

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Tesi di Laurea

Ottimizzazione di catalizzatori a
base di Ni/ZrO₂
per la produzione di idrogeno
da etanolo.

Relatore

Ch. Prof.ssa Michela Signoretto

Correlatore

Ch. Prof. Francesco Pinna

Laureando

Agnieszka Iwanska
Matricola 831395

Anno Accademico

20011 / 20012

<i>1. Introduzione</i>	4
<i>1.1. La condizione energetica mondiale e le problematiche socio-economiche.</i>	4
<i>1.2. Problematiche ambientali</i>	7
<i>1.3. Fonti energetiche rinnovabili</i>	9
<i>1.4. L'idrogeno come fonte di energia</i>	11
<i>1.4.1 Processi di produzione da fonti fossili</i>	11
<i>1.4.2 Produzione dell'idrogeno da fonti rinnovabili</i>	14
<i>1.5 Steam reforming di etanolo</i>	15
<i>1.5.1 Catalizzatori per lo steam reforming di etanolo</i>	17
<i>1.5.2 Sistemi catalitici di Ni/ZrO₂</i>	18
<i>2. Scopo</i>	20
<i>3. Parte sperimentale</i>	22
<i>3.1 Sintesi di Zr(OH)₄ tramite la tecnica della precipitazione a pH costante</i>	22
<i>3.2 Introduzione di Ni e di CaO sull'idrossido di zirconio tramite co-impregnazione a secco</i>	25
<i>3.3 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori</i>	27
<i>3.3.1 Assorbimento atomico</i>	28
<i>3.3.2 Analisi TPR (riduzione in temperatura programmata)</i>	31
<i>3.3.3 Riduzione e passivazione dei catalizzatori</i>	32

3. 3.4	<i>Analisi dell'area superficiale con fisisorbimento di N₂</i>	33
3.3.5	<i>Chemisorbimento di O₂</i>	37
3. 3.6	<i>Misure FT-IR (spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier)</i>	39
3.3.7	<i>Caratterizzazione con analisi XRD</i>	40
3. 4	<i>Test di attività</i>	43
4.	<i>Risultati e discussioni</i>	45
4.1	<i>Determinazione della quantità di nichel attraverso analisi di assorbimento atomico</i>	45
4.2.1	<i>Fisisorbimento di N₂</i>	46
4.2.2	<i>Analisi TPR</i>	49
4.2.3	<i>Diffrazione di raggi X</i>	51
4.2.4	<i>FT-IR</i>	55
4.3	<i>Test di reattività</i>	59
5.	<i>Conclusioni</i>	62

1. INTRODUZIONE

1.1 La condizione energetica mondiale e le problematiche socio-economiche.

Il fabbisogno energetico è in continua crescita ed è arduo fare previsioni attendibili su un tema reso complesso da una serie di fattori quali la disponibilità effettiva di risorse energetiche, la sostenibilità, il mercato, le relazioni internazionali, ecc. In studi recenti¹ è stato stimato che nel 2030 il consumo di energia nel mondo raggiungerà livelli non più sostenibili facendo ricorso a combustibili di natura fossile. Questa situazione è perlopiù dovuta a un aumento della popolazione mondiale fino a dieci miliardi nei prossimi quaranta anni, al generarsi di standard di vita sempre più alti e non ultimo, alla richiesta di maggior quantità di energia da parte dei paesi emergenti che vedono aumentare sensibilmente i loro fabbisogni nazionali. Oggi circa il 90% del fabbisogno energetico mondiale è soddisfatto utilizzando combustibili fossili (figura1.1) come il petrolio, il carbone e il gas naturale.¹

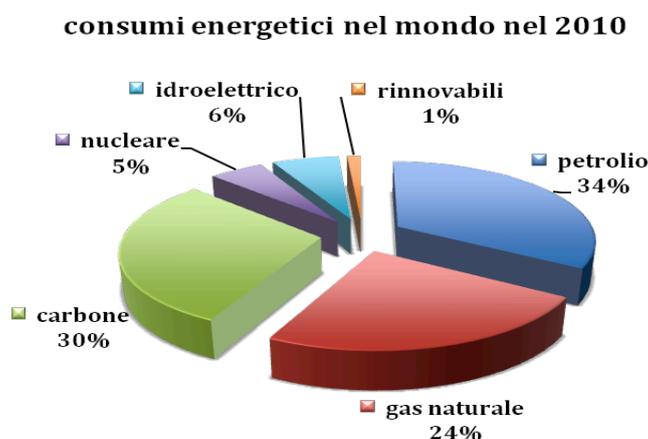


Figura1.1. Consumi energetici nel mondo nel 2010 secondo ASPO.

Risalendo ad alcuni dati storici, dal 1998 in poi, la produzione di petrolio ha seguito un trend di crescita corrispondente all'aumento della domanda. A partire dal 2005, invece, la produzione convenzionale del petrolio non ha più mantenuto questo trend fino a che il sistema ha risentito di alcuni cambiamenti, che l'hanno condizionato in modo irreversibile. Dal 2005 al 2012 si è assistito, infatti, ad un sistematico aumento del prezzo del greggio di circa il 15%, con riferimento ai dati del Brent di Londra, accompagnato da una produzione praticamente costante, figura 1.2.

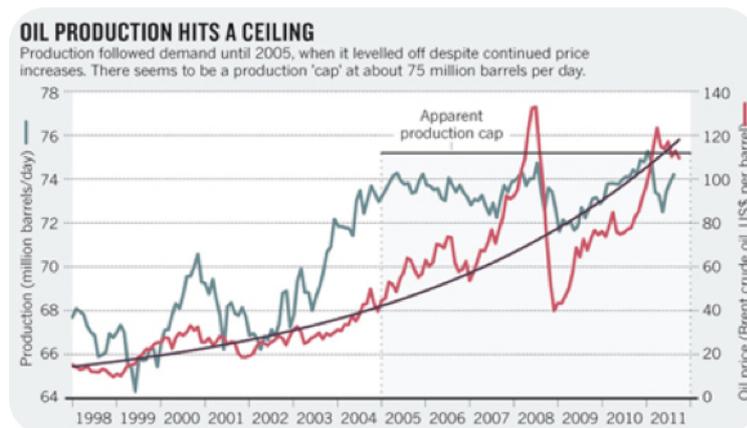


Figura 1.2 Andamento della produzione del petrolio mondiale rispetto alla domanda ².

Questo significa che, se il prezzo ha continuato a riflettere la domanda, l'estrazione e la fornitura non sono state capaci di mantenere i ritmi ed i trend di aumento della domanda e dei prezzi.

Secondo la teoria del geologo King Hubbert³ ci troviamo in una fase che registra un picco di produzione di petrolio.

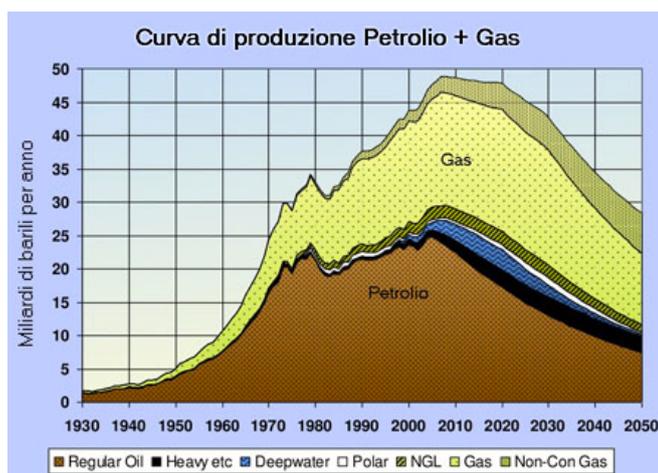


Figura 1.3 Curva di produzione di petrolio, previsioni future secondo il modello Hubbert (ASPO).

La sua teoria, risalendo dai dati relativi alla storia estrattiva di un giacimento, permette di stimare la data di produzione massima di tale risorsa in un punto, definito picco di Hubbert, oltre il quale la produzione può solamente calare⁴. In base a questa teoria, la storia dell'estrazione di una risorsa nel tempo segue un andamento a campana (figura 1.3), mostrando una lenta crescita di produzione nella fase iniziale e aumenta progressivamente fino a raggiungere un massimo, oltre quale si ha un rapido declino.

Risulta arduo stimare il picco della produzione mondiale del petrolio, poiché i paesi produttori mantengono il massimo riserbo sulle riserve di petrolio. Tuttavia, la maggiore parte delle tesi sostenute sul futuro andamento della produzione del petrolio

spingono a non ignorare le ipotesi formulate sull'approssimarsi del raggiungimento di produzione massima.

In conclusione, la quantità di petrolio facilmente estraibile sta diminuendo, e questo si ripercuoterà sugli aspetti economici e politici dell'intero globo.

1.2 Problematiche ambientali.

Un aspetto cruciale relativo all'estrazione del petrolio, degli altri combustibili fossili in genere, del loro trasporto, del loro utilizzo globale e infine, della combustione dei prodotti derivanti da essi, è l'inevitabile conseguenza di aver generato cambiamenti climatici irreversibili.

Durante la combustione viene rilasciata in atmosfera una gran quantità di inquinanti come l'anidride carbonica CO_2 , il monossido di carbonio CO , gli ossidi di azoto NO_x ed i composti carboniosi (COV);. L'anidride carbonica in particolare, assieme ad altri gas come NO_x e CH_4 , è in grado di assorbire determinate lunghezze d'onda dell'infrarosso cosicché non tutta la radiazione IR emessa dall'atmosfera e dalla superficie terrestre sfugge direttamente nello spazio. Una volta assorbita, questa viene riemessa in modo casuale e quindi, una parte di tale radiazione ritorna alla superficie terrestre, dove viene riassorbita, riscaldando di nuovo la superficie dando vita ad un fenomeno conosciuto come effetto serra. Un aumento della concentrazione del CO_2 nell'atmosfera, provocata dalla combustione dei combustibili fossili, impedisce alle radiazioni IR, in particolare le radiazioni a $15\mu\text{m}$, di sfuggire nello spazio e ne consegue un ulteriore aumento dell'effetto serra⁵.

Tale fenomeno ha provocato un innalzamento di circa 0,6°C della temperatura media mondiale dall'inizio del XX secolo con il conseguente rischio di andare incontro a cambiamenti climatici di vasta portata.

Basti considerare, che a livello globale, le emissioni di anidride carbonica sono in aumento: dai 37 miliardi di tonnellate del 1990, si è passati ai 45 del 2005 e ai 49 del 2010. Non solo, nel caso la proiezione prosegua, il trend attuale porterà a 52-57 miliardi nel 2020⁶. Senza impegni di riduzione di gas serra, quindi, cresce la probabilità di andare oltre i due gradi centigradi di surriscaldamento entro la fine del secolo, con forti rischi di cambiamenti climatici estremi.

Certo il mondo scientifico come anche quello politico di alcuni paesi stanno cercando di limitare l'emissione della CO₂ ad esempio attraverso l'introduzione di una carbon tax, o attraverso lo sviluppo di processi più efficienti nell'impiego dell'energia, o ancora mediante nuove tecnologie in grado di catturare l'anidride carbonica e depositarla in modo da impedirne l'emissione.

Questi provvedimenti sono inefficaci a contrastare l'aumento dell'emissione di gas serra e ad impedire il generarsi di conseguenze ambientali provocate dall'utilizzo dei combustibili fossili.

1.3 Fonti energetiche rinnovabili.

In tale scenario, e anche in seguito all'impatto del calo dell'offerta petrolifera sull'economia, la ricerca mondiale studia le possibili fonti di energia alternative rinnovabili e sostenibili in grado di sostituire i combustibili fossili. Esistono già diverse fonti alternative di energia più pulite, con un buon rendimento energetico e un minore impatto ambientale: l'energia solare, quella eolica, quella idroelettrica e quella geotermica. Un altro campo di produzione di energia alternativa molto diffusa è quella nucleare ma, sebbene lo sviluppo di energia nucleare e la conseguente diffusione di centrali nucleari abbiano permesso la produzione di energia ad alta densità ed in quantità consistenti, non si è evitato tuttavia il generarsi di problematiche dovute alla sicurezza degli impianti e alla concentrazione dei rifiuti radioattivi in siti di stoccaggio. Recentemente si è registrato un progressivo aumento della diffusione dell'energia derivata dalla produzione eolica e solare attraverso il perfezionamento delle tecnologie di produzione, che contribuiscono a rendere queste fonti energetiche più competitive rispetto all'impiego dei combustibili fossili.

L'energia solare, ad esempio, viene sfruttata attraverso utilizzo delle celle solari o fotovoltaiche, materiali semiconduttori in grado di trasformare la radiazione solare in corrente elettrica. Oggi, tuttavia, l'energia prodotta fornisce una minima parte dell'elettricità mondiale: generando globalmente circa 5000 mega watt, lo 0,15% del totale, nonostante la luce del Sole potrebbe fornire una quantità di energia di gran lunga superiore all'attuale consumo globale. Al contempo, l'energia eolica, che sfrutta la forza del vento per generare energia elettrica, è cresciuta con un ritmo

appena inferiore a quella del solare. Negli ultimi dieci anni, la potenza installata è aumentata del 25% l'anno, arrivando a sessantamila mega watt nel 2005. Con le tecnologie attuali, l'energia eolica potrebbe dare un contributo importante (fino al 20% a livello mondiale nel 2050) alla sostituzione dei combustibili fossili. L'installazione in mare di turbine eoliche efficienti a bassa velocità potrebbe avere un notevole impatto sul ruolo dell'energia eolica nel futuro. Come nel caso dell'energia solare, i principali problemi tecnologici riguardano lo sviluppo di sistemi più efficienti d'immagazzinamento e distribuzione in rete della potenza prodotta.

In definitiva, le celle solari, le turbine eoliche e altre fonti rinnovabili stanno progressivamente guadagnando terreno nel mercato energetico, ma sono ancora marginali rispetto ai combustibili fossili e l'economia mondiale deve fronteggiare diverse difficoltà per convertire il sistema energetico interamente a fonti rinnovabili.

Un'ulteriore difficoltà nel processo di conversione del sistema energetico, basato principalmente sull'utilizzo di combustibili fossili, ad uno prevalentemente fondato su energie pulite, risiede nella impossibilità di quest'ultime di soddisfare la crescente domanda di energia da utilizzare nei processi di produzione, nei trasporti ecc.

Infine, alcune caratteristiche delle fonti rinnovabili come l'impossibilità di immagazzinare l'energia prodotta, la dipendenza dai fattori atmosferici come il vento, la luce solare ecc. hanno spinto il mondo scientifico ad elaborare ipotesi di utilizzo di un vettore energetico come l'idrogeno, che possa rimediare ai limiti indicati nell'utilizzo di altre tecnologie alternative, poiché è un vettore energetico e come tale permette di immagazzinare energia.

1.4 L'idrogeno come fonte di energia.

L'idrogeno molecolare può considerarsi uno dei combustibili del futuro a basso impatto ambientale in quanto la sua combustione genera una quantità minima di inquinanti rispetto ad altri combustibili. In natura, però, non è possibile trovare l'idrogeno in forma molecolare, poiché esso si trova principalmente legato al carbonio nelle sostanze organiche. Pertanto, non è una fonte primaria di energia, ma “un vettore energetico” e quindi deve essere prodotto a partire da altri composti⁷ mediante diversi processi selezionati in base all'alimentazione, ed ai loro costi di produzione.

1.4.1. Processi di produzione da fonti fossili.

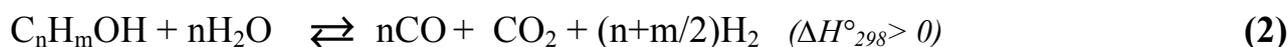
Quasi il 90% dell'idrogeno prodotto attualmente nel mondo proviene dai combustibili fossili attraverso diversi processi, nella tabella 1.1 sono stati riportati alcuni dei processi possibili e il tipo di alimentazione utilizzata.

Tipo d processo	Alimentazione
Steam reforming	Gas naturale, idrocarburi leggeri
Ossidazione parziale degli idrocarburi	Metanolo
Gassificazione	Carbone, sabbie bituminose,

Tabella 1.1. Processi per la produzione dell'idrogeno da combustibili fossili.

Oggi la produzione mondiale d'idrogeno è di circa 45 milioni di tonnellate⁸ di cui quasi il 48% proviene dal processo di reforming degli idrocarburi leggeri, principalmente dal metano.

Le tre principali reazioni coinvolte nel processo di steam reforming degli idrocarburi sono:



Negli impianti di steam reforming il processo avviene in tre reattori. Nel primo reattore si ha lo steam reforming del metano (1), una reazione fortemente endotermica ($\Delta H^\circ_{298} = 206,2 \text{ kJ/mol}$) che richiede alte temperature, intorno a 800°C , e basse pressioni. Nel secondo reattore la reazione va a completamento aumentando la temperatura di esercizio fino a 1000°C . Lo steam reforming è accompagnato dalla reazione di *water gas shift* (3) che è fondamentale nell'intero processo, poiché converte il CO formatosi, spostando di conseguenza l'equilibrio della prima reazione verso destra e favorendo la formazione d'idrogeno e CO_2 come prodotti, con il vantaggio di ottenerli a temperature più basse. Il CO è un veleno per alcuni dei catalizzatori utilizzati in questo processo come Pt e Rh⁹, quindi la sottrazione del CO dal processo porta un ulteriore vantaggio. Anche se il processo di *water gas shift* è un processo esotermico ($\Delta H^\circ_{298} = -41,2 \text{ kJ/mol}$), il processo complessivamente è endotermico, dunque è favorito ad alte temperature e basse pressioni. In base al

catalizzatore scelto e al rapporto molare idrocarburo/vapore la temperatura di esercizio varia da 550 a 800°C.¹⁰

Nello steam reforming di metano può avvenire anche una reazione indesiderata, quella di cracking di metano. Nonostante durante tale reazione si abbia la formazione dell'idrogeno, la sua produzione cala, in quanto la stessa porta alla formazione di coke, ricoprendo i pori del catalizzatore ed impendendogli il corretto funzionamento:



Il processo di steam reforming può essere condotto in presenza di diversi catalizzatori a base di Ni Co¹¹, o a base di metalli nobili come Pt, Rh, Ru,^{12 13} supportati sui diversi ossidi come, ad esempio, Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, MgO, anche se in genere si preferiscono i catalizzatori a base di Ni supportato. Il suo utilizzo, infatti, è dovuto al prezzo contenuto rispetto ai metalli nobili e la sua diffusa disponibilità. Si è osservato, che il nichel è in grado di rompere i legami di C-C e C-H ed inoltre, è un efficiente catalizzatore anche nella reazione di *water gas shift*, fondamentale nel processo SR.¹⁴

In definitiva, il processo di steam reforming di metano per la produzione di idrogeno è un processo efficiente, ad alte rese e maggiormente diffuso nel mercato. tuttavia, nella prospettiva di svincolarsi dalle fonti fossili, è necessario trovare altre materie di partenza.

1.4.2 Produzione dell'idrogeno da fonti rinnovabili.

La produzione dell'idrogeno può avvenire anche con l'utilizzo di fonti rinnovabili, ad esempio, partendo dall'acqua attraverso un processo di elettrolisi, che prevede una scissione di una molecola d'acqua, sfruttando l'energia elettrica. L'efficienza dell'intero processo è pari al 60%, ma in ogni caso utilizza una tecnologia costosa; Un ulteriore metodo di produzione d'idrogeno dalle fonti rinnovabili risiede nei processi termochimici con l'utilizzo delle biomasse come combustibili, tra cui: la pirolisi, la gassificazione, la digestione anaerobica e lo steam reforming di etanolo. La produzione di H₂ da biomassa è stata identificata come quella più ecosostenibile e praticabile per una soluzione a breve tempo, vista la natura rinnovabile della biomassa. Gli alcoli secondo alcuni studi¹⁵ hanno mostrato di essere dei buoni reagenti, in quanto facilmente reattivi e possono produrre miscele ricche di H₂. Particolari vantaggi risiedono nell'utilizzo dell'etanolo, un prodotto derivato dai processi fermentativi delle biomasse. Rispetto ad altri alcoli che potrebbero essere utilizzati nel processo come ad esempio il metanolo, l'etanolo non è tossico e può essere manipolato con facilità e sicurezza mentre, il metanolo, oltre ad essere tossico, viene prodotto da combustibili fossili. In conclusione, la produzione d'idrogeno a partire da SR di etanolo è un processo innovativo ed ecosostenibile che consentirebbe di diminuire il consumo di combustibili fossili favorendo il percorso di "decarbonizzazione". Questa soluzione dà la possibilità di ampliare lo spettro dei sistemi ecosostenibili utilizzati per la produzione d'idrogeno nel prossimo futuro.

1.6 Steam reforming di etanolo.

Con lo sviluppo di opportune tecnologie, lo steam reforming di etanolo può diventare un processo molto promettente per la produzione di idrogeno da fonti rinnovabili. Lo steam reforming di etanolo, dunque, è un processo catalitico che avviene coinvolgendo le seguenti reazioni:



La prima delle reazioni sopracitate (5) prevede una decomposizione di etanolo o il cracking con la formazione di metano, che successivamente reagisce con acqua portando alla formazione di CO e H₂ (6). La terza delle reazioni elencate, è la reazione di *water gas shift*.

In base alle diverse condizioni del processo, alle reazioni di *steam reforming* di etanolo possono verificarsi e competere ulteriori diverse reazioni. Queste portano alla formazione di sottoprodotti che conducono alla diminuzione della resa e a volte, anche alla disattivazione del catalizzatore stesso.

Tra le reazioni indesiderate che possono verificarsi durante il processo, le principali sono le seguenti:

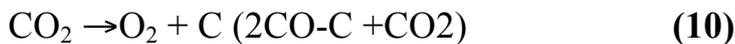
- La disidratazione dell'etanolo



- La decomposizione del metano:



- La reazione di Boudouard



- La reazione di deidrogenazione



La reazione di disidratazione (8) è una delle cause della disattivazione del catalizzatore, poiché genera come prodotto di reazione l'etilene. La sua formazione e successiva polimerizzazione dà origine alle lunghe catene carburiche che si depositano sul catalizzatore, disattivandolo. Questo fenomeno è conosciuto come "coking" ed è generato dal cosiddetto coke¹⁶. Anche la reazione di decomposizione di metano, insieme alla reazione di Boudouard, portano alla disattivazione del catalizzatore in quanto formano il carbonio solido (nerofumo) che si deposita sulla superficie catalitica impedendo l'adsorbimento dei reagenti gassosi sulla superficie del catalizzatore.

1.5.1 Catalizzatori per lo steam reforming di etanolo.

Dalle considerazioni fatte finora, risulta chiaro che il processo di steam reforming è molto complesso e può portare, a seconda delle condizioni, a prodotti diversi. Perciò, la scelta delle condizioni operative e soprattutto la selezione del catalizzatore diventano fondamentali nell'ottenimento del massimo delle rese in termini di idrogeno (minimizzare le reazioni secondarie e massimizzare la conversione dell'etanolo).

Esistono diversi tipi di catalizzatori per lo steam reforming di etanolo a base di ossidi metallici ⁷, metalli di transizione come Co, Ni o ancora metalli nobili come Rh¹⁷, Ru¹⁸, Pt ¹⁹, Pd²⁰, supportati sui diversi ossidi. Tuttavia, l'elevato costo di questi metalli e la loro scarsa disponibilità riducono il loro utilizzo come catalizzatori per lo steam reforming di etanolo.

In definitiva, grande attenzione è rivolta a sistemi a base di Ni e Co ^{21, 22} supportati principalmente su Al₂O₃ ²³. La loro "popolarità" come catalizzatori di steam reforming è dovuta all'elevata attività catalitica, alla capacità di scindere il legame C-C ed inoltre al loro inferiore costo rispetto ai metalli nobili. Il processo inoltre essendo endotermico deve essere svolto ad alte temperature (800°C), questo comporta utilizzo di enormi quantità di energia. La ricerca, quindi punta verso lo sviluppo di catalizzatori a base di Ni che possono funzionare efficacemente a temperature più basse con lo scopo di migliorare l'efficienza del processo²⁴.

1.5.2 Sistemi catalitici di Ni/ZrO₂.

Nello steam reforming di etanolo il supporto gioca un ruolo importante in quanto deve prevenire la sinterizzazione della fase metallica e massimizzare la sua dispersione quindi è risulta evidente che la scelta di supporto opportuno è fondamentale per ottimizzare le prestazioni di attività e stabilità.

Recentemente, il gruppo di ricerca presso cui è stato effettuato questo lavoro di tesi ha svolto degli studi circa l'effetto del supporto e delle condizioni di sintesi sull'attività di catalizzatori eterogenei a base di Ni²⁵⁻²⁷.

In particolare, si è osservato che la zirconia è adatta all'uso come supporto per il Ni nelle reazioni di steam reforming, grazie alla sua elevata area superficiale, alla resistenza chimica, termica e meccanica nelle condizioni di reazione, nonché alla sua capacità di stabilizzare la fase attiva, senza però comprometterne la disponibilità. Si è riscontrata, tuttavia, una certa disattivazione del catalizzatore in seguito alla deposizione di coke sulla sua superficie.

Esistono diversi modi per limitare la formazione del coke, come ottimizzazione delle condizioni operative aumentando ad esempio la pressione parziale del vapore per favorire la gassificazione dei eventuali residui.

In alternativa è possibile agire modificando opportunamente il catalizzatore. La zirconia è nota essere un solido acido, per la presenza di centri di Zr⁴⁺ coordinativamente insaturi che si comportano da acidi di Lewis^{28 29}, e poiché, come

sopra riportato, le reazioni secondarie responsabili della formazione del coke sono catalizzate da siti acidi, si è pensato di intervenire proprio su questo aspetto. In particolare, attraverso l'aggiunta di un ossido basico al supporto, si è tentato di limitare l'acidità di Lewis della zirconia, coinvolta nella formazione del coke.

2. SCOPO

Il gruppo di ricerca presso cui è stata svolta questa tesi ha effettuato recentemente degli studi sul miglior supporto per i catalizzatori a base di nichel, da utilizzare in processi di steam reforming di etanolo, per la produzione dell'idrogeno. Sono stati testati diversi supporti come SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ²⁵ e da questo studio è emerso che il catalizzatore a base di Ni supportato su ZrO_2 porta alle migliori prestazioni in termini di attività, rispetto agli altri supporti. Queste performance sono state attribuite ad alcune fondamentali caratteristiche della zirconia³⁰ tra cui il fatto che è in grado di inibire la sinterizzazione del metallo, ha una buona resistenza termica, meccanica e idrotermale, ed aumenta la selettività del processo verso la formazione del H_2 sopprimendo di conseguenza la formazione dei sottoprodotti.

Tuttavia, dai test catalitici è emerso che il bilancio del carbonio non viene chiuso al 100%, un risultato attribuibile alla formazione di coke, la cui presenza è stata accertata mediante misure HRTEM²⁶. La formazione del coke è dovuta principalmente ad una serie di reazioni secondarie che sono catalizzate dalla presenza dei siti acidi sul catalizzatore. La formazione del coke porta alla disattivazione del catalizzatore riducendone le sue prestazioni in termini di durata³¹.

L'obiettivo della tesi è stato quindi quello di provare a ridurre l'acidità di Lewis del supporto attraverso l'aggiunta di una funzione basica. Nella modifica del catalizzatore dovevamo però porre attenzione che non venisse variata l'area

superficiale del catalizzatore, indispensabile per una buona dispersione della fase attiva, e che il Nichel fosse tutto disponibile sottoforma metallica.

3. PARTE SPERIMENTALE

In questo capitolo della tesi è descritta la procedura di preparazione dei catalizzatori, che avviene attraverso due passaggi successivi. Il primo prevede la sintesi del supporto di ZrO_2 tramite la tecnica della precipitazione dell'idrossido a partire da una soluzione acquosa di un suo sale. Il secondo consiste nell'introduzione sul supporto stesso del metallo (Ni) e del promotore (CaO).

3.1 Sintesi di $Zr(OH)_4$ tramite la tecnica della precipitazione a pH costante³².

La tecnica prevede la precipitazione di $Zr(OH)_4$ a partire da una soluzione di $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ con una soluzione basica di NH_4OH . La soluzione di $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ va aggiunta goccia a goccia, contemporaneamente a una soluzione di idrossido d'ammonio, ad un volume noto di una soluzione di acqua basificata a pH 10. La figura 3.1 riporta l'attrezzatura utilizzata per la precipitazione.

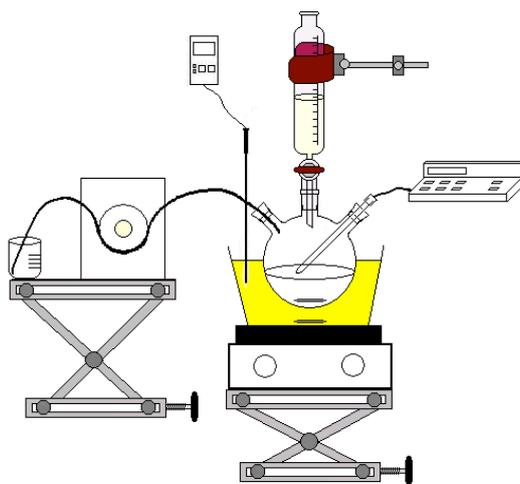


Figura 3.1. Lo schema dell'attrezzatura utilizzata nella precipitazione della zirconia.

Procedimento

In un pallone a tre colli posizionato su un agitatore magnetico sono stati introdotti 100 ml di H₂O deionizzata, basificata a pH 10 con alcune gocce di NH₄OH 33%. Il pH è stato monitorato costantemente tramite un pHmetro Metrohm 691.

A tale soluzione sono state aggiunte contemporaneamente, sotto costante e vigorosa agitazione (700 rpm), una soluzione di ZrOCl₂*8H₂O (p.a. ≥99,5 %*Sigma Aldrich*), ottenuta sciogliendo 26,1 g in 100 ml di H₂O deionizzata, e una soluzione di NH₄OH (33% di NH₃) (*Riedel-de Haën*). L'aggiunta è avvenuta utilizzando due pompe peristaltiche di tipo Ismatec Reglo con tubo in tygon di d. i.=0,64 mm, precedentemente tarate; le velocità di aggiunta delle due soluzioni (3,5 ml/min per la soluzione di ossicloruro di zirconio, 0,7 ml/min per quella dell'ammoniaca) sono state scelte in modo da mantenere il pH costante al valore di 10.0 ± 0.1. Terminata l'aggiunta del precursore, il precipitato è stato sottoposto ad un trattamento di invecchiamento a 90°C per 20 ore, al termine delle quali esso è stato raffreddato, quindi lavato con aliquote da 400 ml di acqua distillata tiepida (40 °C) allo scopo di eliminare i cloruri. L'assenza di cloruri è stata accertata mediante il saggio con AgNO₃. Una volta eliminati i cloruri, il precipitato è stato essiccato in stufa ventilata a 110°C per 20 h, infine macinato su un mortaio e pesato.

3.2 Introduzione di Ni e di CaO sull'idrossido di zirconio tramite co-impregnazione a secco.

L'introduzione di un metallo su un supporto avviene normalmente in due stadi. Il primo consiste nell'aggiungere un precursore del metallo sul supporto; il secondo prevede la decomposizione del precursore attraverso un trattamento di calcinazione, con formazione dell'ossido metallico.

La tecnica dell'impregnazione è uno dei metodi disponibili per l'introduzione di un metallo su un supporto. Con questa tecnica una soluzione contenente il precursore della fase attiva viene messo a contatto con il supporto; successivamente si essicca il campione per rimuovere il solvente. Nel caso in cui si utilizzi un eccesso di soluzione si parla di impregnazione a umido (*wet impregnation*); al contrario, se il volume della soluzione è esattamente uguale al volume dei pori del supporto si parla di impregnazione a secco (*incipient wetness impregnation*). In questo lavoro di tesi si è ricorsi alla tecnica dell'impregnazione a secco, che consente un controllo accurato della quantità di metallo introdotta sul supporto.

Procedimento

Prima di procedere con impregnazione è stato determinato il volume dei pori del supporto mediante una prova di bagnabilità che consiste nell'aggiungere piccole quantità note di acqua ad 1 g di $Zr(OH)_4$.

L'aggiunta dell'acqua continua finché il sistema è in grado di assorbirne. Noto il volume totale di acqua utilizzata è possibile calcolare il volume dei pori per unità di massa di supporto, che, nel nostro caso, è pari a 1,1 ml/g. Da questo valore si può ricavare il volume d'acqua necessario per l'impregnazione a secco di 10 g di $Zr(OH)_4$; questo valore è pari a 11 ml.

Tutti i campioni sono stati preparati con lo stesso tenore di Ni (10 wt% nominale), ma con diverse percentuali di CaO. In tabella 3.1 sono riportate le sigle dei vari catalizzatori e la relativa composizione.

Nome del campione	Tenore di Ni/ wt%	Tenore di CaO / wt%
Z Ni	10 wt%	-
Z Ca₃ Ni	10 wt%	3wt%
Z Ca₆ Ni	10 wt%	6wt%
Z Ca₉ Ni	10 wt%	9wt%

Tabella 3.1 La composizione dei catalizzatori preparati.

La preparazione di **ZNi** è stata eseguita sciogliendo l'opportuna quantità di $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (p.a. $\geq 98,5\%$ *Sigma-Aldrich*) in 11 ml di H_2O deionizzata. Tale soluzione è stata aggiunta goccia a goccia a 10 g di $Zr(OH)_4$ posti in un cristallizzatore. Dopo ogni aggiunta il campione veniva mescolato con una beccetta di vetro per favorire più possibile la dispersione della fase attiva.

Nel caso dei campioni dopati con CaO, è stata adottata la tecnica della co-impregnazione, che consiste nell'aggiunta simultanea dei due precursori. Di conseguenza entrambi i precursori ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, p.a. > 99%, Fluka) sono stati sciolti nel volume totale d'acqua a disposizione.

Una volta aggiunta tutta la soluzione, il catalizzatore è stato essiccato in stufa ventilata a 110°C per 20 h, infine macinato su un mortaio e pesato.

In seguito i campioni sono stati calcinati in flusso di aria a 500°C per 4 ore con la velocità di riscaldamento pari a $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori.

Sono state utilizzate diverse tecniche allo scopo di conoscere le proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori preparati:

- Riduzione in temperatura programmata (TPR)
- Assorbimento atomico
- Fisisorbimento di N₂
- Chemisorbimento di O₂
- Diffrazione a raggi X
- Spettroscopia FT-IR

3. 3.1 Assorbimento atomico

Il metodo consente la determinazione della quantità effettiva del nichel in campioni. La specie che deve essere determinata viene atomizzata e colpita con delle radiazioni di una determinata lunghezza d'onda.

Preparazione del campione per la determinazione del nichel e del calcio, tramite la disgregazione.

Per poter effettuare l'analisi con assorbimento atomico i campioni sono stati sottoposti alla digestione acida in un forno a microonde. Tale trattamento permette di disintegrare la matrice e portare il metallo in soluzione.

Procedimento

Prima della disgregazione, 100 mg di ciascun campione sono stati essiccati in stufa a 110°C per una notte.

50 mg di ogni campione sono stati trasferiti in recipienti in teflon ai quali sono stati aggiunti, nell'ordine, 5 ml di H₂O milli Q, 1,5 ml di HF, 3,0 ml di acqua regia. I recipienti sono stati chiusi, trasferiti nel digestore a microonde Milestone Ethos 1600 e sottoposti a un primo programma di mineralizzazione (tabella 3.2), quindi i campioni sono stati raffreddati e sono stati aggiunti 5.0 ml di soluzione sovrassatura di acido borico suprapuro per tamponare l'HF in eccesso e sciogliere eventuali residui.

I campioni sono stati nuovamente trasferiti nel digestore a microonde con un secondo programma, raffreddati e trasferiti in matracci da 100 ml e portati a volume con H₂O miliQ.

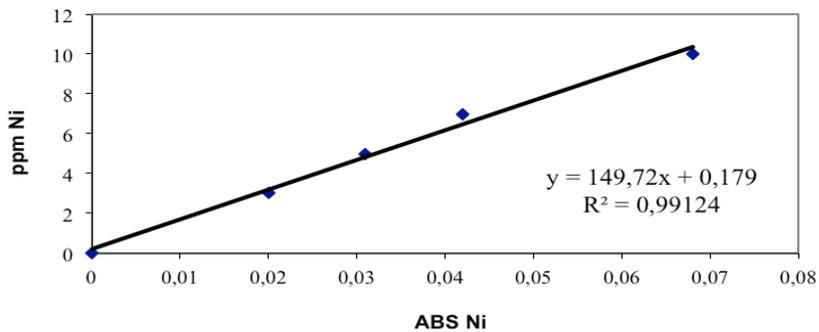
step	Tempo	watt
1° programma		
1	8 min	250
2	5 min	400
3	5 min	600
4	5 min	400
5	5 min	250
Ventilazione = 10 min		
2° programma		
1	5 min	250
2	1 min	0
3	5 min	500
Ventilazione =8 min		

Tabella3.2. La programmazione del microonde per la disgregazione dei campioni.

Analisi dei campioni per la presenza del nichel.

Le analisi di assorbimento atomico per la determinazione quantitativa del nichel sono state effettuate con lo strumento Perkin-Elmer Analyst 100 (fenditura=0,2 nm, tempo di lettura = 3s, corrente lampada = 10mA, λ di assorbimento = 341,5 nm) con sistema di atomizzazione a fiamma acetilene/aria 2 a 4. Come sorgente della radiazione stata utilizzata una lampada a catodo cavo.

Il sistema è stato tarato con soluzioni standard di riferimento In figura 3.2 è riportata la retta di taratura per il nichel.



ppm Ni	ABS Ni
3	0,02
5	0,031
7	0,042
10	0,068

Figura 3.2 Retta di taratura per Ni.

Tabella 3.3. Valori di assorbanza.

A questo punto sono stati analizzati i campioni, opportunamente diluiti (1:5 v/v) per rientrare all'interno del range di linearità. Sono state effettuate 5 letture per ogni soluzione.

Per la determinazione quantitativa del calcio si è proceduto come per il nichel, modificando opportunamente le condizioni operative dello strumento (fenditura=0,7 nm, tempo di lettura = 3s, corrente lampada = 10mA, l di assorbimento = 422,7 nm), ma non sono stati ottenuti dati riproducibili.

3.3.2 Analisi TPR (riduzione in temperatura programmata).

La tecnica permette di conoscere lo stato di ossidazione della fase attiva presente sul supporto, la temperatura di riduzione delle specie presenti ed eventualmente il tipo di interazione che si forma tra la fase attiva e il supporto. Il campione in esame viene sottoposto ad un trattamento in un flusso riducente, aumentando la temperatura con una velocità costante.

Procedimento

50 mg di catalizzatore sono stati introdotti in un reattore in quarzo, inserito all'interno di un forno. Una miscela riducente, composta da 5.00% di H₂ /Ar, è stata fatta fluire all'interno del reattore con un flusso di 40 ml/min e il campione è stato scaldato con una velocità pari a 10°C/min, da temperatura ambiente fino a 950°C. Il consumo di idrogeno è stato monitorato in funzione della temperatura tramite un TCD, un rilevatore a conducibilità termica.

3.3.3 Riduzione e passivazione dei catalizzatori.

Per studiare le proprietà chimico-fisiche del catalizzatore finale, i campioni sono stati ridotti prima di essere analizzati attraverso fisisorbimento di N₂, diffrazione di raggi X, FT-IR. Il trattamento riduttivo è stato condotto in condizioni analoghe a quelle usate nell'impianto di steam reforming di etanolo.

Procedimento

Sono stati pesati circa 1,5 g del campione e introdotti in un reattore in quarzo, posizionato all'interno di un forno verticale. Il campione è stato ridotto in H₂ (flusso 40 ml/min) a 500°C per un'ora, con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min fino a 500°C. Dopo il trattamento di riduzione il campione è stato lasciato a raffreddare fino a temperatura ambiente, sempre in flusso di H₂. In seguito è stato pulito dai eventuali residui di H₂ con He (flusso = 40 ml/min) e infine passivato con una miscela di 5% O₂/He con flusso di 50 ml/min.

3. 3.4 Analisi dell'area superficiale con fisisorbimento di N₂.

Le prestazioni di un catalizzatore eterogeneo dipendono molto dalle sue caratteristiche morfologiche, come ad esempio l'area superficiale, presenza e forma dei pori, dunque la loro conoscenza diventa di una rilevante importanza.

La tecnica utilizzata per la determinazione dell'area superficiale del catalizzatore è il fisisorbimento di N₂. Esso consiste nell'adsorbimento fisico di un gas, nel nostro caso N₂, sulla superficie del catalizzatore alla sua pressione di condensazione. Da questa misura si ottiene un'isoterma di adsorbimento, e dalla sua forma si possono ricavare le informazioni sul sistema poroso.

Basandosi sulla classificazione IUPAC esistono sei tipi di isoterme³³, figura 3.4, tra le quali le più importanti sono: l'isoterma di tipo I, caratteristica per i sistemi microporosi e l'isoterma di tipo II per quelli macroporosi.

L'isoterma di tipo IV è tipica di sistemi mesoporosi, caratterizzati dal fenomeno di isteresi, che si manifesta quando le curve di adsorbimento e desorbimento hanno i cammini diversi e non coincidono.

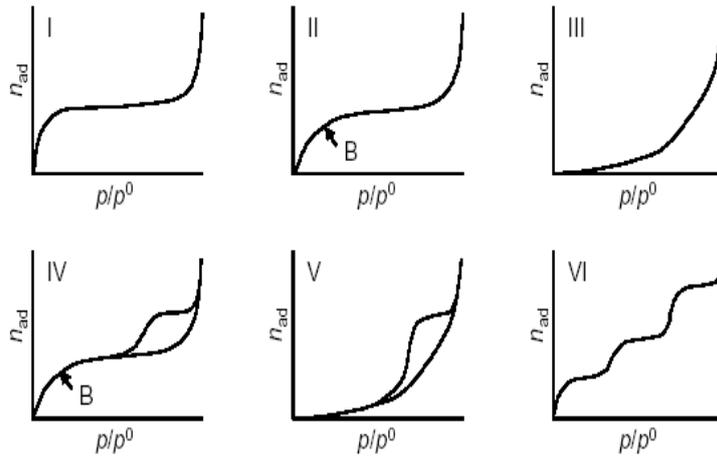


Figura 3.4 La classificazione delle isoterme secondo IUPAC.

La determinazione dell'area superficiale

L'area superficiale del catalizzatore è stata ricavata applicando il modello proposto da Brunauer, Emmett e Teller³⁴ (BET) che si basa sulla teoria sviluppata da Langmuir ma amplificata ad adsorbimento multistrato.

Il modello prevede alcune semplificazioni :

- in tutti gli strati, tranne nel primo, il calore di adsorbimento è uguale al calore molare di condensazione
- in tutti gli strati, tranne nel primo, le condizioni di evaporazione-condensazione sono identiche, cioè $v_2 = v_3 = \dots = v_i$ $a_2 = a_3 = \dots = a_i$
- quando $p=p_0$, si ha la condensazione del gas sulla superficie del solido, cioè il numero di strati diventa infinito.³⁵

Dunque la sommatoria rispetto al numero di strati infinito porta alla seguente equazione:

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

dove V_m è il volume del monostrato, V è il volume del gas assorbito, e la p_0 la pressione di saturazione ad una data temperatura, mentre C è una costante che determina la differenza tra calore di adsorbimento e di liquefazione.

Sapendo che l'area occupata da una molecola di N_2 è pari a $0,162 \text{ nm}^2$, dall'equazione possiamo determinare il numero di molecole che coprono la superficie del catalizzatore dunque l'area superficiale del catalizzatore.

Porosità

La tecnica di fisisorbimento ci permette determinare anche la distribuzione dimensionale dei pori presenti sulla superficie del campione. In particolare per i sistemi mesoporosi viene utilizzato il modello BJH, proposto da Barrett, Joyner e Halenda ³³. Il metodo si basa sull'equazione di Kelvin (2):

$$d = \frac{-4\sigma V_L}{RT \ln (P/P_0)} + 2t \quad (2)$$

che permette di calcolare il diametro (d) dei pori alla pressione di condensazione capillare.

Procedimento

Le misure di fisisorbimento sono state eseguite con uno strumento ASAP 2010 della Micromeritics. Prima di essere analizzato, il campione è stato essiccato in stufa ventilata a 110°C per 20 h , quindi pretrattato in vuoto a 300°C per 2 ore, allo scopo di eliminare umidità o altre impurezze che potrebbero essersi adsorbite sulla superficie del catalizzatore.

3.3.5 Chemisorbimento di O₂

Mediante la tecnica a pulsii descritta in letteratura³⁶ questa tecnica è stata determinata la quantità del nichel sul supporto. Il campione in esame è stato trattato con un gas capace di chemisorbirsi sulla superficie della fase metallica. Il volume di gas chemisorbito normalizzato per la quantità di metallo presente può essere utilizzato per determinare la quantità di siti attivi presenti.

Procedimento

Circa 100 mg di catalizzatore in polvere è stato posto prima in stufa a 110°C, per una notte e successivamente raffreddati in essiccatore.

In seguito il campione è stato trasferito in un reattore di quarzo ad U. Prima di procedere con l'analisi il campione è stato sottoposto ad un pretrattamento di riduzione in H₂ a 500°C per un'ora con un flusso di 40 ml/min. La T viene fatta salire gradualmente da quella ambiente fino ad 450 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min, e quindi fino a 500 °C con una velocità di 5 °C/min; una volta raggiunti i 500 °C, tale T viene mantenuta costante per 180 min. In seguito, il campione viene pulito con flusso di He pari a 40 ml/min a 500°C per un'ora, in modo da ripulire la superficie del catalizzatore dall'idrogeno. Infine il campione sempre con flusso di He è stato raffreddato a temperatura ambiente. Una volta raggiunta la temperatura ambiente, il reattore è posto in un bagno del glicole a temperatura pari a 25°C. Ad intervalli regolari tramite la valvola campionatrice (loop) viene iniettato nel porta campioni un volume noto di una miscela gassosa 5%O₂/Ar. Sono stati effettuati pulsii

di volume pari 0,231ml. I pulsii sono stati intervallati di 90 secondi, durante i quali veniva mandato sul campione solo inerte. Tramite il rivelatore TCD presente all'uscita del letto catalitico ed interfacciato con un integratore, vengono registrati i picchi e le loro aree dovuti al passaggio della miscela di O₂. In figura 3.5 è presente un esempio di tipico grafico registrato in un chemisorbimento a pulsii.



Figura 3.5. Un esempio di grafico registrato in un chemisorbimento a pulsii.

Come si notare in, si può suddividere il grafico in 3 parti: quella iniziale dove non compaiono picchi, che corrisponde al chemisorbimento quantitativo del gas da parte del catalizzatore; la seconda parte, dove i picchi hanno area crescente, corrispondente ad un chemisorbimento parziale; ed infine la terza parte che mostra dei picchi di area pressoché costante, indice che il campione non adsorbe più gas perché i siti attivi sono stati saturati.

Il volume di gas chemisorbito dal campione per grammo di metallo, standardizzato a 0°C e 1 atm (STP), è calcolato attraverso l'equazione 3:

$$\frac{ml\ O_2\ (0^\circ C)}{g\ Ni} = \frac{ni \times V_{tot} \times ml\ O_2 / 100\ ml\ di\ gas \times 273,2\ K}{g\ di\ campione \times g\ Ni / 100g \times (273,2K + T_{del\ loop}^\circ C)} \quad (3)$$

dove n_i è il numero di pulsi chemisorbiti, espresso come:

$$n_i = \sum_1^N \left(1 - \frac{S_j}{S_0}\right) \quad (4)$$

Dove S_0 è l'area dei picchi di saturazione, S_j è l'area del pulso j -esimo e N il numero totale dei pulsi.

In seguito con l'equazione (5) viene ricavato il diametro medio delle particelle di Ni:

$$\varnothing \text{ (nm)} = \frac{K \times V_m \times C_m}{V_g \times S_{av} \times N_A \times \rho_m} \quad (5)$$

dove C_m la densità superficiale degli atomi metallici, ρ_m densità del metallo, V_g volume di gas chemisorbito per gramo di metallo, S_{av} stechiometria media di chemisorbimento.

3. 3. 6 Misure FTIR (spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier).

È stata valutata la presenza (analisi qualitativa) e la forza (analisi semi-quantitativa) di siti acidi di superficie ed individuarne il carattere (Lewis e/o Brønsted).

Nel caso specifico dei campioni in esame, l'analisi IR della loro acidità è stata condotta impiegando come molecola sonda il monossido di carbonio (CO): come è noto dalla letteratura³⁷, analizzando le modificazioni che intercorrono nello spettro roto-vibrazionale della molecola di CO allo stato gassoso prima e dopo

l'adsorbimento su una superficie che contenga siti cui il CO è in grado di coordinarsi, si è in grado di identificare quali specie siano presenti sul solido in esame.

Gli spettri FTIR sono stati ottenuti con uno strumento Perkin Elmer 2000 (lampada SiC, rivelatore MCT (lega HgCdTe) operativo a -196°C , risoluzione spettrale 4 cm^{-1}), compattando il materiale solido in pastiglie autosupportanti dell'ordine di $\sim 25\text{ mg cm}^{-2}$. I campioni così preparati sono stati posti in una cella di quarzo, dotata di finestre di KBr (materiale trasparente alla radiazione IR), la quale è stata connessa ad una linea a vuoto in vetro (pressione finale residua $< 10^{-5}$ Torr, ottenuta con accoppiamento di una pompa rotativa e di una pompa turbo molecolare), e successivamente pre-trattati a $T= 300^{\circ}\text{C}$ in ossigeno. Gli spettri riportati si riferiscono alle polveri così trattate.

3.3.7 Caratterizzazione con analisi XRD.

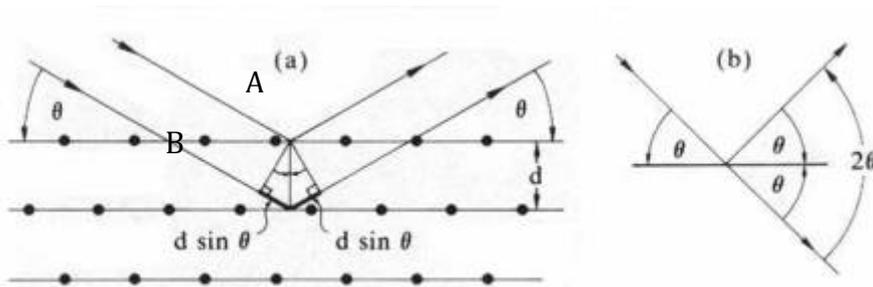
La diffrazione di raggi X è una tecnica che consente di analizzare le caratteristiche strutturali di un materiale solido e permette di riconoscere le sue fasi cristalline. Si basa sull'interazione che si forma tra la radiazione X emessa e gli atomi del solido analizzato.

Una volta che i raggi X colpiscono gli atomi del reticolo cristallino, essi danno origine alle nuove radiazioni che interferiscono tra di loro, dando origine alle interferenze costruttive o interferenze distruttive, se le nuove radiazioni interagiscono in modo negativo.

La diffrazione di raggi X di un materiale cristallino è stata spiegata da Bragg.

Secondo la sua teoria i raggi X che colpiscono gli atomi del reticolo sono riflessi specularmente, questo significa che l'angolo di incidenza è uguale all'angolo di riflessione. Solo una piccola frazione della radiazione viene riflessa

Quando due fasci di radiazione colpiscono gli atomi del reticolo, vengono riflessi in modo speculare. Il fascio B (figura 3.5) percorre il cammino in più rispetto al fascio A. Se questo cammino addizionale è uguale a un multiplo della lunghezza d'onda secondo un numero intero, i due fasci rimangono in accordo di fase e formano una macchia su uno schermo di osservazione. In base alla figura di macchie e all'equazione di Bragg : $n\lambda = 2d \sin \theta$, si può calcolare la distanza d fra i piani del reticolo.



Dall'analisi quindi otteniamo un diffratogramma, che permette di identificare materiali cristallini, confrontando la posizione e l'intensità dei picchi ottenuti dalla diffrazione con i campioni standard conoscere le informazioni sulla natura del reticolo.

Procedimento

Le misure di diffrazione di raggi X sono state eseguite dal Prof. Giuseppe Cruciani presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara.

Lo strumento utilizzato per le analisi è un diffrattometro automatico Philips PW 1829/00, dotato di monocromatore sul raggio diffratto (radiazione $\text{CuK}\alpha_{1,2}$) ed operante a 40 kV e 30 mA.

I riflessi nella regione ad alto angolo sono stati raccolti nelle seguenti condizioni sperimentali:

- stepsize = $0,02^\circ$
- fenditure divergenti, riceventi
- antiscatter: $1/2^\circ$, 0,1 mm, $1/2^\circ$
- intervallo $2\theta = 10-60^\circ$
- time/step = 3 secondi

3. 4 Test di attività.

Le prove di attività catalitica nella reazione di steam reforming di etanolo sono state eseguite in collaborazione con l'università di Milano presso il laboratorio della Dott.ssa Ilenia Rossetti, che dispone di un impianto micropilota continuo per lo SR di etanolo.

Il reattore utilizzato nelle prove è un reattore tubolare a letto fisso in acciaio (d. i.=0,9 m; H= 40cm) scaldato con un forno elettrico controllato da un Eurotherm 3204 TIC.

All'interno del reattore sono stati introdotti 500 mg di catalizzatore setacciato (granulometria 0,15-0,25mm) e diluito in rapporto 1:3 (vol/vol) con SiC. L'attivazione del catalizzatore è stata realizzata mandando un flusso pari a 50 cm³/min di una miscela di H₂ (20%) in N₂, con la velocità di riscaldamento pari a 10°C/min fino a 500°C, per un'ora.

Le prove sono state effettuate mandando un flusso (0,017 cm³/min) di H₂O e etanolo in rapporto 3:1 (mol/mol) per mezzo di una pompa da HPLC Hitachi, mod. L7100, 56 cm³/min di N₂, usato come standard interno, e 174 cm³/min di He, usato come carrier. La temperatura di reazione è di 500°C.

I gas uscenti sono stati analizzati con un gas cromatografo con due colonne in serie (MS e Poraplot Q), dotato di un TCD calibrato per la determinazione di etanolo, acetaldeide, acido acetico, H₂O, etilene, CO, CO₂ e H₂. L'analisi dei gas uscenti è stata effettuata per tutta la durata del test (8 ore).

In seguito, allo scopo di quantificare la formazione del coke è stato calcolato il bilancio di carbonio, secondo la seguente equazione (5):

$$\text{bilancio di C\%} = \left\{ \frac{[(\text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \times 2)_{in} - \sum(\text{mol C}_x \times x)_{out}]}{(\text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \times 2} \right\} \times 100 \quad (5)$$

dove x_i è il numero di atomi di carbonio in una molecola i , mol C_x è il numero di moli di carbonio.

Le prestazioni catalitiche sono state valutate calcolando la conversione e la selettività verso CH_4 , CO_2 e CO secondo l'equazione (6), ed infine la selettività (equazione 7)

$$\text{conversione } X_i = \frac{(\text{mol}_{in} - \text{mol}_{out})}{\text{mol}_{in}} \quad (6)$$

dove mol_{in} sono i moli della specie i all'ingresso, mol_{out} è il numero di moli della specie i all'uscita dal reattore;

$$\text{selettività} = \frac{(\text{mol } i / \nu_i)}{(\text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{in} - \text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{out})} \quad (7)$$

dove ν_i è il coefficiente stechiometrico della specie i , $\text{mol } i$ è riferito al numero di moli della specie i .

4. RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 Determinazione della quantità di nichel attraverso analisi di assorbimento atomico.

Nella tabella 4.1 sono riportati i valori relativi al contenuto effettivo di nichel ottenuti attraverso misure di assorbimento atomico.

Campione	Media Ni wt %
<i>Z Ni</i>	8,2
<i>Z Ca₃ Ni</i>	8,0
<i>Z Ca₆ Ni</i>	8,3
<i>Z Ca₉ Ni</i>	8,1

Tabella 4.1. Contenuto effettivo del nichel nei campioni preparati.

Dall'analisi effettuata, si è verificato che su tutti i campioni è presente una quantità di Ni inferiore rispetto al valore nominale (10wt%). Questo risultato può essere dovuto al carattere fortemente igroscopico del precursore di Ni utilizzato, che ci ha portati a commettere un errore in fase di pesata. Questo errore, tuttavia, è un errore sistematico, avente la stessa entità per tutti i campioni. Si può osservare, infatti, che la percentuale effettiva di Ni è dell'8 wt% per tutti i catalizzatori, che sono quindi assolutamente confrontabili.

Per quanto riguarda l'ossido di calcio, è stato addizionato con le seguenti quantità: 3, 6, 9 wt%, e per la determinazione del loro contenuto nei campioni si rimanda al paragrafo 3.3.1.

4.2 Proprietà fisiche dei catalizzatori.

Il supporto di Ni/ZrO₂ è caratterizzato dalla presenza dei siti acidi di Lewis³⁸ e con l'aggiunta di un promotore basico, CaO, abbiamo voluto diminuire parzialmente questa acidità³⁹. E' possibile che l'aggiunta di questo promotore al sistema catalitico provochi dei cambiamenti del catalizzatore a livello strutturale e che alteri l'interazione esistente tra il supporto e la fase attiva, modificando inevitabilmente anche le prestazioni del catalizzatore finale⁴⁰. Pertanto, siamo andati a verificare se l'aggiunta del promotore CaO al supporto di Ni/ZrO₂ porti a delle variazioni morfologiche o strutturali del catalizzatore.

4.2.1 Fisisorbimento di N₂

L'analisi di fisisorbimento di N₂ ci ha permesso di verificare se l'aggiunta di CaO modifichi la struttura e la morfologia del catalizzatore di Ni/ZrO₂.

Figura 4.1 è riportata l'isoterma di adsorbimento e desorbimento del campione non drogato **Z Ni**.

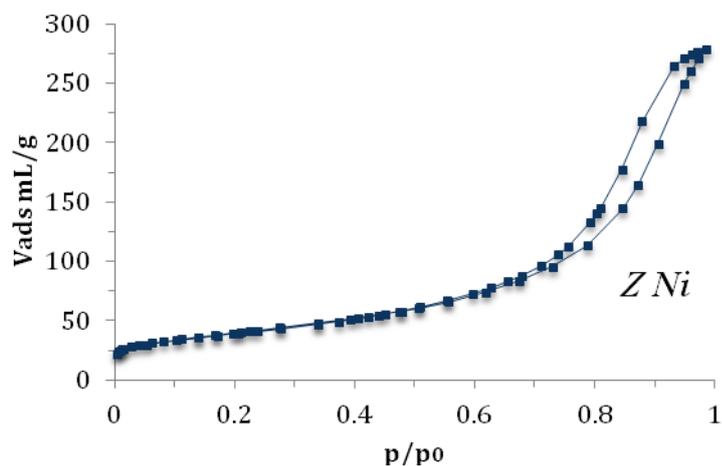


Figura 4.1 Isotherma di fisisorbimento relativa al campione ZNi.

Basandoci sulla classificazione IUPAC possiamo affermare che si tratta di un'isoterma di tipo 4, che rappresenta un sistema di tipo mesoporoso ³³.

I sistemi promossi non presentano sostanziali differenze rispetto al sistema non drogato (figura 4.2).

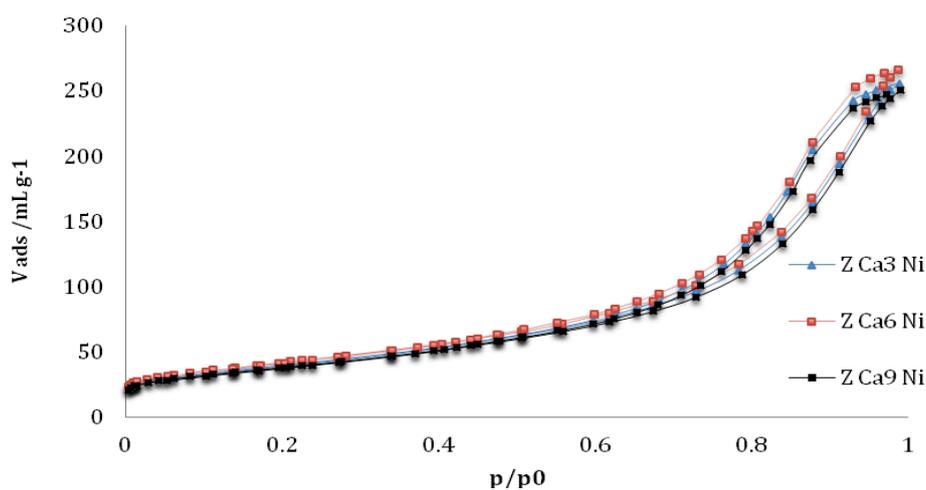


Figura 4.2 Isotherme di fisisorbimento relative ai campioni contenenti CaO.

In tabella 4.2. sono riportati i valori di area superficiale e il diametro medio dei pori, calcolato nel ramo di adsorbimento, dei campioni preparati. Si nota che l'area superficiale nei sistemi promossi è sottoposta ad una variazione minima.

Nome del campione	% wt di CaO	Area superficiale BET (m²/g)	Diametro medio dei pori (nm)
<i>Z Ni</i>	-	141	12
<i>Z Ca₃ Ni</i>	3wt%	150	11
<i>Z Ca₆ Ni</i>	6wt%	142	10
<i>Z Ca₉ Ni</i>	9wt%	135	11

Tabella 4.2. I valori dell'area superficiale e del diametro medio dei pori dei catalizzatori preparati.

Infatti, confrontando le varie isoterme dei campioni promossi possiamo affermare che la presenza di CaO nei catalizzatori non conduce alla variazione della morfologia rispetto al campione non drogato, infatti i sistemi dopati mantengono pressoché inalterata la loro struttura mesoporosa.

Siamo quindi andati ad indagare l'influenza del drogante nell'interazione supporto/fase attiva⁴¹. Queste misure sono state condotte attraverso la tecnica TPR: Riduzione in Temperatura Programmata.

4.2.2 Analisi TPR.

In figura 4.3 è riportato il profilo TPR del catalizzatore di *Z Ni*.

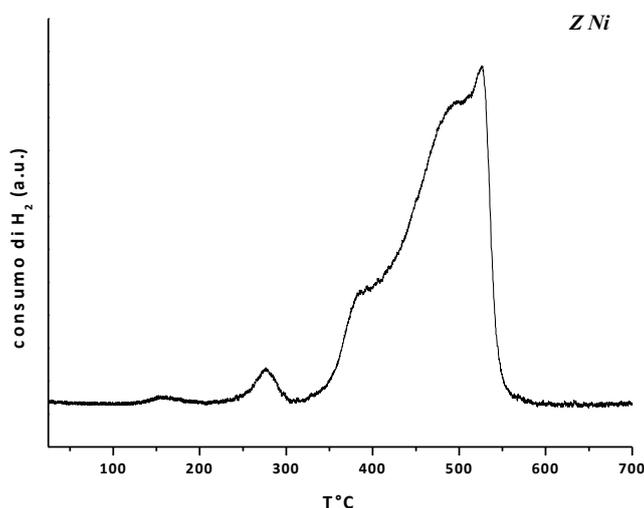


Figura 4.3 Il profilo TPR relativo al campione ZNi.

Dalla figura si nota la presenza di vari picchi di riduzione. Poiché la riduzione del Ni²⁺ avviene in un solo stadio⁴², i diversi picchi del profilo TPR possono essere attribuiti a specie NiO interagenti più o meno fortemente con il supporto²⁵. In particolare il primo picco a 280 °C può essere attribuito alla riduzione delle specie di NiO non interagenti con il supporto, e che per questo motivo sono più facilmente riducibili. È noto, infatti, che NiO non supportato si riduce a circa 280 °C^{43,44}. Il picco a temperatura pari 380 °C è riferito alle specie di NiO interagenti in modo debole con la superficie del supporto, mentre l'involuppo di picchi posizionato tra 480 e 520 °C è caratteristico delle specie di NiO che instaurano una forte interazione con la superficie della zirconia e di conseguenza si riducono a temperature più alte^{45,46}. Andando ad analizzare i profili TPR dei campioni promossi, figura 4.4, si può

osservare che il sistema catalitico subisce una modifica. Tutti i catalizzatori presentano un'estesa regione di riduzione in un range che va da 250°C a 650°C. L'effetto più evidente dell'aggiunta di CaO sul profilo TPR è un aumento dell'intensità del picco a più bassa temperatura, a scapito dell'intensità dei picchi successivi, all'aumentare della % di CaO: sembra quindi che CaO aumenti la riducibilità di NiO. Questo comportamento può essere spiegato considerando la possibile formazione di vacanze di ossigeno in seguito alla sostituzione di Zr^{4+} con Ca^{2+} ^{47 48}. Le vacanze di ossigeno possono interagire con l'ossigeno di un NiO localizzato nelle vicinanze, indebolendo il legame Ni-O e facilitandone quindi la riduzione. Un aumento della quantità di CaO fa aumentare il numero di vacanze di ossigeno e, di conseguenza, la quantità di NiO ridotto a temperatura più bassa.

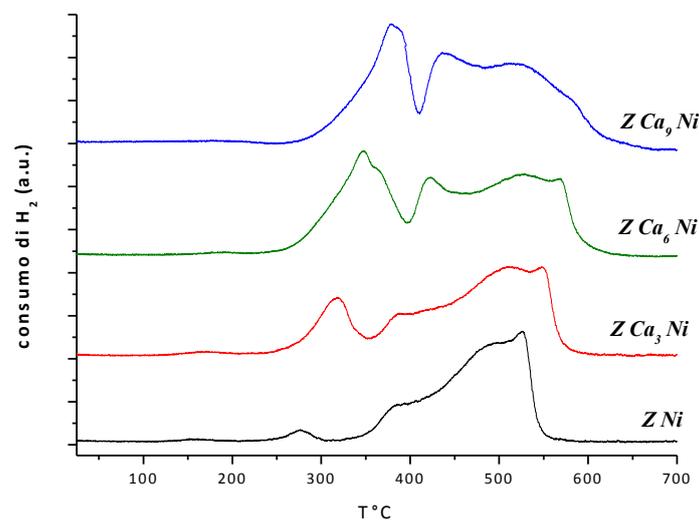


Figura 4.4 Profili TPR dei campioni preparati.

Al fine di verificare se lo ione Ca^{2+} (0,99 Å) effettivamente va a sostituire lo Zr^{4+} (0,84 Å) nel reticolo del supporto, sono state eseguite le misure di diffrazione di raggi X.

4.2.3 Diffrazione di raggi X.

In figura 4.5 vengono riportati il diffrattogramma del catalizzatore non drogato (Z Ni) e dei campioni promossi con diverse percentuali di CaO (ZCa_3Ni ; ZCa_6Ni ; ZCa_9Ni). È stato analizzato anche il supporto Z (non riportato nella figura).

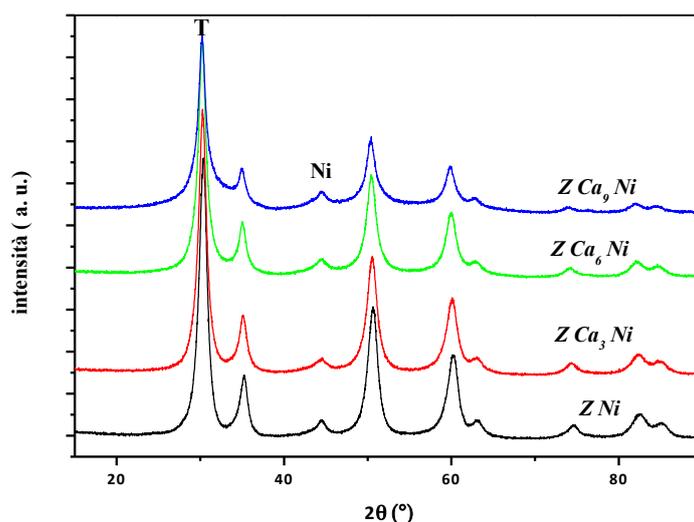


Figura 4.5 Diffrattogramma ai raggi X dei campioni preparati.

Dall'analisi del supporto (non riportato in figura) si è verificato che la zirconia pura è presente in 70% in fase tetragonale e in 30 % in fase monoclinica, mentre dalla figura 4.5 si evince che in tutti i diffrattogrammi dei campioni preparati il supporto è costituito solo la fase tetragonale indice che la presenza del Ni stabilizza la fase tetragonale metastabile⁴⁹.

Inoltre, tutti sono caratterizzati anche dalla presenza del picco di Ni con il valore caratteristico $2\theta = 44.5^\circ$, e nessun picco si riferisce alla presenza di NiO ($2\theta = 43.4^\circ$) e questo sembra indicare che il trattamento in H_2 a $500^\circ C$ provoca la completa riduzione di NiO. Al contrario, non sembrano presenti picchi relativi a specie di Ca. Andando ad analizzare in dettaglio la posizione del picco a 30° (figura 4.6), tipico della t-ZrO₂, si osserva che all'aumentare della quantità di CaO nei campioni promossi, si ha uno shift del picco verso angolazioni minori. Lo spostamento potrebbe essere attribuito ad una variazione dei parametri di cella della zirconia.

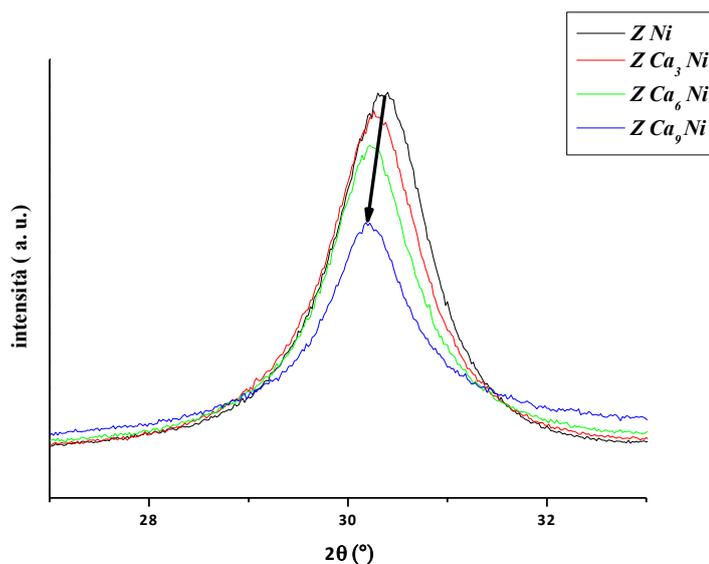


Figura 4.6 L'ingrandimento del picco a 30° degli spettri di diffrazione dei catalizzatori preparati.

In particolare, se andiamo a esaminare il grafico delle variazioni relative dei parametri di cella della zirconia rispetto alla percentuale di CaO (figura 4.7), osserviamo un incremento graduale e proporzionale dei parametri all'aumentare della quantità di CaO. Questo dato potrebbe effettivamente indicare che il Ca^{2+} entra nel

reticolo della zirconia. Questa sostituzione crea un aumento del volume di cella, poiché il raggio ionico di Ca^{2+} (0,99 Å) è maggiore di quello di Zr^{4+} (0,84 Å), causando un aumento della distanza interplanare⁵⁰.

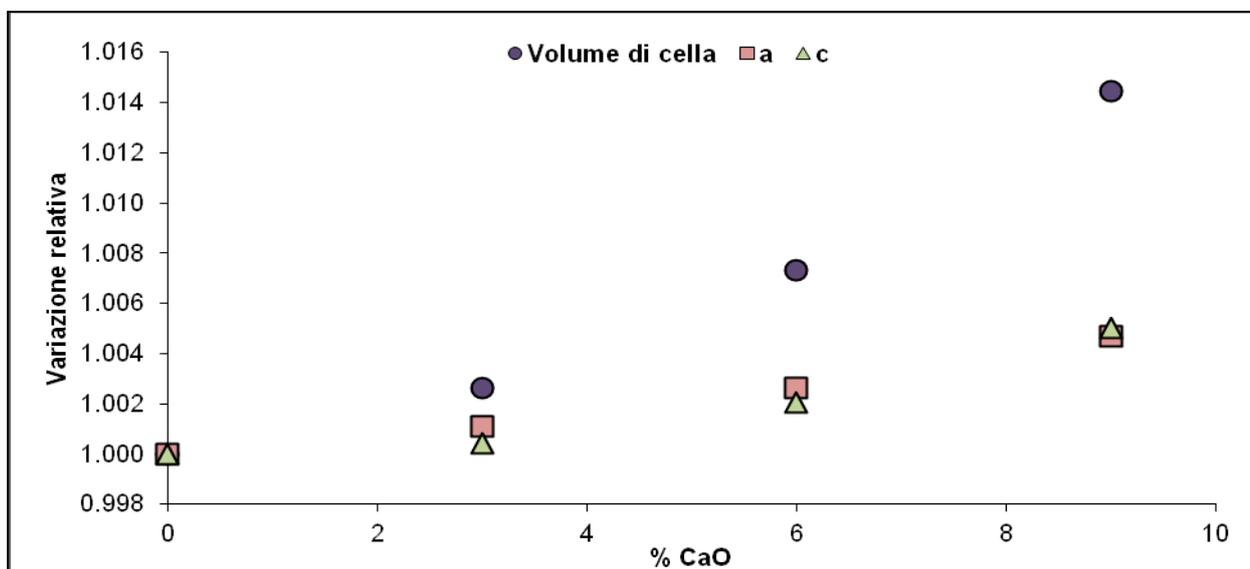


Figura 4.7. La variazione dei parametri di cella rispetto al contenuto di CaO.

Dai diffratogrammi è stato inoltre possibile, attraverso raffinamento Rietveld, determinare il diametro delle particelle di Ni. Dall'analisi è emerso che il diametro medio delle particelle di Ni è lo stesso per tutti i campioni ed è pari a 5nm. Questo dato è coerente con i dati ottenuti dall'analisi di chemisorbimento di O_2 , un'altra tecnica che permette di determinare il diametro medio delle particelle metalliche. Nella tabella 4.3 sono riportati i valori medi dei diametri di particelle di Ni presenti nei campioni determinati via chemisorbimento di O_2 .

campione	%wt CaO	Diametro delle particelle Ni nm
<i>Z Ni</i>	-	4 nm
<i>Z Ca₃ Ni</i>	3%Ca	4 nm
<i>Z Ca₆ Ni</i>	6%Ca	5 nm
<i>Z Ca₉ Ni</i>	9%Ca	5 nm

Tabella 4.3. I valori di diametri delle particelle di Ni determinato via chemisorbimento di O₂.

In questo caso l'aggiunta del CaO, in varie percentuali, non modifica in modo significativo le dimensioni delle particelle del Ni nei sistemi catalitici promossi rispetto al catalizzatore non promosso. Possiamo quindi affermare che la presenza di CaO con le quantità impiegate, nei catalizzatori a base di Ni/ZrO₂, non modifica la dispersione della fase metallica, una caratteristica importante legata all'attività del catalizzatore.

Come abbiamo ipotizzato inizialmente, l'aggiunta del CaO ha effetti su alcune proprietà chimico-fisiche del catalizzatore come, ad esempio, l'interazione tra la fase metallica ed il supporto. Sembra invece non influenzare altre caratteristiche come l'area superficiale o la dispersione della fase metallica. Attraverso l'analisi FT-IR, siamo andati ad osservare se realmente il dopaggio con CaO ha diminuito la quantità di siti acidi di Lewis, caratteristici per il supporto ZrO₂.

4.2.4 FT-IR

Le analisi di spettroscopia FT-IR sono state eseguite dalla Dott.ssa Giuseppina Cerrato presso il Dipartimento di Chimica - NIS, Centro di Eccellenza dell'Università di Torino.

In figura 4.8 sono riportati gli spettri dei campioni, si evince che tutti campioni, incluso quello contenente il 3% di CaO (non riportato poiché presenta caratteristiche del tutto simili allo Z9Ca10Ni), mostrano le tipiche funzionalità intrinseche dei sistemi ossidici (puri o misti) a base di ZrO_2 .

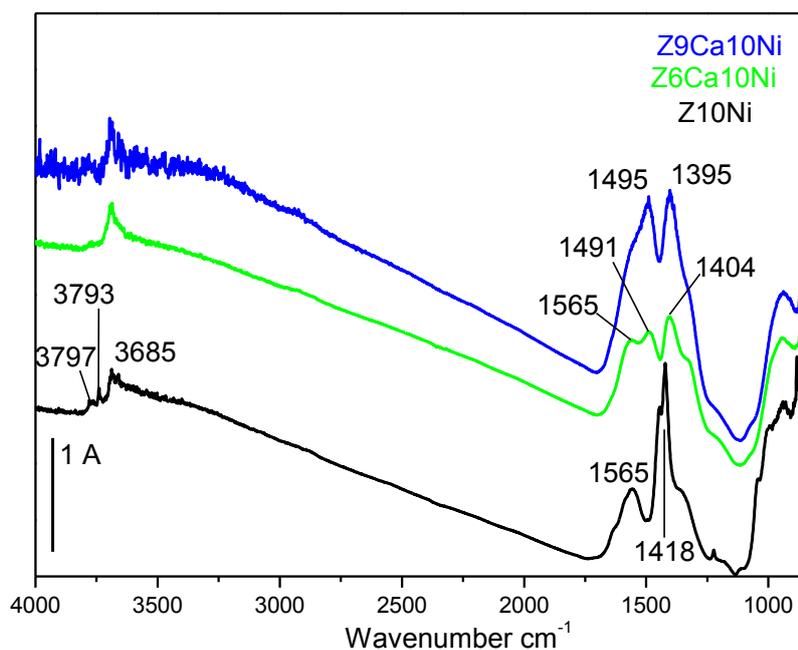


Figura 4.8. Spettri di fondo.

In particolare, ad alta frequenza ($\nu > 3300 \text{ cm}^{-1}$) sono evidenti gli assorbimenti dovuto al modo di stiramento (stretching) del legame OH, imputabile alla presenza

(in larga misura) di specie ossidriliche tal quali (mono-, bi- e tri-coordinate alla superficie), ovvero libere da interazione per legame a idrogeno, e/o (in piccola misura) molecole di acqua coordinate a siti cationici (principalmente ioni Zr^{4+} di superficie)^{51 52}. Si può affermare che siano principalmente gruppi OH liberi, poiché il pre-trattamento di attivazione in vuoto/ossigeno dovrebbe aver ripulito del tutto la superficie del campione dalle specie contaminanti (come acqua e residui idrocarburici).

A più bassa frequenza (nella regione $1800-1100\text{ cm}^{-1}$) si osserva un assorbimento complesso e relativamente strutturato imputabile alla presenza di specie carbonato variamente strutturati^{37 53 54}, formatesi alla superficie del sistema ossidico per reazione, al termine del processo di calcinazione, fra le specie O^{2-} e il biossido di carbonio presente dell'atmosfera. In presenza o in assenza della specie CaO, tale involuppo modifica la propria strutturazione in componenti discrete, in quanto è noto dalla letteratura⁵⁵ che la presenza di specie Ca^{2+} induce la formazione di particolari specie carbonato, caratterizzate da assorbimenti IR ben identificabili.

L'adsorbimento di CO a temperatura ambiente sulle superfici pre-trattate in vuoto/ossigeno a 300°C produce varie componenti spettrali nella regione $2300-1900\text{ cm}^{-1}$, come ben evidente in Figura 4.9.

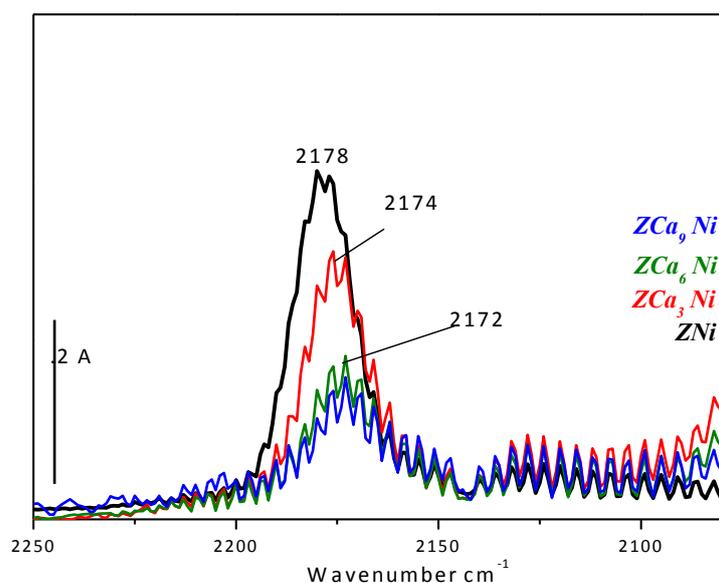


Figura 4.9. Adsorbimento di 100 Torr di CO a temperatura ambiente (spettri differenziali).

Inset: Desorbimento di CO a temperatura ambiente fino a vuoto completo.

Gli spettri riportati sono relativi a due precise situazioni sperimentali: (i) in presenza di 100 Torr di CO, per poter così evidenziare tutte le specie carboniliche che si possono per contatto fra la molecola sonda e l'ossido in esame e (ii) dopo pompaggio (desorbimento) a temperatura ambiente fino a vuoto completo, per poter meglio evidenziare le eventuali componenti carboniliche resistenti (ovvero chemisorbite).

Si può notare che forma, sia in assenza sia in presenza di CaO, un involuppo spettrale al di sopra di 2100 cm^{-1} : ciò indica che, in assenza di processi che non siano riconducibili alla semplice coordinazione di superficie, il doppietto libero localizzato nell'orbitale molecolare 5σ a debole carattere anti-legante del CO viene condiviso con un sito acido di Lewis di superficie attraverso una parziale donazione di tipo σ legante, portando così ad un rinforzo nel legame C-O, ovvero ad un incremento della

costante di forza dell'oscillatore C-O). La risposta spettroscopica è uno spostamento, verso le alte frequenze, del modo di vibrazione C-O (ν_{CO}) rispetto a quello tipico della molecola gassosa libera (il cui ν_{CO} cade a 2143 cm^{-1}). Pertanto, lo spostamento è un indice diretto dell'acidità di Lewis del catione adsorbente ed interessato all'interazione con il CO. In particolare, la banda che si forma nel caso dei sistemi in esame è localizzata a $\sim 2178 \text{ cm}^{-1}$: sulla base di dati di letteratura⁵⁵, è possibile attribuire tale componente alla formazione di una specie carbonilica CO-Zr⁴⁺. In presenza di specie CaO, tale componente tende a cambiare leggermente frequenza ma, soprattutto, a diminuire la propria intensità in funzione della quantità di CaO addizionato. Sebbene si possa attribuire alla spettroscopia IR uno scarso valore quantitativo, questo comportamento indica che le specie CaO tendono a “schermare” via via i siti Zr⁴⁺ di superficie in maniera direttamente proporzionale alla quantità.

A questo punto, siamo andati a verificare se le variazioni che abbiamo riscontrato dalle analisi precedenti, relative ai catalizzatori dopati, hanno un effetto anche sulle loro prestazioni catalitiche. In particolare, abbiamo verificato se la presenza di CaO nei catalizzatori ha portato ad una minore formazione del coke durante la reazione di steam reforming e se questo ha influenzato la loro stabilità .

4.3 Test di reattività.

In collaborazione con l'università di Milano presso il laboratorio della Dott.ssa Ilenia Rossetti, sono state effettuate le prove di attività dei catalizzatori preparati nella reazione di steam reforming di etanolo nelle condizioni riportate nel paragrafo 3.4 .

Nella tabella 4.4 sono stati riportati i valori di bilancio di carbonio e la conversione di etanolo per i tutti campioni.

	<i>ZNi</i>	<i>ZCa₃Ni</i>	<i>ZCa₆Ni</i>	<i>ZCa₉Ni</i>
Bilancio di C (%)	88 ± 4	89 ± 4	89 ± 3	97 ± 3
Conv. EtOH (%)	100	100	100	100

Tabella 4.4. I valori relativi al bilancio di carbonio (%) e la conversione di etanolo (%).

Andando ad analizzare questi valori possiamo affermare che il dopaggio di CaO non influisce sulla conversione del etanolo in quanto in tutti campioni è pari a 100%.

Si nota che mentre nei catalizzatori *ZCa₃Ni* e *ZCa₆Ni* la presenza di CaO non sembra avere un effetto sul bilancio di carbonio, nel caso del campione *ZCa₉Ni*, sembra che il promotore abbia un effetto positivo, in quanto il bilancio di C è pressoché totale.

Questo è un dato importante poiché sembra che le reazioni secondarie, che portano alla formazione di coke, siano fortemente inibite.

Inoltre, se andiamo ad analizzare l'andamento del bilancio di C del campione *ZNi* e del campione promosso *ZCa₉Ni*, notiamo che l'andamento del bilancio di C del campione non drogato non è costante e cala nel corso della reazione. Invece nel caso

di campione promosso ZCa_9Ni si nota, che l'andamento del bilancio di carbonio rimane costante per tutta la reazione con valore vicino a 100%. Si può ipotizzare che, mentre nel primo caso si avrà sporco del catalizzatore, con conseguente disattivazione dello stesso, nel secondo la performance rimarrà stabile nel tempo.⁵⁶

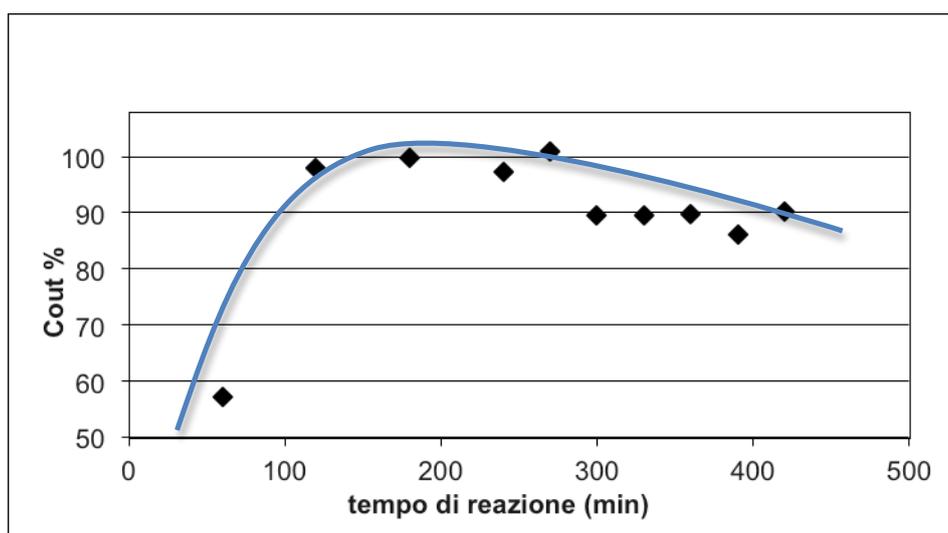


Figura 4.10 L'andamento del bilancio di carbonio nel tempo, campione ZNi .

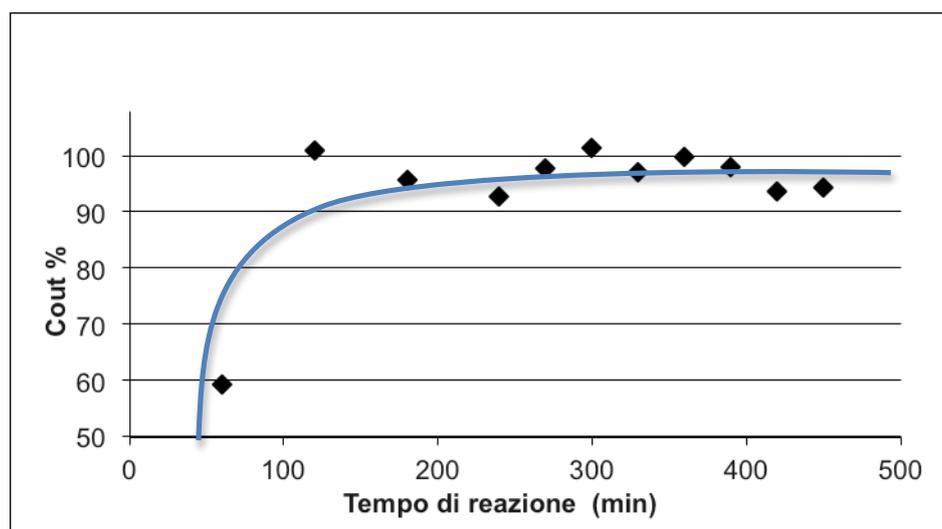


Figura 4.11. L'andamento del bilancio di carbonio nel tempo, campione Z₉Ni .

Dall'analisi effettuati precedentemente abbiamo osservato che i campioni promossi sono caratterizzati dalla presenza delle vacanze di ossigeno che promuovono la riduzione di NiO. Inoltre, dalla letteratura⁵⁷ si evince che, tale vacanze svolgono anche un altro ruolo, ovvero favoriscono la dissociazione di CO₂, favorendo la gassificazione del coke. Il processo è importante in quanto reprime ulteriormente la formazione del coke.

Dunque la presenza di CaO non altera la performance catalitica, in quanto la conversione è pari a 100% e la selettività dell'idrogeno non varia (tabella 4.5), ed è coerente con i valori riportati in letteratura²⁵.

	<i>Zr₁₀Ni</i>	<i>ZCa₉Ni</i>
Selettività H₂	63,74 ± 0,03	64,16 ± 0,04

Tabella 4.5 La selettività di H₂.

5. CONCLUSIONI

Il catalizzatore di Ni/ZrO₂ si è rivelato essere un catalizzatore promettente per la produzione di H₂ da steam reforming di derivati delle biomasse, sebbene la sua stabilità sia compromessa dalla formazione di coke.

Allo scopo di inibire la formazione di coke e migliorare le performance del catalizzatore (stabilità e attività), è stata modificata la formulazione catalitica, diminuendo l'acidità del supporto attraverso l'aggiunta di un promotore basico, CaO.

Si è visto che l'aggiunta di CaO ha notevoli ripercussioni su varie caratteristiche del catalizzatore e del supporto. In particolare si è riscontrato che l'aggiunta di CaO alla zirconia modifica l'interazione tra supporto e fase attiva rendendo la specie di nichel più riducibile. Questo accade per la presenza di vacanze di ossigeno, generate in seguito alla sostituzione di Zr⁴⁺ con Ca²⁺. Abbiamo verificato che l'aggiunta del promotore ha diminuito l'acidità del supporto e questo è stato confermato dall'analisi FT-IR.

Inoltre si è verificato che la presenza del CaO al 9% nel catalizzatore ha avuto degli effetti positivi sulle prestazioni catalitiche in quanto il bilancio del carbonio è pressoché totale. Questo ci indica che la formazione del coke è stata inibita e grazie a questo il catalizzatore potrebbe mantenere alte prestazioni catalitiche per tempi più lunghi.

-
- ¹ Fonte: internet ASPO Internatonal, The Association for the Study of Peak Oil and Gas.
- ² Fonte : internet J. Murray D. King Le Scienze (2012).
- ³ M. K. Hubbert Nuclear energy and the fossil fuels, American Petroleum Institute Drilling & Production Practice, Proceedings Spring Meeting San Antonio Texas (1956).
- ⁴ fonte: internet Wikipedia; picco di Hubbert.
- ⁵ C. Baird, M. Cann libro: Chimica Ambientale (2006) 153-155.
- ⁶ fonte internet: Nazioni Unite per Ambiente (2012).
- ⁷ A. Harayanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari Energy & Fuels 19 (2005) 2098-2106.
- ⁸ Enciclopedia Treccani Nuovi Sviluppi: Energia, Trasporti, Sostenibilità. 3 (2010) 651-669.
- ⁹ H.. Idriss, Platinum Met. Rev. 48 (3) (2004) 105-115.
- ¹⁰ P. Giunta, C. Mosquera, N. Amadeo, M. Laborde, J. Power Sources 164 (2007) 336–343.
- ¹¹ J. Llorca, P. de la Piscina, J.A. Dalmon, N. Homs, Appl. Catal. B: Environ. 43 (4) (2003) 355-369.
- ¹² C. Wheeler, A. Jhalani, E. J. Klein, S. Tummala, L.D. Schmidt, J. Catal. 223 (2004) 191-199.
- ¹³ G. A. Deluga, J.R. Salge, L.D. Schmidt, X. E. Verykios, Science 303 (2004) 993-997.
- ¹⁴ F. S. Azad, J. Abedi, E. Salehi, T. Harding, Chem Energy J. 180 (2012) 145-150.
- ¹⁵ M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Daza, J. Power Sources 151 (2005) 11–17.

-
- ¹⁶ P. T. Sheng, H. Idriss. *J. Vac, Sci. Tech.* 22(4) (2004) 1652-1657.
- ¹⁷ F. Aupretre, C. Descrome, D. Duprez, *Catal. Commun.* 3(6) (2002) 263-267.
- ¹⁸ T. Hirai, N. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki, *Energy Fuels* 19 (2005) 1761-1762.
- ¹⁹ M. A. Goula, Sotiria K. Kontou, Panagiotis E. Tsiakaras, *App. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 135–144.
- ²⁰ Y. Ando, K. Matsuoka, H. Takagi, K. Kuramoto, *Production Bull. Chem. Soc. Jpn.* 85 (4) (2012) 517–521.
- ²¹ J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramirez, P. de la Piscina, *J. Catal.* 209 (2002) 306–317.
- ²² G. Busca, U. Costantino, T. Montanari, G. Ramis, C. Resini, M. Sisani, *Inter. J. of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5356-5366.
- ²³ M. H. Youn, J. G. Seo, I. K. Song, *Inter. J. Hydrogen Energy* 34 (4) (2012) 1631-1635.
- ²⁴ J. Vicente, A. Remiro, A. Atutxa, E. Epelde, A. Gayubo, J. Ereña, *Chem. Eng. Trans.* 17 (2009) 61-66.
- ²⁵ V. Nichele, M. Signoretto, F. Menegazzo, A. Gallo, V. Dal Santo, G. Cruciani, G. Cerrato, *Appl. Catal. B: Environ.* 111-112 (2012) 225-232.
- ²⁶ I. Rossetti, C. Biffi, C. Bianchi, V. Nichele, M. Signoretto, F. Menegazzo, E. Finocchio, G. Ramis, A. Di Michele, *Appl. Catal. B: Environ.* 117-118 (2012) 384-396.
- ²⁷ I. Rossetti, A. Gallo, V. Dal Santo, C.L. Bianchi, V. Nichele, M. Signoretto, E. Finocchio, G. Ramis, G. Garbarino, A. Di Michele, *Chem Cat Chem* 5 (2013) 294-306.
- ²⁸ M.G. Cutrufello, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi and V. Solinas, *Topics in Catalysis* 19 (2002) 225-240.

-
- ²⁹ V. Bolis, C. Morterra, M. Volante, L. Orio, B. Fubini, *Langmuir* 6 (1990) 695-701.
- ³⁰ M. H. Youn, J. G. Seo, S. Park, J. C. Jung, D. R. Park, I. K. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 7457–7463.
- ³¹ A. Le Valant, F. Can, N. Bion, D. Duprez, F. Epron, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5015–5020.
- ³² F. Zane, S. Melada, M. Signoretto, F. Pinna, *App. Catal.* 299 (2006) 137-144.
- ³³ IUPAC Recommendation, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- ³⁴ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- ³⁵ Appunti di lezione Benedetti “Chimica dello Stato Solido” A.A. 2009-2010.
- ³⁶ F. Menegazzo, M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, T. Tabakova, M. Signoretto, F. Pinna, N. Pernicone, *J. Catal.* 237 (2006) 431-434.
- ³⁷ L. Little, Academic Press: London (1966).
- ³⁸ fonte: stanfordmaterials.com/Zr Technical Support Team.
- ³⁹ J. da S. Lisboa, D. C.R.M. Santos, F. B. Passos, F. B. Noronha, *Catal. Today* 101 (2005) 15–21.
- ⁴⁰ S. Liu, X. Zhang, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1527–1532.
- ⁴¹ C. K.S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, Z. Wang, T. P. Ang, A. Borgn, J. Lin, L. Hong, L. Chena, *App. Catal. A: Gen.* 407 (1-2) (2011) 145-154.
- ⁴² J.D.A. Bellido, E.M. Assaf, *J. Power Sources* 177 (2008) 24–32.
- ⁴³ L. Zhang, J. Lin, Y. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (14) (1992) 2075- 2078.
- ⁴⁴ Q.G. Yan, W.Z. Weng, H.L. Wan, H. Toghiani, R.K. Toghiani, C.U. Pittman, *Appl. Catal. A: Gen.* 239 (2003) 43–58.

-
- ⁴⁵ Y.Q. Song, D.H. He, B.Q. Xu, *Appl. Catal. A: Gen.* 337 (2008) 19–28.
- ⁴⁶ V. García, J.J. Fernández, W. Ruíz, F. Mondragón, A. Moreno, *Catal. Commun.* 11 (2009) 240–246.
- ⁴⁷ J.D. A. Bellido, E.M. Assaf *J. of Power Sources* 177 (2008) 24–32.
- ⁴⁸ J. D.A. Bellido, J. E. De Souza, J.C. M’Peko, E. M. Assaf, *Appl. Catal. A* 358 (2009) 215–223.
- ⁴⁹ M. Benito, R. Padilla, L. Rodríguez, J.L. Sanz, L. Daza, *J. Power Sources* 16 (2007) 167-176.
- ⁵⁰ M. H. Youn, J. G. Seo, I. K. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3490–3498.
- ⁵¹ K. T. Jung, A. T. Bell, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 163 (2000) 27-42.
- ⁵² C. Morterra, G. Cerrato, G. Meligrana, M. Signoretto, F. Pinna, G. Strukul, *Catal. Letters* 73 (2001) 113-119.
- ⁵³ G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater.Chem.*, 7 (1982) 89 -126.
- ⁵⁴ V. Bolis, G. Magnacca, G. Cerrato, C. Morterra, *Thermochim.Acta* 379 (2001) 147-161.
- ⁵⁵ G. Cerrato, S. Bordiga, S. Barbera, C. Morterra, *Surf. Sci.* 50 (1997) 377-379.
- ⁵⁶ W. Singht, N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, S. Charojrochkul, *J. Sci. Technol.* 28 (6) (2006) 1251-1264.
- ⁵⁷ S. Liu, L. Guan, J. Li Ning Zhao, W. Wei, Y. Sun *Fuel* 87 (2008) 2477–2481.