca bibliografica. Su tali catalizzatori, forniti al Centro di Ricerche ENEA, saranno condotte le prove sperimentali di attività catalitica.

Le suddette prove consentiranno di individuare le formulazioni di catalizzatore più attive che saranno poi trasferite su supporti strutturati presso l'Università degli Studi di Salerno ed ivi provate utilizzando il proprio impianto in scala di 5 Nm<sup>3</sup>/h.

## 2 Stato dell'arte

In generale, un catalizzatore da impiegare nel processo ATR, oltre ad essere sufficientemente attivo, deve essere resistente alle alte temperature, all'avvelenamento ad opera di composti solforati e alla disattivazione ad opera di depositi carboniosi soprattutto nelle zone carenti di ossigeno. Ovviamente queste caratteristiche sono in misura maggiore richieste quando l'alimentazione è costituita da idrocarburi ad elevato numero di atomi di carbonio. Il catalizzatore, inoltre, deve possedere elevata resistenza a forti sollecitazioni sia di natura termica che meccanica, in particolare durante le fasi di avviamento e spegnimento dell'impianto [27].

Molti studi sono stati condotti per l'ottenimento di catalizzatori da impiegare in tale processo. E' bene sottolineare che poiché il reforming autotermico è una combinazione dei processi di ossidazione parziale e di steam reforming dell'idrocarburo, i catalizzatori proposti sono essenzialmente a base delle specie attive per i processi su menzionati.

In generale, i catalizzatori utilizzati nel processo di steam reforming sono a base di Ni/NiO o a base di Co supportati su  $Al_2O_3$  oppure alluminati di magnesio [28,29,30] che sono caratterizzati da elevata attività catalitica, buona stabilità ma soprattutto basso costo.

Per il processo di ossidazione parziale, invece, sono stati studiati essenzialmente catalizzatori a base di Pt, Rh, Ru, Ir, Co, Pd [31,32,33,34,35,36,37,38,39].

La reazione di reforming autotermico di metano è stata studiata da Ayabe et al. [40] su catalizzatori a base di differenti metalli (2% in peso) supportati su  $Al_2O_3$  ed è stata osservata la seguente scala di attività: Rh>Pd>Ni>Pt>Co. Tuttavia, laddove il carico di Ni venga aumentato al 10% in peso, l'attività riscontrata con questo catalizzatore è superiore a quella ottenuta con il catalizzatore a base di Rh (2% in peso). E' stata inoltre osservata solo una modesta formazione di deposito carbonioso.

E' stato dimostrato che l'attività dei catalizzatori a base di nichel può essere sensibilmente migliorata mediante aggiunta di piccole quantità di metalli nobili. In particolare, studi condotti su sistemi bimetallici a base di nichel-platino hanno mostrato un'attività superiore nei confronti della reazione di reforming autotermico rispetto ai sistemi monometallici a base di solo nichel o platino. E' stato ipotizzato che il nichel promuova la reazione di steam reforming, mentre il platino promuova quella di ossidazione parziale, pertanto quando entrambe le specie vengono aggiunte allo stesso supporto viene promosso il trasferimento di calore tra i due siti attivi [41].

Pertanto Dias e Assaf hanno studiato l'effetto dell'aggiunta di piccole quantità di metalli nobili (Pt, Pd, Ir, carico inferiore allo 0.3% in peso) a catalizzatori al 15% in peso di Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [42]. E' stato osservato che l'aggiunta di piccole quantità dei suddetti metalli promuove la conversione del metano. Studi successivi condotti dagli stessi autori [43] hanno mostrato che il platino attiva i catalizzatori a base di Ni a temperature pari circa a 460°C indipendentemente dal contenuto di metallo nobile e che il nichel si autoriduce per mezzo dell'idrogeno prodotto durante la decomposizione del metano. I catalizzatori ottenuti dall'aggiunta di iridio si attivano a circa 480°C mentre a seguito dell'aggiunta di palladio si osserva attivazione del nichel a circa 460°C laddove il palladio venga aggiunto partendo da nitrati quali precursori del metallo nobile.

Nurunnabi e al. [44] hanno studiato l'effetto dell'aggiunta di metalli nobili (Pt, Pd, Rh) a soluzioni solide di NiO-MgO (Ni<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.8</sub>O). Il catalizzatore Ni<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.8</sub>O mostra una bassa conversione di metano a causa dell'ossidazione del Ni. L'aggiunta di metalli nobili pertanto inibisce l'ossidazione del Ni consentendo l'attivazione a più basse temperature. E' stato inoltre osservato che conducendo le prove ad alta pressione la presenza di rodio o di platino inibisce la formazione di deposito carbonioso.

Souza e Schmal [45] hanno studiato la reazione di reforming autotermico di metano su catalizzatori a base di Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nell'intervallo

di temperatura 400-900°C. Il catalizzatore contenente sia zirconia che allumina ha mostrato la più elevata attività stabilità ad 800°C per effetto di una maggiore resistenza alla disattivazione causata dai depositi carboniosi.

Nel processo di reforming autotermico che utilizza combustibili liquidi è richiesta al catalizzatore una particolare resistenza alla disattivazione ad opera di zolfo oppure coke. Queste caratteristiche, unitamente ad una buona attività catalitica sono presentate da catalizzatori a base di Pt, Rh e Ru modificati con promotori dotati di buone proprietà di immagazzinamento e rilascio di ossigeno [46,47,48,49,50,51,52].

Negli ultimi anni è stata focalizzata l'attenzione su catalizzatori con struttura perovskitica  $ABO_3$  [53,54]. Le ragioni di questo interesse sono rappresentate dalla possibilità di ottenere particelle metalliche attive stabili e ben disperse in una matrice composta da ossidi metallici che possono consentire la stabilizzazione delle piccole particelle del metallo nella posizione B nelle condizioni di reazione [3].

Un importante parametro nella formulazione ottimale di un catalizzatore è la composizione del supporto. Per questo tipo di reazioni è essenziale che i catalizzatori siano in grado di operare per tempi lunghi senza disattivazione a causa di formazione di depositi carboniosi, soprattutto nel caso si operi a bassi rapporti di alimentazione  $H_2O/CH_4$ . Da questo punto di vista i supporti a base di soluzioni solide  $CeO_2-ZrO_2$  sembrano essere i migliori candidati data l'elevata capacità di immagazzinamento e di rilascio dell'ossigeno strutturale, favorendo in questo modo l'ossidazione di eventuali depositi carboniosi. D'altro canto è anche auspicabile l'aggiunta di elementi basici quali ossido di calcio o di lantanio che limiterebbero le reazioni di cracking dell'idrocarburo catalizzate a loro volta da superfici acide.

I catalizzatori a base di Ni supportati su soluzioni solide  $CeO_2-ZrO_2$  sono stati abbondantemente studiati per le reazioni di ossidazione parziale e di steam reforming [55,56,57, 58,59].

E' stato in generale osservato che la ceria aggiunta alla zirconia promuove la dissociazione del  $\text{CH}_4$  sul Ni metallico e, con le sue proprietà di immagazzinamento e rilascio dell'ossigeno, promuove l'ossidazione dei prodotti carboniosi.

Takeguchi e al. [60] hanno studiato l'effetto dell'aggiunta di CaO a soluzioni solide ceria-zirconia. In particolare hanno osservato che l'aggiunta di CaO alla  $\text{ZrO}_2$  comporta un aumento del grado di riduzione del NiO nonché una maggiore resistenza al fenomeno di disattivazione. D'altro canto per questo tipo di supporti è stata osservata una forte interazione metallo-supporto che consente di ottenere una buona attività e stabilità nella reazione di reforming autotermico di metano.

E' stato inoltre osservato che l'aggiunta di  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  all'allumina conferisce maggiore attività e stabilità grazie all'effetto di ricoprimento della ceria-zirconia sull'allumina che inibisce la formazione di alluminati di Ni, tipicamente meno attivi nei confronti delle reazioni di reforming [61,62].

Di notevole importanza per questo tipo di reazioni a basso tempo di contatto si è rivelato anche il tipo di supporto meccanico del catalizzatore. I catalizzatori strutturati in forma di monolite a nido d'ape o schiuma a celle aperte presentano grandi vantaggi rispetto ai catalizzatori in pellets, in particolare la riduzione delle perdite di carico in presenza di elevate portate in alimentazione. Inoltre, soprattutto nel caso in cui si utilizzano strutture come le schiume dotate di un elevato rapporto superficie/volume, è possibile caricare nel reattore una maggiore quantità di specie attive consentendo globalmente di ridurre le dimensioni del reattore stesso. La riduzione delle dimensioni del reattore rappresenta un vantaggio perché consente sia di limitare i costi ed il peso del reattore, sia di ridurre il transitorio termico in particolare quando l'applicazione è relativa ad una produzione distribuita di idrogeno, in cui i reattori devono essere in grado di adattarsi rapidamente a cambiamenti di temperatura e portata [63]. Differenti sono le applicazioni riportate in letteratura di catalizzatori strutturati in processi legati alla produzione di gas di sintesi in particolare per applicazioni di piccola scala [64,65,66,67,68].

In genere, per la preparazione di catalizzatori strutturati si utilizza quale materiale di partenza la cordierite, soprattutto nel caso in cui i catalizzatori siano in forma di monoliti a nido d'ape. Tuttavia, a causa della bassa area superficiale tipica di questo materiale è necessario depositare su di esso uno strato di ossido inorganico (washcoat) caratterizzato da una maggiore superficie specifica e sul quale di seguito effettuare l'impregnazione per la deposizione delle specie attive. In genere la deposizione del washcoat avviene mediante una procedura di immersione o dip coating del supporto in uno slurry costituente il washcoat. Molti studi in letteratura sono relativi all'ottimizzazione della procedura di dip coating suggerendo che l'omogeneità dello strato di washcoat, la riproducibilità e la adesione dipendono da vari parametri quali contenuto di solidi, la dimensione delle particelle di solido, la viscosità, il pH e la temperatura di essiccazione [69,70,71,72].

L'esame della letteratura scientifica ha inizialmente permesso di individuare una classe di specie attive e supporti per la preparazione di catalizzatori in polvere che sono stati preparati e caratterizzati come di seguito descritto. In particolare si è deciso di utilizzare  $\text{CeO}_2$  puro o addizionato di dopanti quali Gd, Sm ed Y come supporto e Ni e Pt come specie attive, depositate sul supporto singolarmente o insieme. In una fase successiva, l'esame della letteratura scientifica ha consentito di mettere in luce i parametri critici che intervengono nella preparazione di catalizzatori strutturati, riguardanti in particolar modo l'ottenimento di strati catalitici uniformi e ben adesi e resistenti a sollecitazioni di natura meccanica e termica.

### 3 Catalizzatori in polvere

#### 3.1 Preparazione dei catalizzatori

Tutti i catalizzatori sono stati preparati mediante la tecnica dell'impregnazione ad umido. Per una parte dei campioni è stato utilizzato, come supporto, ossido di cerio (IV) nanopolvere ( $\text{CeO}_2$ , Aldrich). Tale supporto è stato preventivamente calcinato in aria in un forno a muffola per 2 ore alla temperatura di  $800^\circ\text{C}$  ( $dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Un'altra serie di campioni è stata preparata a partire da ossido di cerio (IV) dopato con metalli quali Gd (20% in moli  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 10% in moli  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , Aldrich), Sm (15% in moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , Aldrich), Y (15% in moli  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Aldrich).

I catalizzatori monometallici a base di platino sono stati preparati per impregnazione dei supporti calcinati con una soluzione acquosa di cloruro di platino (IV) ( $\text{PtCl}_4$ , Aldrich), utilizzato come sale precursore per la deposizione della specie attiva. Le quantità di sale precursore e di supporto sono state calcolate in modo da ottenere il carico desiderato di specie attiva. L'impregnazione è stata condotta aggiungendo il supporto alla soluzione acquosa di sale, sotto agitazione e a caldo fino a completa evaporazione dell'acqua. Il composto ottenuto è stato quindi lasciato essiccare in stufa a  $120^\circ\text{C}$  per 12 ore e successivamente calcinato in aria in un forno a muffola per 2 ore alla temperatura di  $800^\circ\text{C}$  ( $dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

I catalizzatori monometallici a base di nichel sono stati preparati con la stessa metodologia sopra descritta. In questo caso, è stato utilizzato acetato di nichel (II) tetraidrato,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Acros Organics) come sale precursore per la deposizione della specie attiva. Analoga modalità è stata utilizzata anche per la fase di calcinazione.

I catalizzatori bimetallici sono stati preparati impregnando i catalizzatori a base di nichel, preparati in precedenza, con una soluzione acquosa di cloruro di platino e calcinando sempre ad  $800^\circ\text{C}$  per 2 ore.

In Tabella 1 è riportato l'elenco dei catalizzatori preparati e forniti al Centro Ricerche Enea con il relativo carico (% in peso) nominale di metallo.

**Tabella 1. Lista dei catalizzatori in polvere preparati**

Catalizzatore	NiO, % in peso	Pt, % in peso
12 NiO/CeO <sub>2</sub>	12	-
22 NiO/CeO <sub>2</sub>	22	-
Pt/CeO <sub>2</sub>	-	1
Pt/NiO/CeO <sub>2</sub>	12	1
Pt/NiO/CeO <sub>2</sub> -20 Gd	12	1
Pt/NiO/CeO <sub>2</sub> -10 Gd	12	1
Pt/NiO/CeO <sub>2</sub> -Sm	12	1
Pt/NiO/CeO <sub>2</sub> -Y	12	1

### 3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori sono stati caratterizzati attraverso diverse tecniche, utilizzando le apparecchiature a disposizione presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Salerno. Le tecniche utilizzate sono le seguenti:

- Diffrazione di raggi X
- Spettroscopia Raman
- Misure di area superficiale specifica (metodo B.E.T.)
- Porosimetria a penetrazione di mercurio
- Riduzioni in programmata di temperatura con H<sub>2</sub>-metodo gravimetrico

Le prime due tecniche sono state impiegate per valutare la struttura cristallografica dei catalizzatori preparati con l'identificazione delle fasi cristalline presenti nel campione e le interazioni tra il metallo ed il supporto.

Al fine di determinare le caratteristiche porosimetrico-tessiturali dei catalizzatori preparati, ne è stata determinata sia l'area superficiale specifica che la distribuzione porosa.

Infine, sono state determinate le proprietà di riducibilità dei catalizzatori preparati, in quanto è noto che una differente riducibilità può comportare una differente

attività catalitica.

Le misure di diffrazione con i raggi X sono state effettuate con un micro-diffrattometro, D/MAX Rapid (Rigaku), utilizzando una radiazione  $\text{CuK}\alpha$  ed effettuando le misure nell'intervallo  $2\theta$  compreso tra  $20^\circ$  e  $80^\circ$ . Per l'identificazione delle fasi cristalline, gli spettri sono stati confrontati con quelli di riferimento provenienti da "International Centre for Diffraction Data (ICDD)". La dimensione media dei cristalliti è stata valutata mediante l'equazione di Scherrer [73,74,75]:

$$d = \frac{0.9 * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

dove:

$d$  = dimensione media dei cristalliti

$\lambda$  = lunghezza d'onda dei raggi X ( $1.5405 \text{ \AA}$ )

FWHM = ampiezza del picco a metà altezza

$\theta$  = angolo di diffrazione

Le misure di spettroscopia Raman sono state condotte utilizzando uno spettrometro InViaRaman Renishaw ed una sorgente laser con lunghezza d'onda pari a  $514 \text{ nm}$  nell'intervallo  $100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Le misure di adsorbimento di  $\text{N}_2$  a  $77\text{K}$  per la determinazione dell'area superficiale specifica sono state condotte utilizzando uno strumento Sorptometer 1040 "Kelvin" (Costech International). Le misure sono state condotte pretrattando i catalizzatori in flusso di He a  $150^\circ\text{C}$  per 30 minuti.

Il volume cumulativo poroso dei catalizzatori è stato determinato utilizzando gli strumenti PASCAL 140 e PASCAL 240 (Thermo Finnigan). Le misure sono state condotte sui campioni precedentemente pretrattati a vuoto per 20 min.

Le riduzioni in programmata di temperatura con  $\text{H}_2$ -metodo gravimetrico sono state realizzate utilizzando una bilancia termogravimetrica Q600 (TA Instruments). Le misure sono state condotte in flusso d'idrogeno ( $5\%\text{H}_2/\text{He}$ ,  $100\text{cm}^3/\text{min}$ ) con una velocità di riscaldamento di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  nell'intervallo  $25\text{-}1000^\circ\text{C}$  e con una quantità di campione pari a circa  $20 \text{ mg}$ .

### 3.3 Risultati

#### 3.3.1 Diffrazione di raggi X

I risultati della diffrazione di raggi X condotta sui catalizzatori preparati a partire da  $\text{CeO}_2$  puro sono riportati in Figura 1. Per confronto sono riportati anche gli spettri ottenuti per il supporto  $\text{CeO}_2$  e per l'ossido di nichel, ottenuto dalla decomposizione dell'acetato tetraidrato di nichel nelle stesse condizioni operative di calcinazione dei catalizzatori.

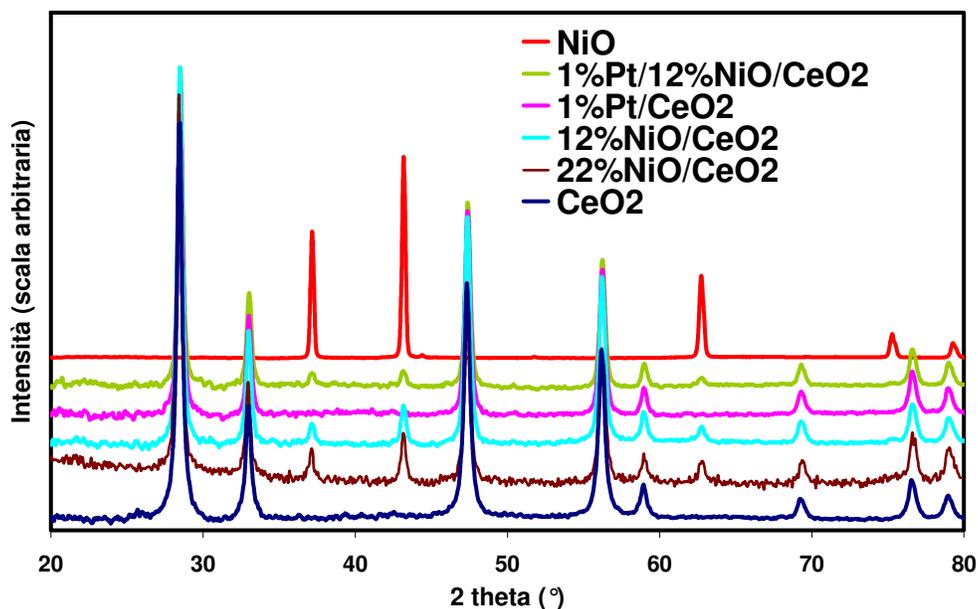


Figura 1. Spettri di diffrazione di raggi X dei catalizzatori preparati a partire da  $\text{CeO}_2$  puro

Tutti i catalizzatori presentano i picchi di diffrazione caratteristici dell'ossido di cerio che confermano la presenza di una struttura cubica a facce centrate (gruppo spaziale  $Fm3m$ , ICDD No. 81-0792), tipica di questo tipo di materiale.

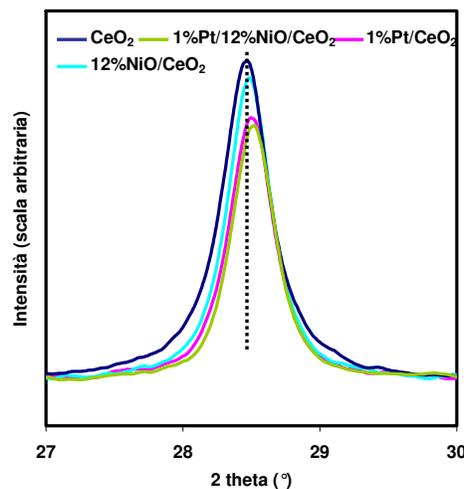
Gli spettri di diffrazione dei campioni monometallici a base di Ni mostrano oltre ai picchi caratteristici dell'ossido di cerio, tre picchi aggiuntivi a  $37,2^\circ$ ,  $43,2^\circ$  e  $62,8^\circ$  ( $2\theta$ ) attribuibili alla presenza dell'ossido di nichel e confermati dallo spettro riportato in figura per l'ossido di nichel NiO ottenuto per decomposizione del sale

precursore [76]. Questi risultati sono in buon accordo con quelli riportati in letteratura per questo tipo di catalizzatori [77].

Lo spettro di diffrazione del campione 1%Pt/CeO<sub>2</sub> mostra esclusivamente i picchi caratteristici dell'ossido di cerio. L'assenza di picchi di diffrazione imputabili alla presenza di ossidi di platino o di platino metallico può dipendere da una buona dispersione del platino sulla superficie dell'ossido di cerio [78] o, eventualmente, dalla formazione di una soluzione solida in cui il platino è entrato nel reticolo dell'ossido di cerio [79,80,81,82].

Lo spettro di diffrazione del catalizzatore 1%Pt/12%NiO/CeO<sub>2</sub> mostra i picchi caratteristici dell'ossido di cerio ed in aggiunta i tre picchi imputabili alla presenza dell'ossido di nichel.

Allo scopo di valutare la formazione della soluzione solida, viene riportato in Figura 2 l'ingrandimento dello spettro di diffrazione tra 27 e 30° (2θ).



**Figura 2. Ingrandimento tra 27° e 30° 2 theta degli spettri di diffrazione dei catalizzatori preparati a partire da CeO<sub>2</sub> puro**

E' possibile osservare un leggero spostamento verso angoli 2 theta maggiori in seguito all'aggiunta di Ni, tuttavia questo effetto è più marcato nel caso in cui venga depositato sul supporto il platino. Tale spostamento dell'angolo di diffrazione può essere indice del fatto che si sia formata una soluzione solida.

La valutazione della dimensione dei cristalliti di  $\text{CeO}_2$  e  $\text{NiO}$  effettuata tramite l'equazione di Scherrer è riportata in Tabella 2.

**Tabella 2. Dimensione dei cristalliti di  $\text{CeO}_2$  e  $\text{NiO}$  per i catalizzatori preparati a partire da  $\text{CeO}_2$  puro**

Catalizzatore	$d(\text{CeO}_2)$ , nm	$d(\text{NiO})$ , nm
$\text{NiO}$	-	31
$\text{CeO}_2$	19	-
12% $\text{NiO}/\text{CeO}_2$	21	20
22% $\text{NiO}/\text{CeO}_2$	22	24
1% $\text{Pt}/\text{CeO}_2$	21	-
1% $\text{Pt}/12\%\text{NiO}/\text{CeO}_2$	21	20

E' possibile osservare una sostanziale diminuzione delle dimensioni dei cristalliti di  $\text{NiO}$  quando si considera l'ossido di nichel puro o lo si considera depositato su di un supporto. In questo caso, infatti, la presenza del supporto consente una buona dispersione della fase ossido di nichel. Tuttavia, all'aumentare del carico di specie attiva si può osservare un incremento della dimensione di cristalliti di  $\text{NiO}$ . Non si osservano variazioni nella dimensione dei cristalliti di ossido di cerio. Il leggero aumento osservato in seguito all'aggiunta delle fasi attive potrebbe essere imputato a limitati fenomeni di sinterizzazione che hanno luogo in seguito alla fase di calcinazione.

Gli spettri di diffrazione dei supporti a base di  $\text{CeO}_2$  con aggiunta di dopanti sono riportati in Figura 3. E' possibile osservare che tutti i supporti presentano solo i picchi caratteristici dell'ossido di cerio puro e non si osservano segnali di altre fasi di ossidi metallici. Allo scopo di valutare la eventuale formazione di una soluzione solida tra il Ce ed i metalli utilizzati come dopanti, viene riportato in Figura 4 l'ingrandimento dello spettro di diffrazione tra  $27$  e  $30^\circ$  ( $2\theta$ ). Per il supporto contenente  $\text{Y}_2\text{O}_3$  non si osserva un sostanziale spostamento del picco, al contrario nel caso in cui l'ossido di cerio venga dopato con metalli quali Gd e Sm si osserva uno spostamento del picco di diffrazione verso angoli  $2\theta$  inferiori. In particolare, nel caso del gadolinio, tale spostamento aumenta all'aumentare della concentrazione del dopante.

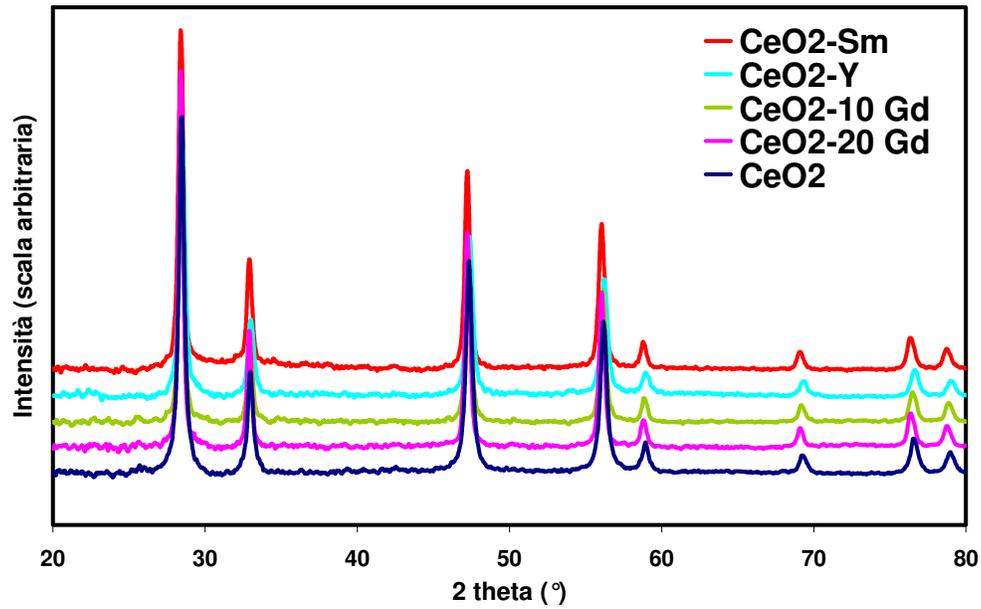


Figura 3. Spettri di diffrazione di raggi X dei supporti a base di CeO<sub>2</sub> dopato

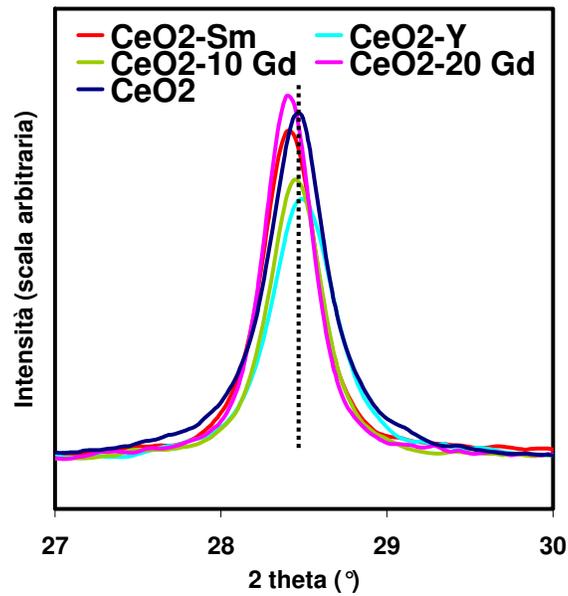


Figura 4. Ingrandimento tra 27° e 30° 2 theta degli spettri di diffrazione dei supporti a base di CeO<sub>2</sub> dopato

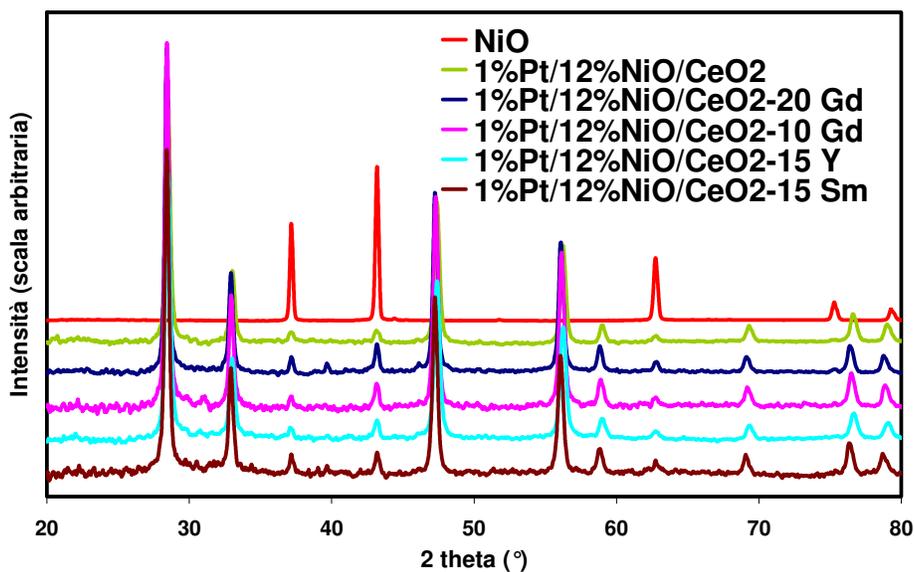
Lo spostamento è indice della formazione della soluzione solida con introduzione del metallo all'interno del reticolo dell'ossido di cerio, in quanto sia Gd che Sm hanno entrambi un raggio ionico maggiore rispetto a quello del Ce (0.970 Å) e rispettivamente pari a 1.053 Å e 1.08 Å [83]. Questo fenomeno comporta un incremento del parametro di cella e, quindi, nel complesso uno spostamento del picco di diffrazione verso angoli più bassi.

La valutazione della dimensione dei cristalliti di CeO<sub>2</sub> effettuata tramite l'equazione di Scherrer è riportata in Tabella 3.

**Tabella 3. Dimensioni dei cristalliti di CeO<sub>2</sub> per i supporti a base di CeO<sub>2</sub> dopato**

Catalizzatore	$d(\text{CeO}_2)$ , nm
CeO <sub>2</sub>	19
CeO <sub>2</sub> -20 Gd	23
CeO <sub>2</sub> -10 Gd	21
CeO <sub>2</sub> -Y	17
CeO <sub>2</sub> -Sm	20

Gli spettri di diffrazione dei catalizzatori bimetallici preparati a partire dal supporto CeO<sub>2</sub> dopato sono riportati in Figura 5.



**Figura 5. Spettri di diffrazione di raggi X dei catalizzatori preparati a partire da CeO<sub>2</sub> dopato**

Come già detto in precedenza per il catalizzatore bimetallico preparato a partire da CeO<sub>2</sub> puro, è possibile osservare la presenza di picchi di diffrazione imputabili sia all'ossido di cerio che all'ossido di nichel, e l'assenza, invece, di picchi imputabili alla presenza del platino. Tuttavia, nel caso del catalizzatore preparato da CeO<sub>2</sub> dopato con Gd al 20% in moli, è possibile osservare la presenza di due picchi aggiuntivi a 39.6° e 46.03° che possono essere imputati alla presenza di platino metallico. Per questi catalizzatori la dimensione dei cristallini di CeO<sub>2</sub> e di NiO è riportata in Tabella 4.

**Tabella 4. Dimensione dei cristalliti di CeO<sub>2</sub> e NiO per i catalizzatori preparati a partire da CeO<sub>2</sub> dopato**

Catalizzatore	$d(\text{CeO}_2)$ , nm	$d(\text{NiO})$ , nm
1%Pt/12%NiO/CeO <sub>2</sub>	21	20
1%Pt/12%NiO/CeO <sub>2</sub> -20 Gd	24	24
1%Pt/12%NiO/CeO <sub>2</sub> -10 Gd	22	22
1%Pt/12%NiO/CeO <sub>2</sub> -Y	19	20
1%Pt/12%NiOCeO <sub>2</sub> -Sm	22	24

### 3.3.2 Spettroscopia Raman

I risultati della spettroscopia Raman condotta sull'ossido di cerio puro sono riportati in Figura 6.

E' possibile osservare che l'ossido di cerio presenta uno spettro Raman caratterizzato da una banda molto intensa a circa 470 cm<sup>-1</sup>, che è dovuta al modo Raman attivo F<sub>2g</sub> della struttura della fluorite [84,85] e che corrisponde allo stretching simmetrico O-Ce-O [86]. In aggiunta, a maggiori ingrandimenti lo spettro mostra due bande a circa 270 cm<sup>-1</sup> e 600 cm<sup>-1</sup>, che possono essere attribuite rispettivamente ai fononi trasversali ottici (TO, Raman inattivi, IR attivi) e longitudinali ottici (LO) al centro della zona di Brillouin [87,85,88].

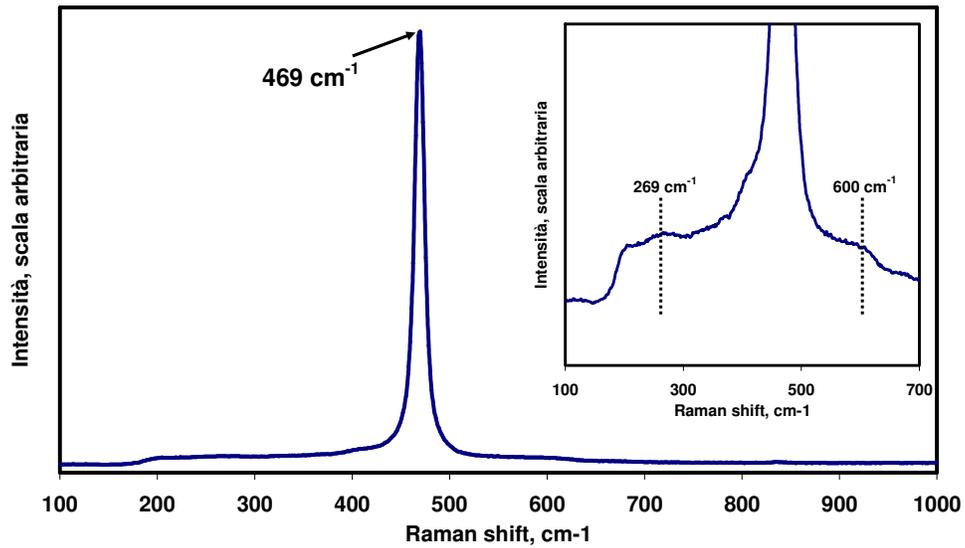


Figura 6. Spettro Raman dell'ossido di cerio puro

I risultati della spettroscopia Raman condotta sui supporti a base di  $\text{CeO}_2$  dopato sono riportati in Figura 7.

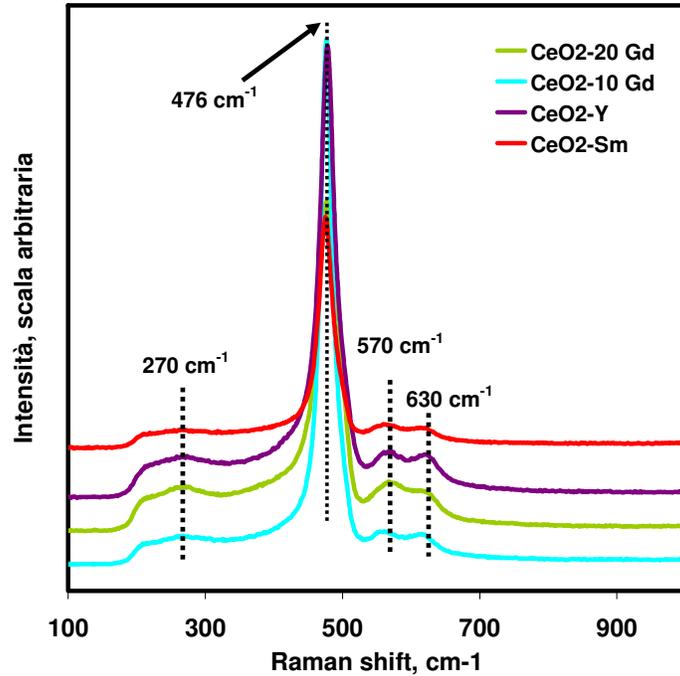


Figura 7. Spettri Raman dei supporti a base di  $\text{CeO}_2$  dopato

Gli spettri Raman dei supporti dopati mostrano sostanzialmente le stesse bande osservate nel caso dell'ossido di cerio puro. Tuttavia, è possibile anche osservare la presenza di una banda intorno a  $570\text{ cm}^{-1}$ , che potrebbe essere dovuta al fatto che il modo Raman attivo  $F_{2g}$  diventa asimmetrico in seguito alla formazione di una soluzione solida con generazione di vacanze di ossigeno [89,85].

Gli spettri Raman dei catalizzatori bimetallici sono riportati in Figura 8.

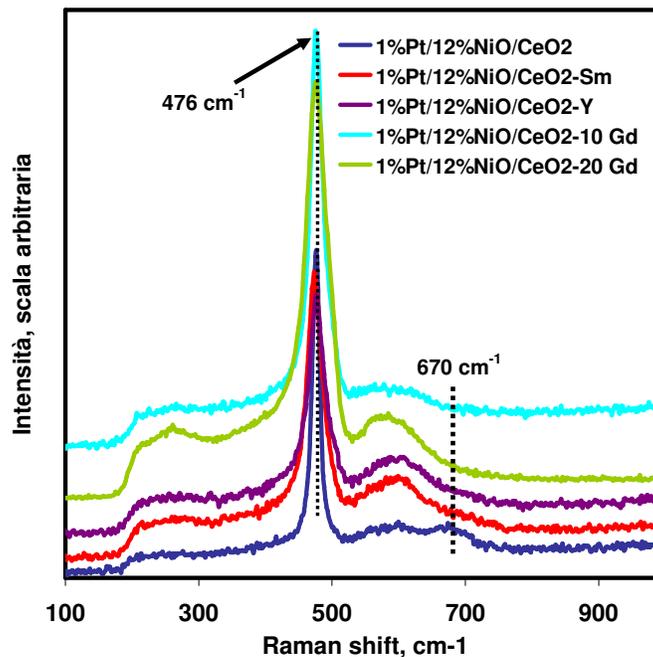


Figura 8. Spettri Raman dei catalizzatori bimetallici Pt-Ni

Per tutti i catalizzatori è possibile osservare una banda molto intensa a circa  $476\text{ cm}^{-1}$  ed una banda slargata tra  $560$  e  $615\text{ cm}^{-1}$  attribuibili alla presenza dei supporti. In aggiunta, per il catalizzatore preparato a partire da  $\text{CeO}_2$  puro è particolarmente evidente una ulteriore banda a  $670\text{ cm}^{-1}$  che può essere associata alla presenza di specie  $\text{PtO}_x$  molto disperse sulla superficie del  $\text{CeO}_2$  [90,91], ed in particolare alla vibrazione del legame Pt-O [92]. Non è escluso che per gli altri catalizzatori, la banda tra  $560$  e  $615\text{ cm}^{-1}$  contenga anche il contributo dovuto alla vibrazione del legame Pt-O-Ce in specie  $\text{PtO}_x$  molto disperse [92].

### 3.3.3 Proprietà porosimetrico-tessiturali

Le proprietà porosimetrico-tessiturali dei supporti impiegati e dei catalizzatori preparati sono riportate in Tabella 5.

**Tabella 5. Proprietà porosimetrico-tessiturali dei supporti impiegati e dei catalizzatori preparati**

Catalizzatore	Area superficiale specifica, $m^2/g$	Volume poroso, $cm^3/g$
CeO <sub>2</sub>	37	2,2
CeO <sub>2</sub> /20 Gd	14	0,3
CeO <sub>2</sub> /10 Gd	22	0,5
CeO <sub>2</sub> /Y	16	0,5
CeO <sub>2</sub> /Sm	19	0,3
12%NiO/CeO <sub>2</sub>	28	0,4
1%Pt/CeO <sub>2</sub>	28	2,3
1%Pt/12%NiO/CeO <sub>2</sub>	22	0,6
1%Pt/12%NiO/CeO <sub>2</sub> -20 Gd	9	0,3
1%Pt/12%NiO/CeO <sub>2</sub> -10 Gd	14	0,4
1%Pt/12%NiO/CeO <sub>2</sub> -Y	12	0,4
1%Pt/12%NiO/CeO <sub>2</sub> -Sm	13	0,3

In generale è possibile osservare che l'aggiunta dei dopanti comporta una diminuzione di area superficiale specifica, più evidente nel caso del supporto dopato con gadolinio ad elevate concentrazioni di dopante. E' inoltre evidente che in seguito alla fase di deposizione delle specie attive, tutti i supporti subiscono una diminuzione di area superficiale specifica. Questo fenomeno è giustificabile considerando che lo stadio di calcinazione può comportare sia fenomeni di sinterizzazione che occlusione dei pori con perdita di superficie porosa specifica. In particolare, dall'esame dei risultati riportati in Tabella 5 per i catalizzatori preparati a partire da CeO<sub>2</sub> puro, è possibile osservare che in seguito all'aggiunta del Ni, il volume poroso subisce una drastica diminuzione. D'altro canto, quando invece si deposita il Pt sull'ossido di cerio, si osserva un leggero aumento del volume poroso. Questo fatto potrebbe effettivamente essere giustificabile in termini di formazione di una soluzione solida. Tuttavia, è stato osservato che,

quando l'ossido di cerio viene dopato con piccole quantità di metalli di transizione formando una soluzione solida, si ha un aumento dell'area superficiale specifica e questo fenomeno è accompagnato da una diminuzione delle dimensioni dei cristalliti di ossido di cerio [83]. Nel caso in esame, in seguito alla deposizione del platino sul  $\text{CeO}_2$ , sebbene gli spettri di diffrazione di raggi X mostrino la presenza di una soluzione solida, non si osserva un aumento di area superficiale specifica. Questo fenomeno potrebbe essere giustificato dal cambiamento della distribuzione porosimetrica soprattutto per quanto riguarda il catalizzatore a base di Pt (Figura 9), per il quale si osserva una elevata abbondanza relativa soprattutto dei pori compresi nell'intervallo dei macropori e una piccola percentuale relativa ai micropori. Poiché l'area superficiale specifica è inversamente proporzionale al raggio dei pori, se ne può osservare una diminuzione sebbene il volume poroso nel complesso sia aumentato.

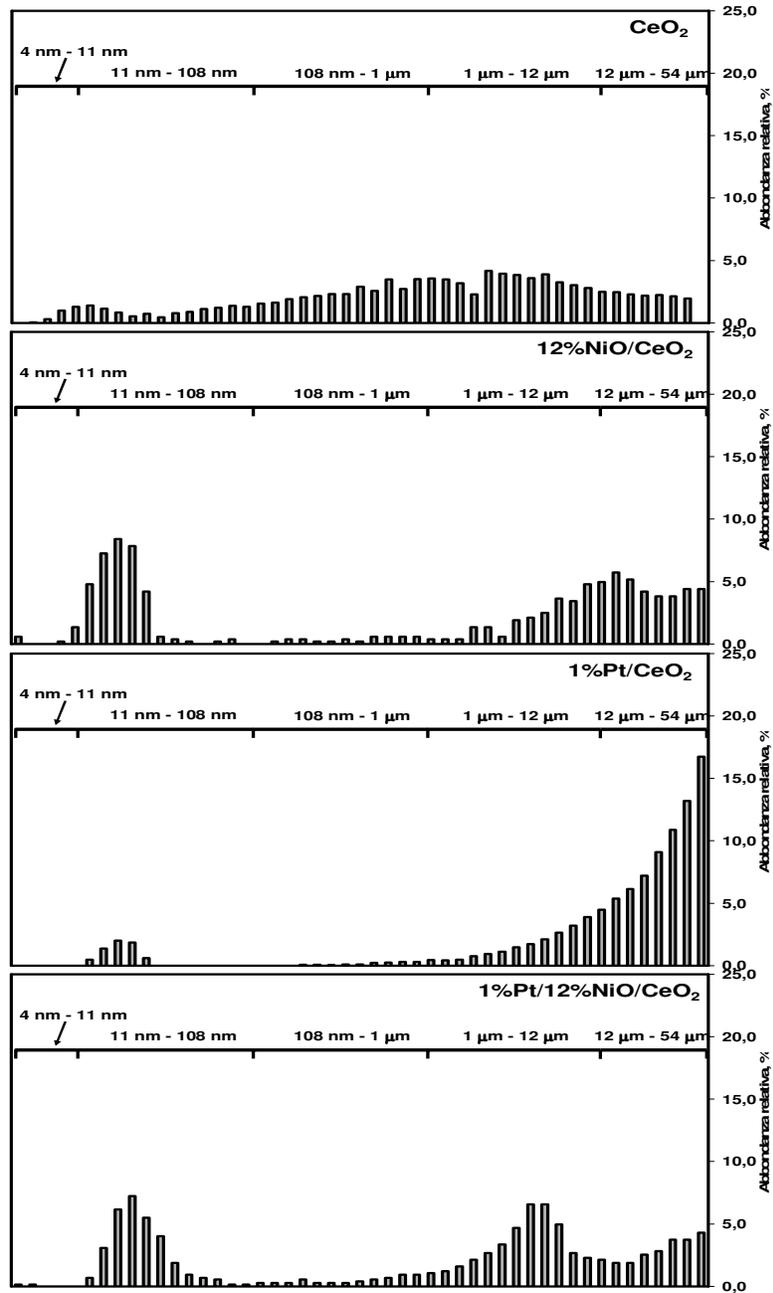


Figura 9. Distribuzioni porosimetriche per il supporto CeO<sub>2</sub> puro e per i catalizzatori preparati a partire da esso

### 3.3.4 Riduzioni in programmata di temperatura con $H_2$ -metodo gravimetrico

I risultati delle riduzioni in programmata di temperatura (TPR) dei catalizzatori preparati sono riportate in Figura 10. Per confronto, vengono anche riportate le riduzioni dell'ossido di cerio e dell'ossido di nichel puri.

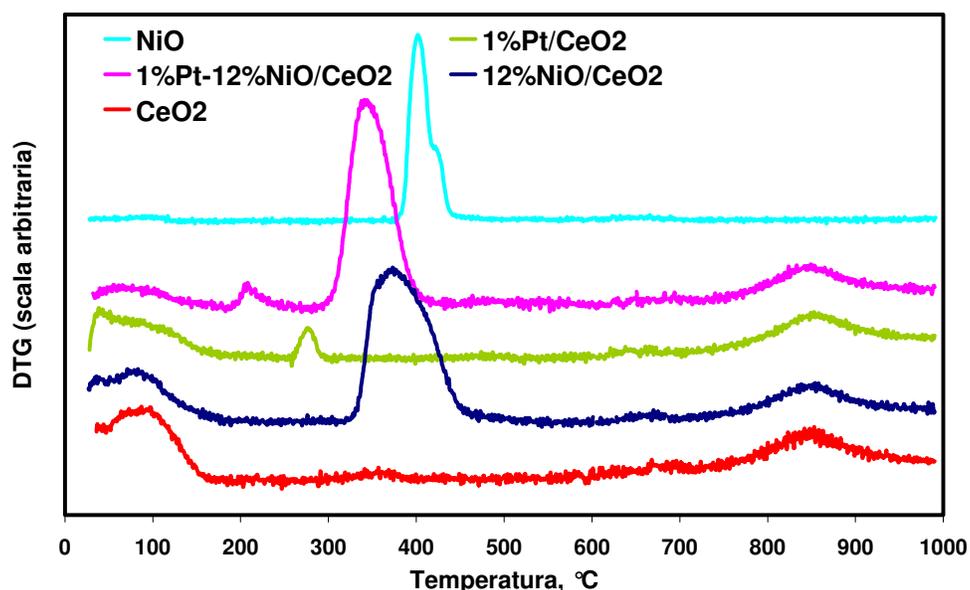


Figura 10. Riduzioni in programmata di temperatura con  $H_2$  dei catalizzatori preparati

In generale, la riduzione dell'ossido di cerio puro ad alta area superficiale presenta due picchi centrati rispettivamente a circa 500 e 830°C [93] che si ritengono essere il risultato di un meccanismo di riduzione a stadi che prevede dapprima il rilascio dell'ossigeno superficiale a temperatura inferiore e poi il rilascio dell'ossigeno di bulk ad alta temperatura. Più dettagliatamente, si presume che avvengano i seguenti passaggi: (i) dissociazione dell'idrogeno chemisorbito con formazione di gruppi OH, (ii) formazione di vacanze anioniche con desorbimento di acqua mediante ricombinazione di H ed OH (e simultanea riduzione di  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ ), (iii) diffusione delle vacanze anioniche nel bulk [94,95,96]. Al diminuire

dell'area superficiale dell'ossido di cerio il picco di riduzione di bassa temperatura diventa sempre di più trascurabile.

Studi successivi hanno addebitato la presenza dei due picchi di riduzione alla presenza di cristalliti piccoli e grandi che si riducono a temperature differenti e a modifiche tessiturali che può subire l'ossido di cerio durante la riduzione [97,98]. Pertanto, i cristalliti di dimensioni più piccole vengono ridotti a basse temperature; il limite alla riduzione è offerto dalla cinetica del processo (dissociazione dell'idrogeno o formazione di vacanze anioniche superficiali) e dalla crescita dei cristalliti che avviene all'aumentare della temperatura a causa di fenomeni di sinterizzazione che provocano una diminuzione di area superficiale specifica. Pertanto, l'entità del primo picco di riduzione è il risultato di un compromesso tra fenomeni di sinterizzazione e limitazioni cinetiche alla riduzione dei nanocristalliti [96].

Nel caso in esame l'ossido di cerio puro presenta un picco di riduzione molto accentuato a circa 850°C, ma non è evidente un picco di riduzione a più bassa temperatura. Come evidenziato in precedenza, questo fenomeno potrebbe essere imputato alla bassa area superficiale di questo supporto (Tabella 5.).

Per quanto riguarda l'ossido di nichel puro, è possibile osservare dal diagramma un picco di riduzione molto accentuato a circa 400°C seguito da un ulteriore picco di minore intensità a temperatura leggermente più alta (circa 420°C).

In letteratura è riportato che le grandi dimensioni dei cristalliti di NiO puro rallentano il processo di diffusione dell'idrogeno e, di conseguenza, la riduzione dell'ossido di nichel avviene in due stadi, come di seguito riportato:



Il primo stadio si osserva a temperature intorno ai 400°C, mentre il secondo si osserva intorno ai 550°C. In genere, però, l'entità del secondo picco di riduzione è molto inferiore rispetto a quella del primo picco, evidenziando che l'ossido di nichel viene ridotto quasi totalmente a nichel metallico già nel primo stadio [99]. E' inoltre riportato [99] che le specie Ni possono coordinarsi in maniera differente con il supporto e possono esistere come aggregati di NiO sulla superficie

dell'ossido di cerio, come specie NiO altamente disperse aventi forte interazione con l'ossido di cerio, come atomi di Ni incorporati nella struttura dell'ossido di cerio. La distribuzione di queste specie è fortemente dipendente dal metodo di preparazione e dalla temperatura di calcinazione dei catalizzatori. Nel caso dei catalizzatori preparati per impregnazione, la maggior parte dell'ossido di nichel è aggregato sulla superficie del CeO<sub>2</sub> e solo una piccola frazione di NiO è dispersa all'interno del CeO<sub>2</sub>. Come proposto da Wrobel et al. [100] è possibile che si formi una piccola porzione di soluzione solida all'interfaccia tra NiO e CeO<sub>2</sub>.

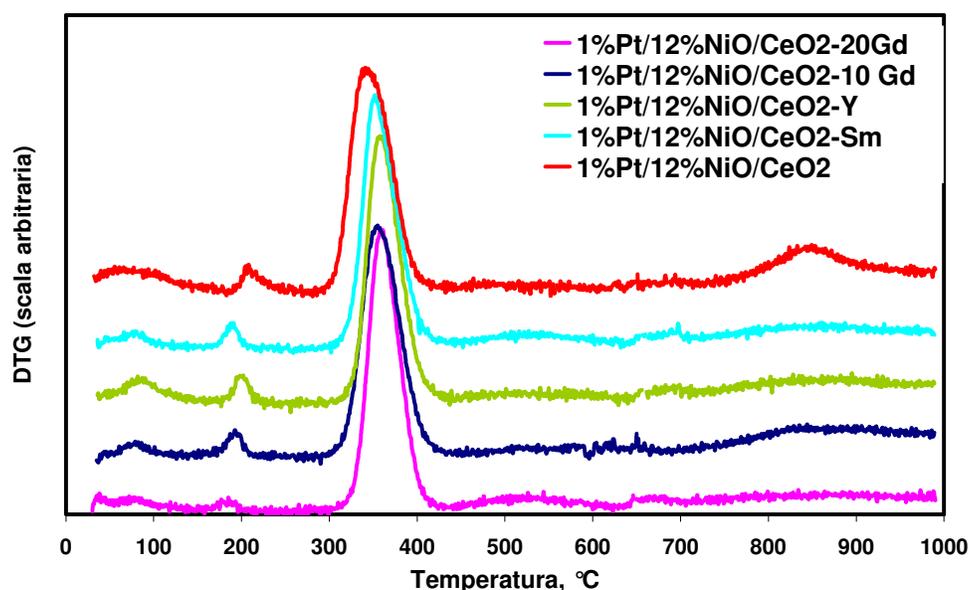
Nel caso in esame, nella riduzione del catalizzatore 12%NiO/CeO<sub>2</sub> si osservano sostanzialmente due picchi di cui uno intorno a 370°C attribuibile alla riduzione delle specie NiO a Ni<sup>0</sup>, l'altro intorno a 850°C attribuibile alla riduzione di bulk del CeO<sub>2</sub> da Ce<sup>+4</sup> a Ce<sup>+3</sup>, in accordo con i dati di letteratura per questo tipo di catalizzatore [56,77]. Lo spostamento del picco di riduzione dell'ossido di nichel verso temperature più basse rispetto al composto puro potrebbe essere dovuto alla diminuzione della dimensione media dei cristalliti (Tabella 2).

La riduzione del catalizzatore 1%Pt/CeO<sub>2</sub> mostra sostanzialmente due picchi, rispettivamente a circa 275°C e 850°C. Il picco di bassa temperatura può essere associato alla simultanea riduzione delle specie PtO<sub>x</sub> e dell'ossigeno di superficie dell'ossido di cerio [101,102,83,103]. E' infatti riportato che la presenza dei metalli nobili può favorire la riduzione dell'ossido di cerio di superficie facendola avvenire a più bassa temperatura attraverso il meccanismo di spillover [104,105,106].

Il picco di alta temperatura è sempre attribuibile alla riduzione dell'ossigeno di bulk dell'ossido di cerio e non sembra essere influenzato dalla presenza del metallo nobile.

La riduzione del catalizzatore 1%Pt/12%NiO/CeO<sub>2</sub> mostra sostanzialmente tre picchi. Il primo a circa 208°C è attribuibile alla riduzione di specie PtO<sub>x</sub>, il secondo, posizionato a circa 340°C, è attribuibile alla riduzione dell'ossido di nichel, mentre l'ultimo picco osservato a circa 850°C è attribuibile alla riduzione degli strati interni dell'ossido di cerio. E' importante osservare che la riduzione di

entrambe le specie attive avviene a temperature più basse rispetto a quelle dei corrispondenti catalizzatori monometallici. Questo fenomeno può essere giustificato considerando che il metallo nobile può promuovere la riducibilità dell'ossido di nichel attraverso il fenomeno dello spillover di idrogeno [44, 107]. Le riduzioni dei catalizzatori bimetallici preparati a partire da  $\text{CeO}_2$  dopato sono riportate in e confrontate con quella ottenuta per il catalizzatore preparato da ossido di cerio puro.



**Figura 11. Riduzioni in programmata di temperatura con  $\text{H}_2$  dei catalizzatori preparati a partire da  $\text{CeO}_2$  dopato**

E' possibile osservare anche in questo caso due picchi di riduzione, di cui il primo a circa  $200^\circ\text{C}$  è imputabile alla riduzione delle specie  $\text{PtO}_x$ , mentre il secondo a circa  $360^\circ\text{C}$  è imputabile alla riduzione di  $\text{NiO}$ . Sebbene le riduzioni dei relativi catalizzatori monometallici non siano qui riportate, è possibile affermare che anche in questo caso la presenza del metallo nobile promuove la riducibilità dell'ossido di nichel attraverso il fenomeno dello spillover di idrogeno. Inoltre, è possibile osservare la scomparsa del picco di riduzione del  $\text{CeO}_2$  di alta temperatura. Questo fenomeno è imputabile al fatto che l'introduzione di un

metallo con raggio ionico diverso da quello del cerio all'interno del reticolo cristallino può generare la formazione di difetti o vacanze che facilitano la mobilità dell'ossigeno di bulk, promuovendo la riduzione dell'ossido a temperature inferiori [108,109,96].

## 4 Catalizzatori strutturati

### 4.1 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori

La preparazione dei catalizzatori strutturati è stata effettuata a partire da supporti ceramici di cordierite in forma di monolite a nido d'ape caratterizzati da un elevato numero di canali per inch quadro (400 cps).

I campioni sono stati opportunamente pretrattati in muffola e successivamente, utilizzando la procedura di “dip coating”, si è realizzata la deposizione sulla superficie del monolite di uno strato di supporto (washcoat) necessario per garantire una buona dispersione e stabilizzazione delle specie attive responsabili del meccanismo catalitico.

Il washcoat depositato è costituito da uno slurry acidificato a base di  $\text{CeO}_2$  con un contenuto di solidi pari al 33 % in peso dopo calcinazione in aria in un forno a muffola a  $600^\circ\text{C}$  per 2 ore.

Prima di effettuare la procedura di “dip coating” per la deposizione del washcoat, i monoliti vengono sottoposti ad un pretrattamento termico al fine di migliorare le proprietà di adesione [21]. Il pretrattamento termico è stato condotto a  $1000^\circ\text{C}$  per 1 ora ( $dT/dt=16^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

La procedura sperimentale impiegata per la deposizione del washcoat è riportata in dettaglio in [21] ed avviene immergendo il supporto nello slurry per 10 minuti a temperatura controllata. Trascorsi i 10 minuti, il supporto viene rimosso dallo slurry e l'eccesso di slurry viene asportato tramite aspirazione, mentre il supporto è lasciato essiccare in stufa a  $120^\circ\text{C}$  per 24 ore. L'operazione viene ripetuta il numero di volte sufficiente a garantire un contenuto di washcoat pari a circa il 33% in peso. Infine i supporti vengono calcinati a  $800^\circ\text{C}$  per 2 ore ( $dT/dt=2^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Dopo la fase di deposizione del washcoat, i supporti vengono caratterizzati sottoponendoli a prove di resistenza meccanica agli ultrasuoni e prove di resistenza a cicli di shock termico. Lo scopo di tale caratterizzazione è quello di

verificare l'adesione del washcoat simulando le condizioni effettive che si realizzano in un reformer sulla scala dei kW alimentato con elevate portate e utilizzato in applicazioni discontinue, pertanto caratterizzato da frequenti start-up e shut-down.

I cicli di resistenza meccanica vengono realizzati immergendo i campioni in un beaker contenente etere di petrolio ed il tutto viene immerso in un bagno ad ultrasuoni, registrando le perdite di peso ad intervalli regolari. La durata del processo è determinata dal raggiungimento di condizioni stabili in cui non si osservano più perdite di peso.

I cicli di shock termico vengono realizzati introducendo i campioni in un forno a 800°C ove vengono lasciati per 3 minuti. I campioni sono, quindi, estratti e lasciati raffreddare spontaneamente a 25°C. I monoliti vengono pesati e si registra la perdita di peso.

La fase attiva viene depositata con il metodo dell'impregnazione ad umido. In particolare la soluzione deve essere preparata in modo tale che per ogni ciclo di impregnazione non si verifichi il superamento del carico di specie attiva desiderata. Nel caso in esame la procedura è stata condotta in maniera da ottenere due carichi finali di NiO pari rispettivamente a circa il 14% ed il 21% in peso del washcoat. A tale scopo viene utilizzata una soluzione acquosa 0.8M di acetato tetraidrato di nichel. I supporti vengono immersi nella soluzione per 30 minuti a 100°C. Vengono eseguite in totale 3 impregnazioni. Allo scopo di evitare bruschi allontanamenti dell'acqua o violente decomposizioni del sale precursore, ciascuna fase di impregnazione è seguita da una essiccazione in condizioni controllate. In particolare, i catalizzatori vengono essiccati a 100°C per un'ora con lenta programmata di temperatura ( $dT/dt=0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Infine i catalizzatori vengono calcinati in aria a 800°C per 2 ore ( $dT/dt=2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Successivamente alla fase di deposizione della specie attiva si ha una fase di stabilizzazione mediante test di resistenza agli ultrasuoni e di shock termico.

## 4.2 Prove di attività catalitica

Le prove di attività catalitica sono state realizzate con l'impianto da laboratorio schematizzato in Figura 12.

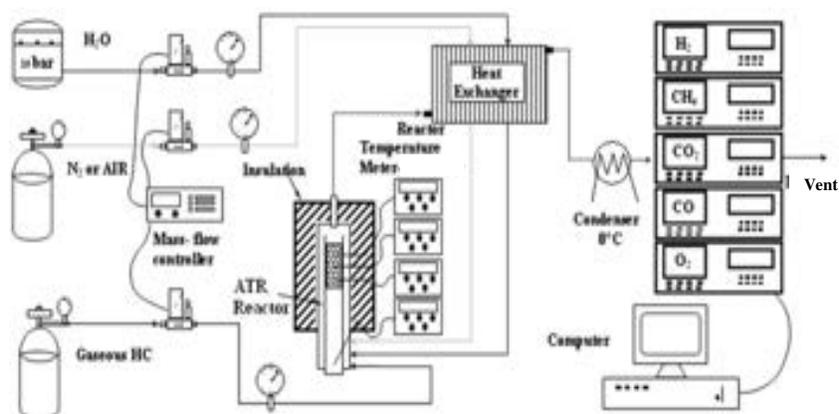


Figura 12. Impianto di reazione per le prove di attività catalitica

Il nucleo dell'impianto è costituito dal reattore ATR, al quale i gas vengono alimentati attraverso controllori di portata massica (MFC, Brooks).

Tutti i gas vengono forniti dalla SOL S.p.A. con un grado di purezza pari al 99,999%.

Per lo stoccaggio dell'acqua liquida alimentata al reattore, viene utilizzato un recipiente in pressione (10 bar). L'alimentazione dell'acqua liquida viene realizzata per mezzo di uno specifico controllore di portata per liquidi (Quantim, Brooks).

Per la conduzione delle prove di reforming autotermico di metano è stato utilizzato un reattore autotermico in precedenza progettato, realizzato ed ottimizzato [17,18,19] e riportato in Figura 13.

Il reattore è costituito da due sezioni: una inferiore in cui, solo durante la fase di avviamento, il metano e l'aria reagiscono in un fissato rapporto  $O_2/CH_4$  ed una sezione superiore in cui è presente il catalizzatore e dove avvengono le reazioni di reforming.



**Figura 13. Reattore autotermico**

Il metano e l'aria vengono alimentati nella parte inferiore del reattore e premiscelati in una camera di miscelazione al di sopra della quale è posizionata una schiuma di carburo di silicio (Figura 14) che consente di ottenere una fiamma omogenea e ben distribuita.



**Figura 14. Schiuma di carburo di silicio**

Il catalizzatore, posizionato nella zona di reforming, è sorretto da una rete metallica al di sotto della quale c'è l'ingresso dell'acqua.

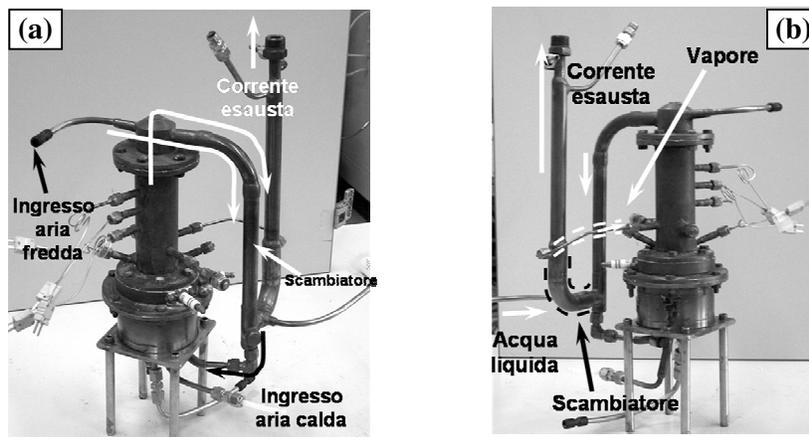
Durante la fase di accensione, la miscela di metano e aria viene fatta bruciare facendo scoccare una scintilla tra due candele poste sulla schiuma di carburo di silicio (Figura 15).



**Figura 15.** Candele per l'accensione della miscela metano aria

Il rapporto di alimentazione  $O_2/CH_4$  utilizzato in questa fase è pari a 1,36. Per effetto dell'esotermicità della reazione di combustione, viene sviluppato calore che è trasferito nella zona superiore per sostenere l'endotermicità delle reazioni di reforming. Dopo la fase di innesco della reazione, viene alimentata l'acqua ed i rapporti di alimentazione vengono variati fino al raggiungimento dei valori desiderati. E' importante osservare, che in questa fase, a causa dei bassi rapporti di alimentazione  $O_2/CH_4$  utilizzati, la combustione omogenea del metano è inibita e tutte le reazioni, combustione e reforming, avvengono simultaneamente nel letto catalitico.

Il reattore è integrato mediante due scambiatori di calore per il preriscaldamento dell'aria e dell'acqua alimentate al sistema di reazione utilizzando il calore ceduto dalla corrente prodotta (Figura 16a e Figura 16b).



**Figura 16.** Scambiatori di calore per il preriscaldamento dell'aria (a) e dell'acqua (b)

Le temperature lungo il letto catalitico vengono monitorate mediante tre termocoppie, T\_L, T\_M, T\_H, che sono posizionate rispettivamente al 25, 50 e 75% dell'altezza del letto catalitico. Un'altra termocoppia, Tcomb, è posizionata in corrispondenza della schiuma di carburo di silicio.

Un sensore di pressione differenziale consente di monitorare le perdite di carico attraverso il letto catalitico. Tutto il reattore è termicamente isolato allo scopo di evitare dispersioni di calore verso l'ambiente esterno.

All'uscita del reattore una portata controllata della corrente prodotta viene fatta passare attraverso una trappola fredda per l'abbattimento dell'acqua e, quindi, inviata al sistema di analisi.

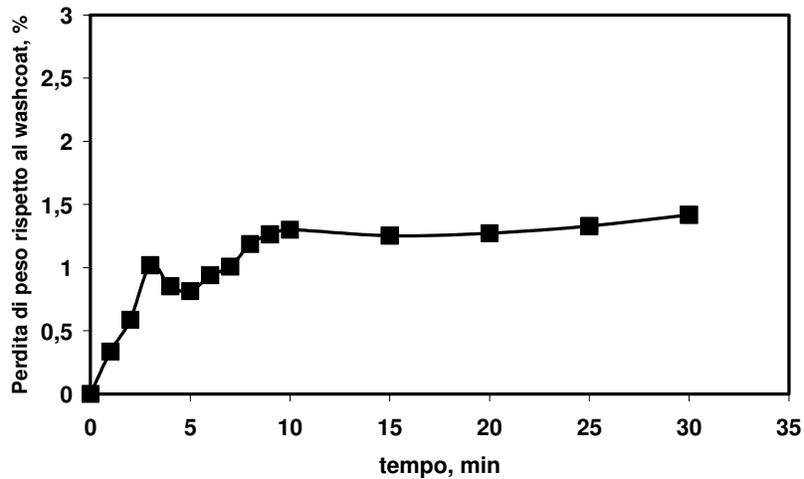
Nella sezione di analisi, le concentrazioni di CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub> vengono monitorate mediante analizzatori NDIR (ADVANCE OPTIMA, ABB, Uras 14). Per l'analisi di O<sub>2</sub> viene utilizzato un analizzatore paramagnetico (ADVANCE OPTIMA, ABB, Magnos 106). La concentrazione di H<sub>2</sub> viene analizzata mediante un analizzatore a termococonducibilità (ADVANCE OPTIMA, ABB, Caldos 17). Per l'acquisizione in continuo delle concentrazioni dei gas viene utilizzata una scheda analogico-digitale (National Instrument, AT-M IO 64E) utilizzando un programma implementato in ambiente LabView.

Le prove di attività catalitica sono state condotte su monoliti a base di Ni aventi un contenuto di NiO pari al 9% in peso del washcoat e nelle seguenti condizioni operative:  $0,56 < O_2/CH_4 < 0,75$ ;  $H_2O/CH_4 = 0,49$ ;  $GHSV = 12300 \text{ h}^{-1}$ , dove la velocità spaziale GHSV è definita come il rapporto totale tra la portata di reagenti gassosi in condizioni normali alimentata al sistema e il volume totale di letto catalitico.

### 4.3 Risultati

I risultati della caratterizzazione condotta sui catalizzatori strutturati mediante test ad ultrasuoni è riportata in Figura 17 in termini di perdita di peso percentuale rispetto al washcoat iniziale in funzione del tempo di pretrattamento. E' possibile considerare che la perdita di peso osservata sia da imputarsi esclusivamente al

washcoat poiché da prove precedenti è emerso che il pretrattamento ossidante condotto sui soli supporti ne determina la stabilizzazione [21].

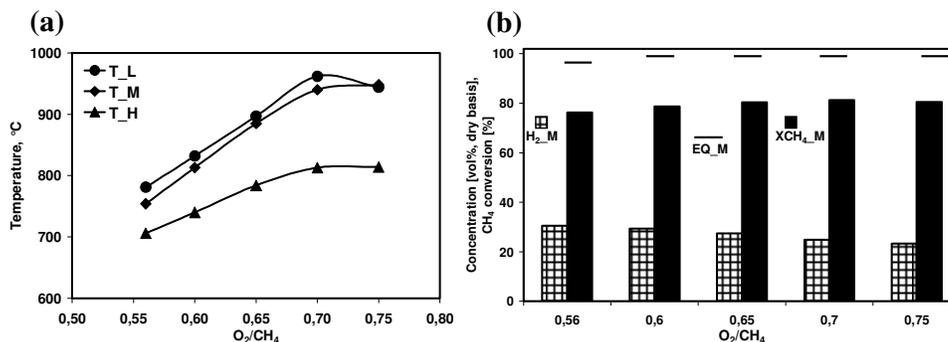


**Figura 17. Risultati dei test ad ultrasuoni condotti sui campioni strutturati di catalizzatore**

E' possibile osservare un andamento crescente della perdita di peso nei primi minuti di trattamento, fino al raggiungimento di uno valore stazionario a partire dal decimo minuto di prova. E' importante osservare la elevata stabilità e capacità di adesione dello strato di washcoat depositato, dal momento che la perdita massima di peso è pari a circa 1,5%. Tale caratteristica di buona adesione è riscontrata anche nelle successive prove di resistenza a shock termici nelle quali è possibile osservare una perdita di peso praticamente nulla.

I risultati ottenuti con tali prove di caratterizzazione sono stati osservati per tutti i campioni preparati ed inviati ad ENEA confermando la buona riproducibilità della procedura di preparazione utilizzata.

I risultati delle prove di attività catalitica condotte sui catalizzatori strutturati in forma di monolite sono riportati in Figura 18 in termini di profilo di temperatura lungo il letto catalitico e conversione di  $\text{CH}_4$  e concentrazione di  $\text{H}_2$  in funzione delle condizioni operative. Nel grafico è riportato anche il valore della conversione di  $\text{CH}_4$  di equilibrio calcolata alla temperatura di uscita del reattore.



**Figura 18. Risultati delle prove di attività catalitica con catalizzatori strutturati in forma di monolite – Profili di temperatura lungo il letto catalitico (a), concentrazione di  $H_2$  e conversione di  $CH_4$  all'uscita del reattore ( $H_2O/CH_4=0.49$ ,  $GHSV=12300\ h^{-1}$ )**

Per quanto riguarda il profilo di temperatura, è possibile osservare che a rapporto  $O_2/CH_4$  fissato, la temperatura del letto catalitico aumenta all'ingresso e poi gradualmente diminuisce, mostrando il tipico andamento di temperatura di un reattore ATR [110,111]. E' riportato che questo profilo di temperatura sia il risultato di un meccanismo di reazioni sequenziali che prevedono una prima reazione esotermica di ossidazione del metano, seguita dalla reazione fortemente endotermica di steam reforming e dalla reazione debolmente esotermica di water gas shift [111,112,113]. All'aumentare del rapporto di alimentazione  $O_2/CH_4$ , per si osserva un aumento della temperatura media del letto catalitico. Questo fenomeno può essere dovuto al fatto che la reazione di ossidazione avviene preferenzialmente comportando una aumento della conversione di  $CH_4$  (Figura 18b) ed una diminuzione della selettività verso le reazioni di reforming in accordo con le valutazioni termodinamiche [18].

## 5 Conclusioni

Durante la prima fase del presente accordo di collaborazione l'Università degli Studi di Salerno si è occupata della preparazione e caratterizzazione di catalizzatori in polvere attivi nei confronti della reazione di reforming autotermico. Tutti i campioni sono stati in seguito forniti al Centro Ricerche ENEA per la conduzione di prove di attività catalitica.

Durante la prima fase delle attività è stato svolto un approfondito esame della letteratura che ha permesso di selezionare Ni e Pt quali specie attive e CeO<sub>2</sub> quale supporto dei catalizzatori. Inoltre è stato anche evidenziato che è di notevole importanza l'aggiunta di dopanti al supporto a base di CeO<sub>2</sub> quali ad esempio ossidi di gadolinio, samario ed ittrio che possono influire notevolmente sulla riducibilità del campione finale. Tutti i catalizzatori sono stati preparati mediante la tecnica dell'impregnazione ad umido del supporto, considerando dapprima la deposizione delle specie attive singolarmente ed in seguito in contemporanea.

I catalizzatori sono stati caratterizzati impiegando diverse tecniche. I risultati hanno mostrato in genere la formazione di una fase NiO sulla superficie dell'ossido di cerio e la formazione di Pt metallico e specie PtO<sub>x</sub> molto disperse. Nel caso dei catalizzatori a base di Pt si è osservata, tuttavia, la contemporanea formazione di una soluzione solida tra il platino e l'ossido di cerio.

Le misure di riducibilità in H<sub>2</sub>/He hanno evidenziato che l'aggiunta del platino ad un catalizzatore a base di Ni/CeO<sub>2</sub> promuove la riduzione di quest'ultimo attraverso il fenomeno di spillover di idrogeno.

L'attività condotta durante la seconda fase del presente accordo ha riguardato la preparazione di catalizzatori strutturati in forma di monoliti di cordierite a nido d'ape da impiegare nella reazione di reforming autotermico di CH<sub>4</sub>.

A tale scopo, sulla base dei risultati ottenuti nella prima parte dell'attività, sono stati preparati campioni di catalizzatori monolitici realizzando la deposizione di uno specifico washcoat a base di CeO<sub>2</sub>, aggiungendo quale specie attiva il Ni,

mediante impregnazioni ad umido a partire da soluzioni di acetato di nickel tetraidrato. Le soluzioni sono state preparate in modo da ottenere un carico finale di specie attiva compreso nell'intervallo 9-15 % wt, espresso come peso percentuale di NiO rispetto al washcoat. Durante la fase di preparazione, grande attenzione è stata posta anche alla verifica della stabilità del strato di washcoat, verificandone la resistenza conducendo specifiche prove ad ultrasuoni e di shock termici.

Infine i catalizzatori sono stati provati in un reattore autotermico per la conversione di CH<sub>4</sub> in gas di sintesi. Le prove sono condotte al variare del rapporto di alimentazione O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (a rapporto H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> fissato e pari a 0.49 e a velocità spaziale fissata e pari a 12300 h<sup>-1</sup>) e si è osservata una conversione di CH<sub>4</sub> mediamente pari a circa 80% con una concentrazione di idrogeno su base secca pari al 30%vol osservata in corrispondenza del più basso rapporto di alimentazione O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. In particolare, nonostante i bassi valori del rapporto di alimentazione H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>, in tutte le prove di attività catalitica non sono stati evidenziati fenomeni di formazione di composti carboniosi e di conseguente disattivazione del catalizzatore.

## 6 Riferimenti bibliografici

---

- [1] P. Rostrup-Nielsen, J.S. Sehested, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 65
- [2] J.R. Rostrup-Nielsen, In *Catalysis Science and Technology*; Anderson, J. R., Boudart, M., Eds.; Springer Verlag: Berlin, Germany (1984), Chapter 1
- [3] R.M. Navarro, M.A. Peña, and J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3952
- [4] I. Alstrup, *J. Catal.* 109 (1988) 241
- [5] D.L. Trimm, Z.I. Onsan, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 43 (2001) 31
- [6] J.R. Rostrup-Nielsen, I. Dybkjaer, T.S. Christensen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 113 (1998) 81
- [7] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H. Bak Hansen, *J. Catal.* 144 (1993) 38
- [8] L.S. Lobo, L.D. Trimm, *J. Catal.* 29 (1973) 15
- [9] A. Docter, A. Lamm, *J. Power Sources* 84 (1999) 194
- [10] V.R. Choudary, A.S. Mamman, S.D. Sansare, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 1189
- [11] H. Hickman, L.D. Schmidt, *J. Catal.* 138 (1992) 267
- [12] H. Hickman, E.A. Hauptfear, L.D. Schmidt, *Catal. Lett.* 17 (1993) 223
- [13] L. Basini, A. Guarinoni, K. Aasberg-Petersen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 699
- [14] A.S. Bodke, S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt, *J. Catal.* 179 (1998) 138
- [15] A. Beretta, P. Forzatti, *Chemical Engineering Journal* 99 (2004) 219
- [16] M.A. Peña, J.P. Gómez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 144 (1996) 7
- [17] P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, D. Sannino, Proc. of “7<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering”, Glasgow (Scotland), July 10-14 (2005)
- [18] E. Palo, PhD thesis, University of Salerno (Italy) (2007)
- [19] P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, G. Iaquaniello, In *Catalysis for Sustainable Energy Production*; Barbaro, P. and C. Bianchini, Eds.; WILEY-VCH Press (2009) 287
- [20] E. Palo, V. Palma, P. Ciambelli, Proc. of Conference “HYPOTHESIS VI”, La Habana (Cuba), May 8-12 (2005)
- [21] P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, *Catal. Today* (2009), doi:10.1016/j.cattod.2009.01.021
- [22] G. Iaquaniello, A. Mangiapane, P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, *Chemical Engineering Transactions*, 7 (2005) 261
- [23] G. Iaquaniello, A. Mangiapane, P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, *Chemical Engineering Transactions*, 8 (2005) 19
- [24] P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, G. Iaquaniello, A. Mangiapane, P. Cavallero, *AIDIC Conference Series* 8 (2007) 67
- [25] P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, Proc. of Conference “EUROPACAT VIII”, Turku/Åbo (Finlandia), Agosto 26-31 (2007)
- [26] P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, P. Villa, Italian Patent Application SA2008A/000023

- 
- [27] A. Faur Ghenciu, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) 389
- [28] D.L. Trimm, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 16 (1977) 155
- [29] J.P. van Hook, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1981) 1
- [30] D. Dissanayake, M.P. Rosynek, K.C.C. Kharas, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 132 (1991) 117
- [31] L. Ma, D.L. Trimm, C. Jiang, *Appl. Catal. A* 138 (1996) 275
- [32] K. Opoku-Gyamfi, Zahra M. Tafreshi, A.A. Adesina, *React. Kinet. Catal. Lett.* 64 (1998) 229
- [33] K. Opoku-Gyamfi, A.A. Adesina, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 113
- [34] A. K. Avci, D. L. Trimm, Z. Ilsen Onsan, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 641
- [35] O.V. Buyevskaya, K. Walter, D. Wolf, M. Baerns, *Catal. Lett.* 38 (1996) 81
- [36] Y. Matsumura, J.B. Moffat, *Catal. Lett.* 24 (1994) 59
- [37] L. Basini, A. Aragno, G. Vlaic, *Catal. Lett.* 39 (1996) 49
- [38] S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro, *J. Power Sources* 87 (2000) 28
- [39] W.J.M. Vermeiren, E. Blomsma, P.A. Jacobs, *Catal. Today* 13 (1992) 427
- [40] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Educhi, *Appl. Catal. A* 241 (2003) 261
- [41] L. Ma, D.L. Trimm, *Appl. Catal. A* 138 (1996) 265
- [42] J.A.C. Dias, J.M. Assaf, *J. Power Sources* 130 (2004) 106
- [43] J.A.C. Dias, J.M. Assaf, *J. Power Sources* 139 (2005) 176
- [44] M. Nurunnabi, Y. Mukainakano, S. Kado, B. Li, K. Kunimori, K. Suzuki, K.-i. Fujimoto, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* 299 (2006) 145
- [45] M.M.V.M. Souza, Martin Schmal, *Appl. Catal. A* 281 (2005) 19
- [46] K. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, S. Ahmed, *S. Catal. Today* 77 (2002) 3
- [47] L. Villegas, N. Guilhaume, H. Provendier, C. Daniel, F. Masset, C. Mirodatos, *Appl. Catal. A* 281 (2005) 75
- [48] M. Ferrandon, T. Krause, *Appl. Catal. A* 311 (2006) 135
- [49] B. Lenz, T. Aicher, *J. Power Sources* 149 (2005) 44
- [50] A.Q.S. Wang, Q. Fu, D. Wu, *Appl. Catal. A* 293 (2005) 71
- [51] P.K. Cheekatamarla, A.M. Lane, *J. Power Sources* 152 (2005) 256
- [52] R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, F. Rosa, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 297 (2006) 60
- [53] P. Erry, P. Dinka, A. Varma, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 5328
- [54] D. Liu, M. Krumpelt, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2 (2005) 301
- [55] H.-S. Roh, W.-S. Dong, K.-W. Jun, S.-E. Park, *Chem. Lett.* 1 (2001) 88
- [56] H.-S. Roh, K.-W. Jun, W.-S. Dong, S.-E. Park, Y.-S. Baek, *Catal. Lett.* 74 (2001) 31
- [57] H.-S. Roh, K.-W. Jun, W.-S. Dong, J.-S. Chang, S.-E. Park, Y.-I. Joe, *J. Mol. Catal. A* 181 (2002) 137

- 
- [58] S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, *Catal. Today* 93-95 (2004) 95
- [59] S. Xu, X. Wang, *Fuel* 84 (2005) 563
- [60] T. Takeguchi, S.-N. Furukawa, M. Inoue, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* 240 (2003) 223
- [61] Y.-S. Oh, H.-S. Roh, K.-W. Jun, Y.-S. Baek, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1387
- [62] H.-S. Roh, K.-W. Jun, S.-E. Park, *Appl. Catal. A* 251 (2003) 275
- [63] T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu, W. Ruettinger, L. Shore, *Appl. Catal. B* 55 (2005) 185
- [64] A.S. Bodke, S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt, *J. Catal.* 179 (1998) 138
- [65] M. Maestri, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catal. Today* 105 (2005) 709
- [66] B. Silberova, H.J. Venvik, A. Dolmen, *Catal. Today* 99 (2005) 69
- [67] I. Aartun, B. Silberova, H. Venvik, P. Pfeifer, O. Görke, K. Schubert, A. Holmen, *Catal. Today* 105 (2005) 469
- [68] N.J. Degenstein, R. Subramanian, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A* 305 (2006) 146
- [69] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 951
- [70] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 815
- [71] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, A. Ekonomakou, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1421
- [72] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catal. Today* 69 (2001) 307
- [73] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, Oxford (1997)
- [74] R.D. Tilley, D.A. Jefferson, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1 (advanced article)
- [75] V. Ganesh, V. Lakshminarayanan, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3561
- [76] J.C. De Jesus, I. González, A. Quevedo, T. Puerta, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 228 (2005) 283
- [77] S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, *Catal. Today* 93-95 (2004) 95
- [78] S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 135
- [79] P. Bera, A. Gayen, M.S. Hegde, N.P. Lalla, L. Spadaro, F. Frusteri, F. Arena, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6122
- [80] P. Bera, K.R. Priolkar, A. Gayen, P.R. Sarode, M.S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, V. Jayaram, G.N. Subbanna, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2049
- [81] L. Pino, V. Recupero, S. Beninati, A. Kumar Shukla, M.S. Hegde, P. Bera, *Appl. Catal. A* 225 (2002) 63
- [82] L. Pino, A. Vita, F. Cipiti, M. Laganà, V. Recupero, *Appl. Catal. A* 306 (2006) 68
- [83] P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16
- [84] A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, L.N. Salamanca, R.X. Valenzuela, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4038

- 
- [85] B.M. Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loridant, J.-C. Volta, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11475
- [86] V. Sánchez Escribano, E.F. López, M. Panizza, C. Resini, J.M. Gallardo Amores, G. Busca, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1369
- [87] J.Z. Shyu, W.H. Weber, H.S. Gandhi, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4964
- [88] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J.T. Kiss, *J. Catal.* 169 (1997) 490
- [89] J.R. Mc Bride, K.C. Hass, B.C. Poindexter, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2435–2441
- [90] W. Lin, A.A. Herzing, C.J. Kiely, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5942
- [91] L.L. Murrell, S.J. Tauster, D.R. Anderson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, 71
- [92] M.S. Brogan, T.J.J. Dines, *Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (1994) 1461
- [93] M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* 77 (2003) 407
- [94] J.E. Fallah, S. Boujana, H. Dexpert, A. Kiennemann, J. Majerus, O. Touret, F. Villain, F. Le Normand, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5522
- [95] S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11794
- [96] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006) 1096
- [97] F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Giona, *J. Catal.* 193 (2000) 273
- [98] F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, M. Giona, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4828
- [99] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, *Appl. Catal. A* 246 (2003) 1
- [100] G. Wrobel, M.P. Sohier, A. D’Huysser, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal. A* 101 (1993) 73
- [101] L.V. Mattos, E.R. de Oliveira, P.D. Resende, F.B. Noronha, F.B. Passos, *Catal. Today* 77 (2002) 245
- [102] A.M. Duarte de Farias, A.P.M.G. Barandas, R.F. Perez, M.A. Fraga, *J. Power Sources* 165 (2007) 854
- [103] G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 229 (2005) 499
- [104] A. Trovarelli, G. Dolcetti, C. de Leitenburg, J. Kaspar, P. Finetti, A. Santoni, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 1311
- [105] S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, A. Laachir, V. Perrichon, J.M. Herrmann, *Langmuir* 10 (1994) 717
- [106] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kaspar, *J. Catal.* 166 (1997) 98

- 
- [107] R. Ueda, T. Kusakari, K. Tomishige, K. Fujimoto, *J. Catal.* 194 (2000) 14.
- [108] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Alloys Compd.* 193 (1993) 73
- [109] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. Catal.* 151 (1995) 168.
- [110] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hübner, *J Power Sources* 105 (2002) 202
- [111] S.H.D. Lee, D.V. Applegate, S. Ahmed, S.G. Calderone, T.L. Harvey, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 829
- [112] W.J.M. Vermeiren, E. Blomsma, P.A. Jacobs, *Catal. Today* 13 (1992) 427
- [113] J.K. Hochmuth, *Appl. Catal. B* 1 (1992) 89