POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Prospettive di sviluppo dei sistemi catalitici nel reforming di sostanze organiche di scarto in fase acquosa



Relatori

prof. Raffaele Pirone prof. Samir Bensaid

Candidato

Edoardo Tito

Ottobre 2020

Indice

Lista degli acronimi	
Introduzione	3
1. Principi fondamentali dell'APR	7
1.1 Termodinamica del sistema	7
1.2 Temperatura e pressione operative	9
1.3 Tempo di residenza	11
1.4 Feedstock	12
1.5 Additivi e pH	13
1.6 Parametri per la valutazione delle performance	14
2. Studio catalizzatori	17
2.1 Percorsi di reazione	18
2.1.1 Principali meccanismi: disidratazione e deidrogenazione	18
2.1.2 Water Gas Shift	21
2.2 Natura della fase catalitica	23
2.2.1 Catalizzatori a base Pt	24
2.2.1.1 Sensitività dimensioni particelle Pt	28
2.2.1.2 Pt-Co	30
2.2.1.3 Pt-Fe	32
2.2.1.4 Pt-Mo	33
2.2.1.5 Pt-Re	35
2.2.2 Catalizzatori a base Ni	39
2.2.2.1 Ni-Sn	42
2.2.2.2 Ni-Ce	43
2.2.2.3 Ni-Cu	44
2.2.3 Catalizzatori Pt-Ni	47
2.2.4 Altri catalizzatori	50
2.2.4.1 Ir	50
2.2.4.2 Ru	52
2.2.4.3 Co	53
2.3 Influenza supporto	55
2.3.1 Allumina	57
2.3.2 Ossido di magnesio	60
2.3.3 Carbonio	63
2.3.4 Ossidi di cerio e zirconio	65
2.3.4.1 CeO ₂	65

$2.3.4.2 \text{ CeO}_2\text{-}ZrO_2$	66	
2.3.5 Miscellanea		
2.4 Metodi di sintesi	70	
2.4.1 Impregnazione	71	
2.4.2 Precipitazione (co-precipitazione e deposizione-precipitazione)	71	
2.4.3 Metodo sol-gel	73	
2.4.4 Strong Electrostatic Adsorption (SEA)	78	
3. Conclusioni studio e possibili sviluppi futuri	81	
4. Sezione sperimentale	87	
4.1 Metodi e materiali	87	
4.1.1 Materiali	87	
4.1.2 Sintesi catalizzatori	88	
4.1.3 Tecniche analitiche	88	
4.1.3.1 Micro-GC	88	
4.1.3.2 HPLC	88	
4.1.3.3 TOC	89	
4.1.4 Descrizione test catalitici	89	
4.2 Risultati	90	
4.2.1 Ir-Cu	90	
4.3 Conclusioni	95	
Bibliografia	97	
Ringraziamenti	108	

Lista degli acronimi

Alnf	Nanofibre di allumina
APR	Aqueous phase reforming
APR-S _{H2}	APR-Selettività H ₂
APR-Y _{H2}	APR-Resa H ₂
ATR-IR	Attenuated total reflection
	("Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata")
СА	Carboni attivi
CEDI	Charge enhanced dry impregnation
CtoG	Carbon to gas
DFT	Density functional theory
DRIFTS	Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy
	("Spettroscopia infrarossa a riflettanza diffusa")
EG	Etilen glicole
EtOH	Etanolo
GD _{H2}	Gas Distribution
HPLC	High performance liquid chromatography
	("High pressure Cromatografia liquida ad alta pressione")
HTL	Hydrothermal liquefaction
	("Liquefazione idrotermale")
IWI	Incipient wetness impregnation
	("Impregnazione incipiente")
MetOH	Metanolo
Micro-GC	Micro-gascromatografia
MWNT	Multi-walled carbon nanotubes
NDIR	Non dispersive infrared sensor
	("Rilevatore ad infrarossi non dispersivo")
PZC	Point of zero charge
RID	Refractive index detector
	("Rilevatore ad indice di rifrazione")
SEA	Strong electrostatic adsorption

Sh2	Selettività ad H ₂
SR	Steam reforming
SWNT	Single-walled carbon nanotubes
ТС	Total carbon
	("Carbonio totale")
TEM	Trasmission electron microscopy
	("Microscopia elettronica a trasmissione")
тос	Total organic carbon
	("Carbonio organico totale")
TOF	Turnover frequency
TPD	Temperature programmed desorption
	("Desorbimento a temperatura programmata")
WGS	Water gas shift
WHSV	Weight hourly space velocity
WI	Wet impregnation
X	Conversione
XAS	X-ray absorption spectroscopy
	("Spettroscopia ad assorbimento raggi X")
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
	("Spettroscopia fotoelettronica ai raggi X")
XRD	W-ray diffraction
	("Diffrazione ai raggi X")

Introduzione

Dall'epoca preindustriale la temperatura media globale è aumentata di 1°C e continua a crescere inesorabilmente secondo quello che viene definito "riscaldamento globale". La causa è attribuita al contributo antropico nell'emissione di gas serra i quali, accumulandosi nell'atmosfera, assorbono la componente infrarossa delle radiazioni emesse dalla Terra, incrementando il saldo netto di calore derivante dalla luce solare. Il trend crescente di temperatura fa presagire possibili future alterazioni dell'ecosistema terrestre e per questo motivo tale tema sta acquisendo un interesse sempre maggiore.

Nel 1992 si è provato a dare una prima forte risposta globale a questo problema tramite l'azione dell'ONU che ha portato alla *Convenzione delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC)* a cui è poi seguito il *Protocollo di Kyoto* del 1997. Con questo trattato vincolante, sottoscritto da oltre 160 paesi ma non da tutti ratificato, si è imposta la riduzione ai Paesi sviluppati delle emissioni dei *greenhouse gases (GHGs)* nel periodo 2008-2012 pari a non meno del 5% rispetto a quelle registrate nel 1990^[1].

Negli anni successivi cominciarono i lavori per allargare gli obblighi di emissione anche ai Paesi in via di sviluppo e a quelli meno sviluppati in maniera tale da ottenere una più forte azione globale. Nel 2011, durante la COP16, si giunse alla conclusione che fosse di fondamentale importanza mantenere l'incremento della temperatura media globale, rispetto all'epoca preindustriale, sotto i 2°C, preferenzialmente al di sotto di 1,5°C^[2]. Nel caso in cui ciò non fosse avvenuto si sarebbero prospettati cambiamenti climatici estremi con conseguenze drastiche sul destino dell'umanità. Tale processo culminò nella conferenza ONU sui cambiamenti climatici (COP21) del 2015 al termine della quale vennero firmati gli Accordi di Parigi che impegnavano gli stati firmatari a rivedere le proprie politiche di emissione in maniera tale da giungere il prima possibile ad una economia tendente alla *carbon neutrality* che permettesse di rimanere al di sotto dei 2°C.

Tra i principali gas serra si annoverano l'anidride carbonica, il vapore acqueo, il metano, il protossido di azoto e i gas fluorinati; per permettere quindi un'uniformità nel calcolo dell'impatto sul riscaldamento globale si utilizza un fattore definito *Global Warming Potential (GWP)* che mette in rapporto l'assorbimento di una tonnellata di un gas serra, in un certo intervallo di tempo, con l'assorbimento che si avrebbe con una tonnellata di anidride carbonica. Nonostante la CO₂ presenti GWP inferiori rispetto agli altri composti, l'elevata quantità immessa in atmosfera l'ha portata a ricoprire il 76% delle 42 Gt di CO₂ eq. rilasciate nel 2010 ^[3]; risulta quindi evidente come tale sostanza venga individuata come principale causa del problema climatico e conseguentemente sia oggetto di numerose iniziative di regolamentazione.

La fonte principale di emissione dei gas serra è individuabile nella produzione di energia: dei 584 EJ di energia primaria consumati globalmente ogni anno, l'84% è ricavato tramite lo sfruttamento di combustibili fossili^[4]. La combustione di questi composti idrocarburici, che ha permesso all'umanità di ottenere livelli di progresso elevatissimi dall'inizio della rivoluzione industriale ad oggi, produce la CO_2 che, in seguito al suo rilascio in atmosfera, porta ad uno squilibrio nel ciclo naturale del carbonio. Le riserve fossili infatti sono il risultato di processi biologici durati milioni di anni che hanno portato ad un accumulo di C nelle profondità della Terra; queste riserve, in seguito ad un intensivo sfruttamento portato avanti negli ultimi 150 anni, sono state riportate in superficie con conseguente accumulo netto nel normale ciclo naturale. Tale sfruttamento, parallelamente ad una incontrollata deforestazione, ha portato quindi ad un incremento tangibile nella concentrazione atmosferica di CO_2 dai 296 ppm del 1900 ai 411 ppm nel settembre $2020^{[5]}$, oltre ad un'acidificazione degli ambienti marini.

Oltre ai problemi precedentemente descritti, l'attuale dipendenza dalle risorse fossili comporta un ulteriore problema: il loro esaurimento. Data l'elevata velocità di estrazione già dal 1950 il mondo accademico, e non solo, si è interrogato sull'effettiva durabilità di queste risorse. Numerosi modelli e previsioni sono stati fatti in questi anni per stimare il periodo residuo all'esaurimento dei giacimenti e, nonostante questi spesso siano stati disattesi anche a causa di notevoli progressi tecnologici nelle procedure estrattive, si è sicuri che in un lasso di tempo non troppo breve le riserve si esauriranno. Infatti, tramite un immediato, per quanto semplicistico, rapporto tra riserve attuali e velocità di estrazione (*reserves-to-production ratio*), si stimano al 2020 132 anni residui per il carbone e 50 anni per gas naturale e petrolio^[4].

Un modello di sviluppo globale sostenibile si basa sullo sfruttamento delle biomasse secondo un'ottica di *bioeconomia*: lo sfruttamento delle risorse naturali deve avvenire in tempi tali da permetterne la rigenerazione giungendo quindi ad una sincronizzazione tra attività umane e cicli naturali. Gli organismi vegetali per produrre le sostanze organiche utili alla propria crescita e al proprio sostentamento fanno uso della fotosintesi clorofilliana, un processo bio-chimico che permette di sfruttare l'energia derivante dalla luce solare per convertire CO_2 e H₂O in ossigeno e principalmente carboidrati. Lo sfruttamento sostenibile di questi organismi permetterebbe, oltre ad un maggiore indipendenza dai fossili in via di esaurimento, un'effettiva neutralità nell'emissione di carbonio in atmosfera: ad ogni molecola di CO_2 precedentemente sottratta grazie all'azione fotosintetica.

Le biomasse, oltre a poter fornire direttamente energia tramite combustione, possono essere utilizzate come fonte primaria per la generazione di vettori energetici (*biofuel*) che possono facilmente servire le infrastrutture attuali per poter essere usati nel settore dei trasporti. Inizialmente i biocombustibili venivano prodotti principalmente tramite processi di bioraffineria che facevano utilizzo di trattamenti biochimici su substrati zuccherini o amidacei, tipici delle colture destinate all'alimentazione umana. Per implicazioni etiche però, a questi biocombustibili definiti di prima generazione, vengono preferiti i combustibili di seconda generazione basati sull'utilizzo di materiale lignocellulosico e di scarto.

Per poter incrementare la resa in *chemicals* e *fuels* della bioraffineria, negli ultimi 15 anni ha ricevuto grande interesse *l'Aqueous Phase Reforming (APR)*, quale trattamento delle correnti acquose di scarto contenenti composti organici residui, generate da processi termochimici (gassificazione e pirolisi), processi idrotermali (HTC, HTL e HTG) e dalla produzione di biodiesel. Questa reazione permette di generare tramite reforming catalitico una corrente gassosa costituita da H₂, CO₂ e alcani direttamente in fase acquosa a basse temperature (200-270°C) e medie pressioni (15-55 bar): variando le condizioni operative e la natura dei catalizzatori si cerca di giungere alla produzione selettiva di correnti ricche in idrogeno o in alcani. Di particolare interesse risulta soprattutto la produzione di idrogeno, utilizzabile in loco per l'upgrading dei prodotti combustibili oppure direttamente come carrier per utilizzi industriali o trasportistici, che risulta essere un'alternativa a quello prodotto tramite i processi attualmente più affermati, tra i quali risalta lo steam reforming (SR), che utilizzano i combustibili fossili come feedstock.

Il principale vantaggio processistico nell'utilizzo dell'APR risiede nel fatto che, operando a basse temperature e direttamente in fase acquosa, non è richiesta la vaporizzazione dell'alimentazione e perciò l'efficienza energetica risulta maggiore. Inoltre, le basse temperature favoriscono la reazione di water gas shift (WGS), fondamentale nell'incrementare la resa in idrogeno, permettendo quindi lo sviluppo del processo direttamente in singolo stadio.

Nonostante l'attenzione ricevuta dal mondo accademico, i progressi svolti non sono ancora sufficienti per una effettiva implementazione a livello industriale di questo processo. In

particolare, risulta fondamentale lo sviluppo di catalizzatori che permettano di ottenere performance soddisfacenti che combinino attività, selettività e stabilità.

In tale ottica, il lavoro svolto in questa Tesi è focalizzato sullo studio dei catalizzatori nella reazione di APR per la produzione di idrogeno a partire da diversi composti organici ossigenati target. Precisamente, si è posta l'attenzione sui parametri principali influenzanti i prodotti di reazione, sulle conseguenti modifiche dei meccanismi di reazione e sulle variabili su cui risulta possibile agire per la produzione di catalizzatori ottimali. La struttura portante di questo elaborato è basata su uno studio approfondito della letteratura che abbia come scopo l'individuazione di alternative per future implementazioni. Le riflessioni e conclusioni tratte sono state utilizzate inoltre come spunto per successivi test condotti in laboratorio su reattore discontinuo.

Nel primo capitolo viene fornita una descrizione del processo di APR, focalizzandosi sui parametri operativi principali, sui feed utilizzati e sull'influenza di eventuali composti coalimentati. In questo modo è possibile comprendere le caratteristiche principali della reazione e quindi possedere un quadro generale del campo di azione.

Nel secondo capitolo è riportato l'approfondimento riguardante i principali e/o più promettenti catalizzatori utilizzati; vengono quindi descritte le proprietà delle fasi attive, dei supporti, dei dopanti e i principali meccanismi di reazione individuati finora. Inoltre, vengono riportati i principali metodi di sintesi utilizzati, riportandone vantaggi e svantaggi, e ulteriori metodi il cui utilizzo potrebbe risultare funzionale alla formazione di supporti dalle migliori proprietà.

Nel terzo capitolo vengono ripresi i concetti chiave, estrapolati dal secondo capitolo, per la sintesi di catalizzatori ottimali. L'attenzione è perciò rivolta verso possibili evoluzioni e prospettive.

Nel quarto ed ultimo capitolo sono esposti i risultati ottenuti nelle prove sperimentali tramite reazioni batch con leghe bimetalliche iridio-rame su carboni attivi e, successivamente le relative conclusioni in funzione delle considerazioni che hanno portato alla loro sintesi.

1. Principi fondamentali dell'APR

1.1 Termodinamica del sistema

L'APR è una reazione di reforming in fase acquosa che utilizzando composti ossigenati contenuti in correnti liquide permette la produzione selettiva di idrogeno e/o alcani tramite l'utilizzo di catalizzatori.

Sin dalla sua invenzione, l'APR ha riguardato la produzione di correnti riformate a partire da un substrato costituito da carboidrati. Questi costituiscono infatti i principali composti ossigenati presenti nelle correnti di scarto derivanti da trattamenti di biomasse, negli estratti di prodotti agricoli e in correnti acquose successive al frazionamento della componente emicellulosica da biomassa^[6].

Nella Figura 1.1 è rappresentata l'energia libera di Gibbs ($\Delta G^{\circ}/RT$), normalizzata per mole di CO formata, delle reazioni di reforming di alcani (CH₄, C₂H₆, C₃H₈ e C₆H₁₄) e polioli (CH₃(OH), C₂H₄(OH)₂, C₃H₅(OH)₃ e C₆H₈(OH)₆) in funzione della temperatura.



Figura 1.1 tratta da [6] con modifiche: Energia libera di Gibbs ($\Delta G^{\circ}/RT$) per la formazione di H₂ e CO da alcani (CH₄, C₂H₆, C₃H₈ e C₆H₁₄) e polioli (CH₃(OH), C₂H₄(OH)₂, C₃H₅(OH)₃ e C₆H₈(OH)₆) in funzione della temperatura.

Gli alcani presentano elevata stabilità fino a temperature molto elevate ($\Delta G^{\circ}=0$ a 900K per il metano e 680K per l'esano) e di conseguenza è richiesto un elevato fabbisogno energetico per poterli riscaldare e assecondare quindi la termodinamica del processo. Con i polioli invece la produzione di H₂ e CO risulta spontanea a valori di temperatura decisamente ridotti ($\Delta G^{\circ}=0$ a 410K per il metanolo) rendendo quindi evidente il vantaggio energetico derivante dall'utilizzo dei composti ossigenati.

Dal grafico 1 si può notare inoltre l'energia libera di Gibbs della reazione di Water Gas Shift (WGS). Questa presenta un andamento crescente all'aumentare della temperatura conseguentemente alla sua esotermicità. Questa reazione è particolarmente importante al fine di massimizzare la resa in idrogeno nei processi reforming e di conseguenza risulta fondamentale la sua spontaneità termodinamica. Nel processo di steam reforming (SR) la temperatura nel reformer, per quanto detto sopra, risulta molto elevata (fino a 1000°C nel secondo stadio di reforming) e di conseguenza la reazione di WGS risulta altamente sfavorita con pesanti ricadute sulla resa del processo. Per ovviare a questa limitazione con lo SR si prevede una successiva sezione in doppio stadio per permettere la reazione di WGS catalizzata: un primo reattore operante a T maggiore (360°C-530°C) che favorisce la cinetica ed un secondo ad una T minore (210-270°C) che favorisce la conversione per mezzo di un K_{eq} più favorevole. Con il reforming in fase acquosa di composti ossigenati tale complicazione impiantistica non è presente: operando a T inferiori, la reazione di WGS risulta favorita e può quindi essere condotta direttamente nel reattore di reforming.

L'APR viene svolto a basse temperature (200-270 °C) e pressioni (15-55 bar) sufficientemente elevate da essere superiori al punto di ebollizione dell'alimentazione e permettere quindi la sua permanenza in fase acquosa. I composti ossigenati oggetto di studio presentano infatti una tensione di vapore decisamente più bassa rispetto agli alcani aventi pari numero di atomi di carbonio e quindi la loro vaporizzazione risulta sfavorita. Non essendo necessaria la vaporizzazione dell'alimentazione si assiste perciò ad un notevole decremento del fabbisogno energetico del processo di APR rispetto allo SR di alcani, al giorno d'oggi più affermato.

Il processo di reforming risulta articolato in un insieme di reazioni parallele e consecutive che possono essere identificate nelle seguenti equazioni $(1.1-1.7)^{[7]}$:

$$C_n H_{2n+2} O_n + n H_2 O \leftrightarrow n C O_2 + (2n+1) H_2 \qquad \Delta H > 0$$
 (1.1)

$$C_n H_{2n+2} O_n \leftrightarrow nCO + (n+1)H_2 \qquad \qquad \Delta H > 0 \qquad (1.2)$$

$$\begin{array}{ll} CO + H_2 O \leftrightarrow CO_2 + H_2 & \Delta H < 0 & (1.3) \\ CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2 O & \Delta H < 0 & (1.4) \\ CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2 O & \Delta H < 0 & (1.5) \\ (2n + 1)H_2 + nCO \rightarrow C_n H_{2n+2} + nH_2 O & \Delta H < 0 & (1.6) \\ (2n)H_2 + nCO \rightarrow C_n H_{2n} + nH_2 O & \Delta H < 0 & (1.7) \end{array}$$

L'Equazione 1.1 rappresenta la reazione propriamente definita di reforming che prevede l'interazione del substrato di partenza con l'acqua per la produzione di una miscela gassosa di CO_2 e H₂. Questa reazione è fortemente endotermica ed è responsabile dell'apporto termico richiesto al reattore. Nonostante la reazione sia favorita cineticamente e termodinamicamente ad elevate temperature, l'utilizzo di temperature basse mantiene comunque elevate la costante di equilibrio (nell'ordine di 10⁸ per mole di sorbitolo reagito a 500 K^[8]) e l'utilizzo di catalizzatori permette di sopperire al limite cinetico.

L'Equazione 1.1 può essere scomposta in due reazioni consecutive: la produzione di CO e H_2 dovuta alla rottura dei legami C-C dei composti ossigenati (Eq. 1.2), seguita dalla WGS (Eq. 1.3). In tal senso, come già descritto precedentemente, è fondamentale favorire quest'ultima reazione in maniera tale da far tendere l'Equazione 1.2 all'Equazione 1.1. Si può quindi ottenere un duplice aspetto benefico: si massimizza la resa in H_2 , con un incremento molare pari alle

moli di carbonio reagite, e si riduce la quantità di CO presente nella corrente gassosa finale. L'ottenimento di una corrente combustibile gassosa avente pochi ppm di CO permetterebbe l'alimentazione diretta ad un sistema con cella a combustibile a membrana polimerica (PEMFC) per la generazione di corrente elettrica senza necessità di dispendiosi pretrattamenti. Come conseguenza si potrebbe assistere ad un maggiore sviluppo e applicazione di questa tecnologia dando slancio per un'effettiva economia all'idrogeno.

Parallelamente sono presenti delle reazioni parassite che sottraggono idrogeno al sistema e peggiorano la resa complessiva del processo. Tra queste risultano impotanti le reazioni di 1.6-1.7) metanazione (Equazioni 1.4-1.5) e Fischer-Tropsch (Equazioni che contemporaneamente al rilascio di calore portano rispettivamente alla formazione di metano ed alcani o alcheni. Queste reazioni costituiscono una delle maggiori problematiche nella produzione di idrogeno tramite APR poiché questi composti idrocarburici presentano una maggiore stabilità termodinamica alle basse temperature utilizzate. A titolo di esempio si riporta che la costante di equilibrio di metanazione della CO_2 è nell'ordine di 10¹⁰ alla temperatura di 500 K^[9] per mole di metano formata.

L'idrogeno presente nel reattore può inoltre reagire direttamente con i composti ossigenati tramite reazioni di idrogenazione e disidratazione con conseguente ulteriore peggioramento della selettività del sistema.

1.2 Temperatura e pressione operative

Temperatura e pressione rappresentano probabilmente le due variabili operative di maggior importanza nell'ottimizzazione di un processo chimico.

Il range di T utile per l'APR (200-270°C) è il risultato di differenti considerazioni. Dovendo lavorare in fase liquida la tensione di vapore dell'alimentazione, funzione della T, deve essere sufficientemente limitata per poter permettere di operare a pressioni non troppo elevate. Inoltre, la WGS risulta termodinamicamente favorita mentre le reazioni di metanazione vengono cineticamente rallentate nonostante la maggior stabilità termodinamica degli idrocarburi. Infine, l'utilizzo di basse temperature permette di ridurre la decomposizione dei carboidrati^[6].

All'interno dell'intervallo considerato, grande attenzione è stata rivolta verso lo studio delle condizioni di temperatura ottimali per massimizzare le performance del processo^[8,10,11,12]. In tal senso si è potuto osservare che all'aumentare della T corrisponde generalmente un aumento del grado di conversione del substrato di partenza ed un aumento dei prodotti gassosi. Le maggiori temperature infatti favoriscono la reazione endotermica di reforming che porta alla produzione di molecole più piccole conseguentemente ad una maggiore rottura delle strutture carboniose. Contemporaneamente, però, risultano favorite anche le reazioni indesiderate tra CO, CO₂ e H₂ che incrementano la produzione di alcani e diminuiscono la selettività finale. Nonostante la minore selettività, la conversione a gas dell'alimentazione risulta comunque solitamente sufficientemente incrementata da migliorare la resa finale ad idrogeno.

In Figura 2.2 si riportano dei risultati sperimentali ricavati da Subramanian^[11].



Figura 1.2 tratta da [11]: Effetto della temperatura sulla conversione di glicerolo e resa in idrogeno di una soluzione al 10%wt di glicerolo su Pt/Al₂O₃.

La pressione di reazione (15-55 bar) deve essere almeno pari alla tensione di vapore della fase liquida e quindi il range di pressione dipende dalla temperatura. Con tali valori di pressione risulta inoltre possibile procedere direttamente alla purificazione dell'effluente gassoso tramite pressure-swing adsorption o sistema a membrane^[6].

Coerentemente con il principio di Le Châtelier, un incremento di pressione porta a sfavorire termodinamicamente le reazioni che prevedono un aumento nel numero di moli gassose. Ne deriva che all'aumentare della pressione esercitata la reazione di reforming (Eq. 1.1) risulta sfavorita a vantaggio delle reazioni che utilizzano l'idrogeno come reagente (equazioni 1.4-1.7). Inoltre, l'elevata pressione parziale dell'idrogeno è ritenuta essere causa di un peggioramento delle performance dovuta alla reversibilità della WGS e alla parziale occupazione dei siti attivi del catalizzatore da parte delle molecole di H_2 adsorbite^[6].

In figura 1.3 sono riportati risultati sperimentali svolti da Pan^[12] riguardanti l'influenza della pressione sulle velocità di produzione dei gas.



Figura 1.3 tratta da [12]: Effetto della pressione sulla produzione oraria di (a) H₂, (b) CO₂ e (c) CH₄ di 5% glicole etilenico su catalizzatore Ni/Sn/Al.

L'effetto benefico dovuto all'incremento di temperatura ha solitamente un maggiore impatto sulle performance di reazione rispetto al peggioramento dovuto alla maggiore pressione. Di conseguenza, all'interno dei range utili precedentemente descritti conviene solitamente operare a maggiori temperature e pressioni^[10].

1.3 Tempo di residenza

Data la presenza di reazioni secondarie termodinamicamente favorite nelle condizioni operative utilizzate, risulta molto importante la definizione di un tempo di permanenza ottimale. Tale scelta fa riferimento a considerazioni differenti a seconda della configurazione reattoristica utilizzata: batch, semi-batch o continua.

Per quanto riguarda i reattori operanti in continuo tale parametro risulta particolarmente interessante in quanto facilmente regolabile e studiabile tramite la variazione della portata alimentata al reattore, ovvero la *weight hourly space velocity* (WHSV), solitamente scelta tra l e 10 hr^{-1 [7]}. Maggiori tempi di permanenza portano ad una maggiore conversione del substrato di partenza ma contemporaneamente ad un decremento di selettività nei confronti dell'idrogeno, attribuito alla consecutiva reazione tra H₂ e CO₂ con formazione di metano^[13]. L'utilizzo di portate liquide minori, corrispondenti a maggiori tempi di permanenza, permette comunque di incrementare la resa ad idrogeno del sistema nonostante la minor selettività, mentre la produzione oraria di H₂ decresce a causa della minore quantità di substrato che viene inviata al reattore^[14,15].

In figura 1.4 si riportano risultati sperimentali ottenuti da Kim^[14] variando la WHSV di una corrente di glicole etilenico (EG) al 10%wt con un catalizzatore a base Pt su supporto carbonioso mesoporoso (CMK-9).



Figura 1.4 tratta da [14]: Effetto della WHSV sulla produzione oraria e sulla resa di H₂ con 10%wt di glicole etilenico su Pt /CMK-9.

Nonostante per i reattori discontinui lo studio della variazione delle performance in funzione del tempo di reazione sia meno eseguito, se non per effettuare studi sui meccanismi di reazione

e sulle loro cinetiche, le conclusioni tratte risultano simili a quelle di un reattore continuo: conversione, resa ad H_2 e selettività ad alcani crescenti nel tempo, contrariamente alla decrescente selettività ad $H_2^{[16,17]}$.

1.4 Feedstock

Le acque di scarto derivanti dai processi di trattamento di biomasse contengono un ampio spettro di composti derivante dall'operazione di disintegrazione delle strutture complesse contenute nella matrice lignocellulosica. Tra questi processi sta acquisendo particolare attenzione la liquefazione idrotermale (HTL) che permette la formazione di un bio-crude, di una corrente gassosa e di una liquida tramite depolimerizzazione della biomassa in acqua a 200-400°C e 10-25 MPa^[18]. Tra i composti ossigenati formati nella fase liquida si possono individuare soprattutto acidi organici, principalmente acido acetico e acido glicerico, oltre ad alcoli, chetoni e aromatici^[19].

A partire dai primi esperimenti sull'APR, condotti da Dumesic e colleghi^[8], la ricerca si è concentrata su composti target che permettessero di studiare e approfondire i meccanismi di reazione con praticità. Tale scelta è ricaduta principalmente su molecole ossigenate relativamente semplici quali i polioli caratterizzati da un rapporto C:O di 1:1 dovuto alla presenza di un gruppo ossidrile su ogni atomo di carbonio presente nella struttura $(C_nH_{n+2}(OH)_n)$. Tra questi si riportano a numero di atomi di C crescenti: metanolo, glicole etilenico, glicerolo, xilitolo e sorbitolo^[20]. Il processo di APR risulta particolarmente vantaggioso con questi composti in virtù di una maggiore propensione alla rottura del legame C-C, grazie alla presenza degli ossidrili adiacenti, che risulta ulteriormente accentuata al diminuire della lunghezza della catena carboniosa. Questa tendenza è osservabile in Figura 1.5 in cui viene riportata la selettività ad idrogeno ed alcani da substrati differenti^[6].



Figura 1.5 tratta [6] con modifiche: Selettività ad idrogeno (cerchi) ed alcani (quadrati) al variare dell'alimentazione all'1%wt Pt/Al₂O₃ a 538 K.

Al diminuire della lunghezza della molecola utilizzata come feedstock si assiste, oltre ad un miglioramento della selettività ad H₂, anche ad un incremento nella conversione in fase gas e

nella resa^[20,21]. Tali miglioramenti sono inoltre osservabili all'aumentare del grado di riduzione della molecola: in Figura 1.5 si può osservare come il sorbitolo, alditolo prodotto dalla riduzione del glucosio, mantenga una migliore selettività rispetto al corrispettivo zucchero, nonostante lo stesso numero di atomi di carbonio.

Tra le sopracitate molecole ha suscitato particolare interesse il glicerolo, il quale rappresenta il substrato di partenza maggiormente studiato. Tale attenzione deriva dalla grande disponibilità di correnti acquose contenenti questo composto, solitamente il 10% in peso, derivanti dai processi di produzione del biodiesel: tramite la reazione di transesterificazione, riportata in Equazione 1.8, è possibile convertire i trigliceridi contenuti negli oli vegetali in *Fatty acid methyl esters* (FAME), costituenti il biodiesel, coproducendo glicerolo.

$TRIGLICERIDE + 3 CH_3 OH \leftrightarrow 3 FAME + C_3 H_8 O_3$ (1.8)

La crescente domanda di tale combustibile ha portato alla produzione di ingenti quantità di glicerolo (si stima una produzione di 2,5 Mt nel 2020^[22]) che ha saturato il mercato ed ha spinto verso la ricerca di soluzioni di utilizzo alternative. In tal senso l'utilizzo diretto del sottoprodotto glicerolo in una sezione di APR potrebbe incrementare ulteriormente la profittabilità e la sostenibilità del processo.

Oltre a tutti i composti finora elencati, si sono utilizzate anche ulteriori molecole tra le quali acidi organici (acido acetico, lattico, succinico)^[13,23,24,25,26], alcoli (etanolo, propanoli)^[17,27,28], aldeidi (gliceraldeide)^[26], chetoni (idrossiacetone)^[17,26] e zuccheri (glucosio, fruttosio, saccarosio)^[16,29] per comprendere meglio i meccanismi di reazione interni e i relativi intermedi reattivi, oltre ad avvicinarsi a composizioni simili a quelle realmente sfruttabili a livello industriale.

Anche il grado di concentrazione dell'alimentazione influenza le performance. In particolare, si è notato che a maggior concentrazione corrispondono peggiori performance di reazione. Tale correlazione risulta particolarmente pronunciata nel caso del glucosio e la spiegazione a ciò viene individuata nella presenza di reazioni di decomposizione omogenee che portano alla formazione di prodotti liquidi a scapito dell'idrogeno^[6]. In generale, il range di concentrazione utilizzato per qualsiasi feed è compreso tra l'1%wt e il 10%wt.

1.5 Additivi e pH

Oltre ad eventuali relazioni tra basicità del supporto e attività del catalizzatore, successivamente esposte, anche il pH dell'alimentazione ha presentato una certa influenza sull'attività; in generale infatti si assiste ad un peggioramento della selettività all'aumentare dell'acidità^[6]. Anche la natura degli additivi basificanti o acidificanti presenti nelle correnti ha mostrato una certa influenza sulle performance e quindi, per permettere una migliore comprensione della chimica delle acque reali, si è rivolta parte dell'attenzione sull'azione di tale composti.

Gli effetti derivanti dalla presenza di additivi risultano particolarmente rilevanti per quanto riguarda l'APR del glicerolo. Essendo infatti prodotto principalmente come sottoprodotto nella produzione del biodiesel, contiene spesso impurità di natura acida (CH₃OH, CH₃COOH, H₂SO₄, H₃PO₄) e basica (KOH, NaOH)^[30-31]. La maggiore acidità non ha modificato di molto la composizione della fase gassosa ma piuttosto ha interferito con la stabilità del catalizzatore, peggiorando le performance nel tempo^[31]. Il KOH invece ha mostrato sin da subito una migliore produzione di H₂ che è rimasta pressoché stabile^[30].

King e colleghi hanno testato l'aggiunta di un 1% di KOH ad una soluzione di glicerolo (pH iniziale=12)^[32]. La maggiore basicità ha prodotto una maggiore conversione del glicerolo che però è stata accompagnata da una maggiore selettività verso la fase liquida. La produzione di H₂ ha comunque registrato un miglioramento; l'aggiunta di KOH ha infatti permesso un grande diminuzione nella produzione di alcani attraverso una modifica dei percorsi reattivi. Tale basificazione è risultata quindi particolarmente idonea per quei catalizzatori aventi elevata attività ma bassa selettività.

L'incremento della resa in H₂ e la diminuzione nella produzione idrocarburica in seguito all'addizione del KOH è attribuibile sia alla basicità indotta dagli ioni OH⁻ che alla presenza dei cationi K^{+[33]}. Test condotti con glicole etilenico su catalizzatori a base Ni hanno infatti mostrato queste modifiche con diversi additivi contenenti potassio (K₂SO₄, KNO₃, KOH, NaOH), dimostrando l'azione del catione, e le migliori performance sono state ottenute con il KOH, confermando l'importanza dell'anione OH⁻. Liu e colleghi hanno ipotizzato che il K⁺ andasse ad occupare i siti attivi per la metanazione e che favorisse inoltre la WGS. Inoltre, il KOH reagisce con la CO₂ andando a formare principalmente KHCO₃, facilmente rimuovibile per precipitazione. La sottrazione della CO₂ favorisce ulteriormente la reazione di WGS andando a ridurre notevolmente la concentrazione di CO_x nell'effluente gassoso, limitando quindi i costi di post-trattamento^[30,33].

Anche la stabilità va in contro ad un miglioramento in seguito all'aggiunta di KOH. L'azione è riconducibile all'azione degli OH⁻ in loro presenza infatti, TEM e XRD hanno mostrato una riduzione nella sinterizzazione della fase metallica, oltre a minore ossidazione e leaching^[34].

Un'alternativa al KOH è rappresentata dal basico CaO; questo in acqua forma il Ca(OH)₂ che in presenza di CO₂ si trasforma in CaCO₃. Esso agisce quindi da adsorbente di CO₂, favorendo la WGS e la purezza dell'effluente, oltre a ridurre la metanazione. Tale miglioramento sarebbe dovuto direttamente ad una modifica dei meccanismi reattivi. L'incremento di attività e ulteriormente accompagnato da un miglioramento della stabilità idrotermale del catalizzatore^[35].

1.6 Parametri per la valutazione delle performance

In letteratura vengono utilizzati numerosi e differenti parametri per la valutazione delle performance di reazione: oltre ai normali parametri largamente utilizzati nell'ambito dell'ingegneria chimica ne sono presenti di ulteriori che ben descrivono il comportamento della reazione di APR. L'utilizzo di determinati parametri invece di altri permette di concentrare l'attenzione verso alcune peculiarità, mettendone altre in secondo piano.

Di seguito vengono riportate le principali definizioni utilizzate e ritrovabili in letteratura (Equazioni 1.8-1.15) in maniera tale da garantire una sufficiente comprensione della successiva trattazione:

- Conversione (%) $X = 100 \cdot \frac{n_{in,i} n_{fin,i}}{n_{in,i}}$ (1.9)
- Carbon Conversion to Gas (%) $CtoG = 100 \cdot \frac{C_{gas,fin}}{C_{feed,in}}$ (1.10)
- APR-Resa H₂ (%) $APR Y_{H_2} = 100 \cdot \frac{(H_2)_{gas}}{(y+n) \cdot n_{feed}}$ (1.11)
- H₂ Gas Distribution (%) $GD_{H_2} = 100 \cdot \frac{(H_2)_{gas}}{(H_2 + 2 \cdot CH_4 + 3 \cdot C_2 H_6 + 4C_3 H_8)_{gas}}$ (1.12)

- APR-Selettività H₂ (%) $APR - S_{H_2} = 100 \cdot \frac{(H_2/CO_2)_{gas}}{RR}$ (1.13)

- Selettività H₂ (%)
$$S_{H_2} = 100 \cdot \frac{(H_2)_{gas}}{(\Sigma c_j)_{gas}} \cdot \frac{1}{RR}$$
(1.14)

- Selettività alcani (%)
$$S_{Alcani,i} = 100 \cdot \frac{(C_i)_{alcani}}{c_{gas}}$$
(1.15)

- Selettività liquidi (%)
$$S_{Liquidi,i} = 100 \cdot \frac{C_i}{C_{reagito}}$$
 (1.16)

Le formule sono state definite per configurazione reattoristiche di tipo discontinuo, possono essere tuttavia estese ai reattori continui semplicemente utilizzando le portate molari come riferimento rispetto alle composizioni in funzione del tempo.

L'Equazione 1.9 rappresenta il grado di conversione del composto alimentato al reattore; la CtoG (Eq. 1.10) indica la quota parte di carbonio che viene convertita in fase gas ed esprime la tendenza a formare prodotti gassosi rispetto a quelli liquidi. La APR-Y_{H2} valuta la quantità di idrogeno formata rispetto alla quantità teorica attesa nel caso in cui ogni molecola alimentata al reattore reagisca secondo la stechiometria di reforming, riportata in Equazione 1.17.

$$C_n H_{2y} O_n + n H_2 O \leftrightarrow n C O_2 + (y+n) H_2 \tag{1.17}$$

Per quanto riguarda la selettività di reazione diverse equazioni vengono citate; tra queste vengono preferite in questo lavoro la *gas distribution* e l'APR-Selectivity. La GD_{H2} (Eq. 1.12) viene calcolata come il rapporto tra l'idrogeno in forma molecolare e l'idrogeno contenuto negli idrocarburi nella fase gas, permettendo quindi di comprendere se effettivamente la fase gassosa formata dalla reazione sia dovuta alla formazione di idrogeno e CO₂ o invece di alcani. L'APR-S_{H2} (Eq. 1.13) è usata come indicatore di quanto il percorso di reazione tenda alla reazione di APR (Eq. 1.17) ed è definita come il rapporto tra H₂/CO₂ valutato sperimentalmente e il rapporto di reforming stechiometrico (RR) descritto nella Equazione 1.18.

$$RR = \left(\frac{H_2}{CO_2}\right)_{stech.} = \frac{y+n}{n}$$
(1.18)

In letteratura spesso viene utilizzata una diversa definizione di selettività, qua indicata come S_{H2} (Eq. 1.14), calcolata come l'idrogeno presente nella fase gas rispetto alla quantità che dovrebbe essere presente qualora tutto il C presente nella fase gassosa fosse convertito secondo la stechiometria dell'Equazione 1.17. Tale definizione non è tuttavia strettamente propria di una selettività e qualora la quantità di idrogeno nel gas sia particolarmente elevata rispetto a CO_2 ed alcani il valore di questo parametro può superare l'unità, rendendo fuorviante il suo utilizzo. Per questo motivo in questa Tesi si preferirà indicare la GD_{H2} e l'APR-S_{H2}, ad eccezione dei casi in cui i dati forniti dagli autori dei diversi studi non siano sufficienti per ricavare la selettività in tali termini. In tali casi si potranno trovare riferimenti alla S_{H2}.

In conclusione, sono indicate le selettività di prodotti idrocarburici (Eq. 1.15) e liquidi (Eq. 1.16) espressi come C contenuto nel composto d'interesse (i) rispetto alla totalità del C reagito. L'utilizzo del carbonio per definire la diversa distribuzione tra i prodotti è dovuto alla presenza di innumerevoli percorsi reattivi che rende impossibile definire delle precise stechiometrie di reazione per ogni prodotto formato. Di conseguenza le moli di carbonio contenute nelle diverse molecole possono dare una rappresentazione semplice ed efficace di come sia avvenuta la ripartizione.

2. Studio catalizzatori

L'utilizzo di catalizzatori è un requisito fondamentale per la reazione di APR in quanto necessario sia per ottenere buone conversioni del substrato di partenza sia per indirizzare selettivamente verso la produzione di idrogeno o alcani, a seconda del prodotto desiderato. In tal senso, nel corso di questa Tesi l'attenzione è rivolta verso la sola produzione di correnti ricche in idrogeno, non verranno quindi trattate soluzioni catalitiche aventi come scopo la formazione di idrocarburi.

Alle temperature e pressioni di esercizio la termodinamica tenderebbe a favorire la creazione di alcani a scapito del meno stabile idrogeno. Per questo motivo, la scelta del catalizzatore deve essere tale da indirizzare i diversi meccanismi di reazione verso la rottura dei legami C-C piuttosto che verso la rottura dei legami C-O.

L'azione di reforming, tipicamente identificata con la rottura dei legami C-C, permette la rottura delle strutture carboniose presenti nella fase liquida e la generazione di molecole più corte e leggere che, se completamente riformate, verrebbero scisse in molecole di idrogeno e CO secondo la stechiometria riportata in Equazione 1.2. Tale stechiometria risulta valida nel caso di molecole ossigenate aventi un rapporto C:O pari a 1:1 per cui tramite la sola rottura dei legami covalenti dello scheletro carbonioso si riescono a mantenere le strutture CO. Nel caso in cui invece gli atomi di ossigeno siano inferiori agli atomi di carbonio non si assiste ad un reforming completo che porti alla trasformazione di tutto il C in CO; gli atomi di C non aventi un gruppo ossidrile adiacente infatti tendono a produrre $CH_4^{[19]}$. Questo concetto è reso più chiaro mettendo di seguito a confronto l'equazione di scissione del glicole etilenico (Eq. 2.1) e dell'etanolo (Eq. 2.2), aventi pari numero di atomi di carbonio ma diversa quantità di gruppi OH.

$$CH_2OH \ CH_2OH \rightarrow 3H_2 + 2CO \tag{2.1}$$

$$CH_3CH_2OH \to CH_4 + H_2 + CO \tag{2.2}$$

La presenza di meccanismi paralleli di rottura C-O è da ostacolare poiché prevede la perdita di gruppi ossidrili con conseguente non formazione di monossido di carbonio e relativo idrogeno. Queste reazioni parassite portano infatti alla produzione di alcoli e composti liquidi intermedi che, invece di generare H₂ e CO, hanno mostrato sperimentalmente una spiccata tendenza alla generazione di alcani a causa della loro parziale o completa deossigenazione^[19]. Come esempio si riporta la reazione di disidratazione-idrogenazione (Eq. 2.3), tipica reazione di rottura C-O per l'APR, del glicole etilenico in etanolo e la successiva scissione (Eq. 2.4). La sommatoria delle due porta all'Equazione 2.5 che, se confrontata con l'Equazione 2.1, rende evidente il vantaggio derivante dalla scissione diretta della molecola in termini di H₂ prodotto rispetto alla presenza di reazioni di rottura C-O.

$$CH_2OH CH_2OH + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2O \tag{2.3}$$

$$CH_3CH_2OH \to CH_4 + H_2 + CO \tag{2.4}$$

 $CH_2OH CH_2OH \rightarrow CH_4 + H_2O + CO \tag{2.5}$

L'attività catalitica deve essere anche diretta verso la reazione di WGS (Eq. 1.3) per massimizzare la resa in H_2 e ridurre la quantità di CO nel gas prodotto. Inoltre, un miglioramento nella cinetica di WGS conseguente all'utilizzo di catalizzatori può portare ad una velocizzazione della reazione complessiva, in quanto step cineticamente limitante^[36].

Operando in condizioni idrotermali severe i catalizzatori sono spesso oggetto di disattivazione^[37]. Solitamente ad un'elevata attività all'avvio della reazione segue un drastico e continuo decremento nel tempo che rende tali sistemi non implementabili per applicazioni industriali. La stabilità rappresenta quindi una sfida cardine nello sviluppo di sistemi catalitici ottimali.

Attraverso l'ottimizzazione di diversi parametri è possibile l'ottenimento di catalizzatori che posseggano elevata attività verso la rottura del legame C-C e la reazione di WGS, con contemporanea bassa attività verso la rottura del legame C-O e stabilità in condizioni idrotermali. In primo luogo, risulta fondamentale la scelta della fase cataliticamente attiva poiché a seconda della sua natura è possibile ottenere una prima valutazione su attività, selettività e stabilità. La scelta può quindi ricadere su fasi metalliche o ossidi che possono essere ulteriormente ottimizzati tramite l'utilizzo di composizioni miste e l'aggiunta di dopanti e promotori. Contemporaneamente anche la scelta del supporto risulta importante ai fini dell'ottimizzazione poiché, nonostante possa essere erroneamente ritenuto inerte, l'interazione tra fase attiva e supporto, così come l'acidità o basicità del supporto stesso, può fortemente influenzare le performance catalitiche. Infine, i metodi di sintesi e i trattamenti termici possono fornire un ulteriore controllo sulle proprietà del catalizzatore: variando le procedure di sintesi, i precursori utilizzati, oltre alle temperature e alle variabili operative di calcinazione e riduzione, si possono ottenere catalizzatori aventi caratteristiche decisamente differenti.

In questo capitolo viene presentato lo studio di letteratura riguardante l'individuazione di sistemi catalitici ottimali per la reazione di APR. In particolare, la suddivisione del capitolo rispecchia i principali ambiti di interesse riscontrati in letteratura circa la catalisi dell'APR:

- Percorsi di reazione
- Fasi catalitiche
- Supporti
- Metodi di sintesi

2.1 Percorsi di reazione

2.1.1 Principali meccanismi: disidratazione e deidrogenazione

La comprensione dei percorsi reattivi presenti durante la reazione di APR è essenziale per cogliere come la rottura dei legami C-C o dei legami C-O possa essere favorita e, di conseguenza, risulta poi possibile sintetizzare catalizzatori che riescano selettivamente a rompere questi legami.

Le principali teorie sul network di reazioni presenti si basano sul lavoro svolto da Wawrztez e colleghi^[17] tramite lo studio del reforming in fase acquosa del glicerolo con Pt/Al₂O₃, essendo questi il feedstock ed il catalizzatore più utilizzati e studiati. Le loro conclusioni sono state tratte successivamente allo studio della reazione dell'idrossiacetone, intermedio di reazione cardine nella reazione del glicerolo, e del 1-propanolo e 2-propanolo, più semplici alcoli aventi tre atomi di carbonio. Ipotizzando, infatti, che i meccanismi di reazione fossero uguali tra propanoli e glicerolo, l'analisi dei monoalcoli ha permesso di indagare la diversa reattività dei gruppi

ossidrili su carboni primari e secondari e quindi di estendere tali conclusioni anche alla cinetica del glicerolo.

Per maggiore semplicità espositiva, vengono successivamente esplicitati i meccanismi teorizzati da Wawrzetz riguardanti la conversione del glicerolo; risulta però possibile applicare tali step reattivi agli altri composti ossigenati.

I principali percorsi di reazione individuabili nell'APR del glicerolo sono identificabili con gli intermedi di reazione che li contraddistinguono: gliceraldeide, idrossiacetone e 3idrossipropanale. Risultano essere di particolare importanza soprattutto i primi due, in quanto è ritenuto che il terzo contribuisca solo in minima parte ai prodotti di reazione. In Figura 2.1 vengono riportate le reazioni fondamentali teorizzate da Wawrzetz^[17].



Figura 2.1 tratta [17] con modifiche: Percorsi di reazione del glicerolo su Pt/Al₂O₃; linee tratteggiate rappresentano serie di reazioni riportate esplicitamente per il percorso I.

La produzione di idrogeno e CO_2 è possibile secondo quella che viene indicata come rotta I in Figura 2.1. Questa prevede un primo step di deidrogenazione, tipicamente catalizzata da fasi metalliche completamente ridotte^[38], che permette l'ossidazione di un carbonio primario e la conseguente formazione di aldeidi, come ad esempio la gliceraldeide nel caso del glicerolo. Successivamente, l'aldeide formata tende ad andare incontro a decarbonilazione generando un alcol a catena più corta ed una molecola di CO che per mezzo della WGS (Eq. 1.3) può essere convertita in CO_2 e rilasciare idrogeno dall'acqua. L'alcol formato, avendo una struttura simile al substrato di partenza, può reagire ulteriormente in più cicli di deidrogenazione e decarbonilazione fino a quando la molecola iniziale non risulta completamente convertita in idrogeno e monossido di carbonio, secondo la stechiometria di reforming (Eq. 1.17).

Gli ossidrili sugli atomi di carbonio primari risultano molto più attivi rispetto a quelli posti su atomi di carbonio secondari e di conseguenza la selettività verso le aldeidi risulta favorita rispetto ai chetoni. Questi non potrebbero completare il percorso deidrogenazione-decarbonilazione in quanto non reagenti direttamente per la decarbonilazione^[36].

Parallelamente alla formazione di aldeidi tramite deidrogenazione, catalizzata dalla fase metallica, è presente la reazione di disidratazione, acido catalizzata, quale primo step della rotta II riportata in Figura 2.1. La reazione di disidratazione porta al rilascio di una molecola d'acqua attraverso la perdita di un gruppo ossidrile e l'ossidazione di un secondo gruppo ossidrile a gruppo chetonico, risultando quindi nella rottura di un legame C-O e nella conseguente impossibilità di massimizzare la conversione a idrogeno e CO₂.

Alla disidratazione segue solitamente la reazione di idrogenazione che permette la riduzione del chetone formato ad alcol, tramite sottrazione di parte dell'idrogeno presente in fase gassosa. La reazione è di equilibrio e per questo motivo il rapporto tra chetoni ed alcoli prodotti è funzione della pressione parziale di idrogeno. Per quanto riguarda l'APR del glicerolo, i composti generati dal percorso di disidratazione-idrogenazione sono l'idrossiacetone e il propilen glicole, rispettivamente forma ossidata e ridotta tra loro in equilibrio.

La maggiore reattività degli ossidrili primari rispetto ai secondari si manifesta anche per la reazione di disidratazione e di conseguenza la rotta III in figura 2.1 risulta trascurabile rispetto alla rotta II appena descritta. L'intermedio generato dalla rotta III è un'aldeide molto reattiva che può essere idrogenata o andare in contro a decarbonilazione.

I meccanismi principali di reazione possono quindi essere differenziati tra deidrogenazionedecarbonilazione e disidratazione-idrogenazione. Il primo deve essere favorito per incrementare la selettività verso la rottura C-C e quindi verso l'idrogeno, mentre il secondo deve essere ostacolato per limitare la rottura C-O e la produzione di idrocarburi. La fase acida catalizzante la disidratazione è individuabile solitamente nella presenza di gruppi acidi di Brønsted o di Lewis presenti sulla superficie del supporto. La fase attiva metallica può però anch'essa favorire il percorso reattivo disidratante, come riportato da Wawrztez^[17] successivamente all'osservazione di idrossiacetone prodotto da glicerolo con Pt black; osservazioni simili hanno portato allo studio di una possibile sensitività delle superfici reattive che verrà descritto successivamente nel capitolo relativo alle fasi catalitiche.

Un percorso alternativo a cui possono andare incontro le aldeidi è rappresentato da reazioni di disproporzione; nonostante non sia disponibile una grande conoscenza dei meccanismi per tali reazioni, si ritiene che queste siano riconducibili a reazioni di tipo Tishchenko (Eq. 2.6) e Cannizzaro (Eq. 2.7).

$$2R-CHO \rightarrow R-COO-CHR$$
(2.6)
$$2R-CHO \rightarrow R-COOH + R-CH_2OH$$
(2.7)

La prima prevede la formazione da due aldeidi di un estere, che viene facilmente idrolizzato nelle condizioni operative ad acido carbossilico e alcol^[17]; la reazione di Cannizzaro prevede invece la produzione diretta dalle aldeidi di un acido carbossilico e di un alcol. Quest'ultima è normalmente catalizzata in ambiente basico ed assume specifica rilevanza poiché viene solitamente ritenuta responsabile della quota parte di acidi organici presenti nella corrente

liquida post-reazione^[27]. Gli alcoli formati in seguito alle dismutazioni possono prendere parte ai percorsi reattivi descritti in precedenza mentre gli acidi possono essere decarbossilati rilasciando CO₂.

La disposizione dei gruppi ossidrili è cruciale per la reattività delle molecole e ciò si manifesta oltre che nella precedentemente citata diversa selettività tra ossidrili primari e secondari, anche nella diminuzione del grado di reattività al diminuire del grado di idrossilazione. L'assenza di ossidrili su atomi di C porta alla formazione di idrocarburi ed inoltre, Godina ha osservato che per permettere la scissione del legame C-C è necessario sia presente almeno un gruppo ossidrile su uno dei due atomi di carbonio interessati dalla rottura^[27]. Wawrzetz sostiene che la rottura dei legami C-C e C-O non può avvenire tramite idrogenolisi in quanto nella fase liquida conseguente alla conversione del 2-propanolo è individuabile unicamente propanale: avendo 1-propanolo e 2-propanolo simili energie di legame C-C, la produzione di etano e CO₂ da 1-propanolo non può essere ricondotta all'idrogenolisi ma a meccanismi di scissione differenti, da lui individuati nelle reazioni di dismutazione precedentemente descritte. Questa ipotesi non risulta però pienamente condivisa in letteratura, poiché da alcuni autori l'idrogenolisi metallo-catalizzata viene ritenuta una via plausibile per la rottura del legame C-C e del legame C-O^[26,39].

Durante l'APR possono manifestarsi inoltre reazioni di condensazione che portano alla formazione di idrocarburi a catena carboniosa più lunga del substrato alimentato^[40].

2.1.2 Water Gas Shift

La reazione di WGS (Eq. 1.3) possiede un ruolo cardine nella reazione di APR. Questa permette la reazione tra l'acqua e il CO, formato conseguentemente a decarbonilazione, per produrre idrogeno e CO₂ e completare quindi il reforming della molecola reagente (Eq. 1.1). Oltre ad essere quindi necessaria per migliorare la stechiometria di reazione finale e la resa in idrogeno, la WGS presenta enorme importanza da un punto di vista cinetico: ad un miglioramento nella cinetica della WGS corrisponde un miglioramento della cinetica complessiva di APR. Infatti, successivamente alla decarbonilazione sulla superficie del sito metallico rimangono fortemente chemisorbite le molecole di CO che riducono i siti attivi liberi per l'adsorbimento di ulteriori composti da deidrogenare, portando ad un peggioramento nella velocità di deidrogenazione^[42].

In letteratura grandissima attenzione è stata rivolta all'individuazione di sistemi che andassero a migliorare questa reazione; mentre l'ottimizzazione nell'indirizzamento verso deidrogenazione-decarbonilazione o disidratazione-idrogenazione può portare a vantaggi riguardanti la selettività H₂/alcani, l'ottimizzazione della WGS può portare ad un sensibile miglioramento dell'attività^[41-46].

La reazione di WGS catalizzata è stata molto studiata già prima dell'avvento della reazione di APR^[47], data la sua importanza industriale relativamente al processo di SR. Una buona conoscenza di base sulla chimica di tale reazione era già quindi disponibile per la teorizzazione dell'APR; tuttavia, rispetto allo SR, in cui la reazione di WGS viene svolta con soli reagenti in fase gassosa, nell'APR la reazione avviene in compresenza di una fase liquida e una gassosa. Di conseguenza non si prevede più la reazione con vapore acqueo ma piuttosto con acqua liquida e perciò le teorie precedentemente sviluppate devono essere utilizzate con occhio critico. Ciò nonostante, spesso in letteratura per poter isolare il contributo derivante dalla sola WGS e comparare quindi l'attività relativa tra due sistemi si utilizzano test catalitici che prevedono l'invio di correnti gassose contenenti CO e vapore acqueo alle condizioni operative^[42,44,48-50].

Tramite spettroscopia infrarossa a riflettanza diffusa (DRIFTS) sono stati studiati gli intermedi di reazione nella WGS e nell'APR del glicerolo con sistemi bimetallici su allumina^[50]. Oltre

all'osservazione diretta della presenza di CO chemisorbito sui siti attivi, è stato proposto un modello per la reazione di WGS (Figura 2.2) che può essere esteso anche ad altre molecole e sistemi catalitici.

La reazione di WGS nell'APR prevede la formazione di gruppi formiati (-COOH) adsorbiti sulla superficie, in quanto intermedi di reazione generati dalla reazione tra CO adsorbito sul sito metallico e gruppo ossidrile derivante dalla dissociazione dell'acqua^[43,50-52]. I formati presentano un doppio percorso reattivo: decomposizione diretta a CO₂ e H oppure reazione con ulteriori ossidrili per generare carbonati; questi possono a loro volta andare in contro a decomposizione rilasciando H₂O e CO₂ e portando a conclusione la WGS^[43,50,52]. La formazione di carbonati, fortemente adsorbiti, è ritenuta essere una importante causa di disattivazione dei catalizzatori tipicamente utilizzati per la WGS^[43,53], tuttavia nell'ambito dell'APR nessuna osservazione diretta ha potuto confermare tale ipotesi.



Figura 2.1 tratta da [50] con modifiche: Percorsi di reazione per la WGS del glucosio; S si riferisce al supporto o al gruppo metallico attivo per la scissione dell'acqua.

Dagli studi DRIFTS si è notato che all'interno della WGS lo step iniziale di attivazione dell'acqua risulta particolarmente critico in quanto cineticamente limitante^[36,50]. Questa operazione permette la scissione dell'acqua, solitamente sul supporto o eventualmente su metalli affini, per produrre i gruppi ossidrili adsorbiti richiesti per l'ossidazione del CO. In tal senso, diventa fondamentale l'individuazione di supporti che presentino ottime proprietà redox favorevoli a questo tipo di reazione^[54], solitamente rappresentati da supporti ossidi soprattutto misti^[43,44], e/o l'accostamento mirato di metalli che permetta la generazione di sistemi dalle migliori performance^[44,50,55]. Inoltre, poiché la reazione di WGS avviene tra CO, adsorbito sulla fase metallica, e OH, adsorbito sul supporto, ottiene grande importanza la zona di contatto supporto-catalizzatore che deve essere massimizzata per mezzo di un'elevata dispersione della fase attiva.

La scarsità di ossidrili sulla superficie del supporto, oltre a rallentare la cinetica di WGS, è ritenuta essere responsabile della reazione di Boudouard^[56], riportata in Equazione 2.8. Infatti, qualora i CO adsorbiti non riescano a reagire con i pochi gruppi OH presenti, tramite la reazione di Boudouard è possibile il disproporzionamento fra molecole di CO con produzione di CO₂ gassosa e carbonio solido sul catalizzatore. La deposizione di carbonio è conosciuta per essere una comune causa di disattivazione dell'attività catalitica (coking) e spesso nell'ambito dell'APR viene ricondotta appunto al tale meccanismo^[57]; tuttavia la formazione di materiale

carbonioso risulta termodinamicamente sfavorita alle condizioni di bassa temperatura ed eccesso d'acqua tipiche dell'APR^[57].

$$2CO \to CO_2 + C_{(s)} \tag{2.8}$$

Le molecole di CO adsorbite sul catalizzatore possono anche essere semplicemente desorbite senza andare in contro a WGS^[56]; l'energia di adsorbimento del CO è però solitamente molto elevata e quindi tale step risulta difficoltoso. Ne consegue un grado di ricoprimento della superficie (θ_{CO}) alto che influisce negativamente sulle cinetiche di reazione a cui il catalizzatore partecipa. Per questo motivo, alcuni lavori in letteratura si sono concentrati sullo studio del desorbimento di molecole di CO adsorbite^[36] e molti altri che hanno individuato sistemi che presentassero una diminuzione dell'energia di adsorbimento con conseguente miglioramento delle performance reattoristiche^[41,45,58].

Nell'ambiente di reazione tipico dell'APR, costituito da un sistema trifasico dove la fase solida, rappresentata dal catalizzatore, è posta in stretto contatto con una fase liquida ed una gassosa a basse temperature e medio-alte pressioni, svolge un ruolo importante l'acqua liquida. In particolare, questo ruolo è stato studiato da Xie^[59], il quale, tramite l'utilizzo di modelli microcinetici che combinano la teoria del funzionale della densità (Density functional theory, DFT) con simulazioni di dinamica molecolare, linear scaling relationships, transition state scaling relationships e dati da letteratura, ha potuto fornire chiarimenti sulla termodinamica e sui meccanismi a cui partecipa l'acqua nel corso dell'APR del glicerolo. In primo luogo, come già precedentemente affermato, l'acqua fornisce i gruppi ossidrili necessari all'ossidazione del CO presente sulla superficie del sito metallico; in secondo luogo favorisce la reazione di rottura del legame C-H con miglioramento dell'attività deidrogenante; quindi facilita la scissione del legame O-H con incrementi nella velocità di reazione di diversi ordini di misura; infine porta ad un peggioramento nella reazione di decarbonilazione dei composti a 3 atomi di carbonio: un aumento nell'endotermicità di questa reazione, rispetto al modello teorizzato sotto vuoto, conduce infatti ad un maggior ostacolo termodinamico nel caso in cui l'acqua liquida sia presente.

2.2 Natura della fase catalitica

Già dagli albori dell'APR Dumesic e colleghi hanno concentrato parte della loro ricerca verso l'individuazione di catalizzatori aventi buona attività nei confronti della rottura C-C e della WGS, oltre ad una bassa attitudine verso la metanazione^[6]. Un primo screening venne effettuato tramite APR del glicole etilenico con metalli del gruppo VIII, essendo questi noti per avere una buona attività nei confronti del legame C-C; i risultati sono riassunti nella Figura 2.2.

Misurando la velocità di produzione di CO_2 , in quanto molecola di produzione finale nella reazione di reforming, e dividendo questa per l'area di metallo attivo, si è ottenuto il turnover frequency (TOF) della CO_2 di ogni campione. In questo modo è stato possibile confrontare tra loro le tendenze che questi presentano nella rottura del legame C-C e i risultati ottenuti hanno presentato il seguente ordine di attività:

$$Pt \sim Ni > Ru > Rh \sim Pd > Ir$$

Particolarmente interessanti sono risultati sin da subito il platino ed il nichel in quanto capaci di coniugare la migliore attività con valori di selettività discreti ma comunque superiori agli altri metalli (ad eccezione dell'altamente selettivo ma poco attivo palladio). In particolare, il Pt presentava maggior attività e selettività rispetto al Ni, più propenso alla formazione di alcani e significativamente disattivato su SiO₂ a temperature superiori a 498K.



Figura 2.2 tratta da [60]: parametri dell'APR a 483K e 22bar con glicole etilenico utilizzando differenti metalli su SiO₂. Barre grigie rappresentano l'attività verso la rottura C-C espressa come TOF di CO₂; colonne bianche rappresentano la selettività ad alcani espressa come C in alcani rispetto a C in fase gas; colonne nere rappresentano S_{H2}.

Le performance registrate da questo primo screening non sono risultate sufficientemente soddisfacenti da permetterne un utilizzo diretto, ma piuttosto numerosissimi studi sono stati svolti per cercare di migliorarne le prestazioni. Tale ricerca si è basata in gran misura sull'individuazione di composizioni bimetalliche che permettessero di esaltare sinergicamente le proprietà dei singoli metalli; a tal proposito già il gruppo di ricerca di Dumesic aveva testato più di 130 composizioni bimetalliche a base Pt e Pd^[41] per il miglioramento di questi due metalli aventi una buona selettività di base. Inoltre, ulteriori tentativi di miglioramento dell'attività catalitica derivano dall'aggiunta di elementi dopanti nella struttura del sito metallico.

In questo sottocapitolo verranno quindi descritti i principali sistemi mono e bimetallici ritrovati in letteratura con attenzione alle diverse proprietà e peculiarità riscontrate, alle relazioni individuate tra attività e struttura e quindi agli effetti derivanti dall'utilizzo di ulteriori elementi dopanti. Per maggiore chiarezza ci si riferirà generalmente a composizioni massiche per i catalizzatori, ad eccezione di dove diversamente indicato.

2.2.1 Catalizzatori a base Pt

Tra le prime grandi operazioni di screening per catalizzatori dell'APR assume rilevante importanza lo studio pubblicato da Dumesic e colleghi^[41], precedentemente citato. Tramite l'utilizzo di un primo sistema reattoristico "*high-throughput*", utile allo svolgimento di più test contemporaneamente, ed un secondo reattore a letto fisso, per studiare ulteriormente i campioni più promettenti, si sono potuti indagare oltre 70 composizioni bimetalliche contenenti Pt con metalli nobili, metalli di base e ossidi riducibili in rapporti differenti. Particolarmente interessanti sono risultate l'addizioni di Ni, Co e Fe ad un 3%Pt/Al₂O₃. Il campione 3%Pt-0,9%Ni, avente composizione equimolare, presentava TOF_{H2} (5,18 min⁻¹) maggiore del doppio del solo Pt (1,87 min⁻¹) e sorprendentemente anche una buona selettività: anche aumentando il

rapporto molare Ni:Pt a 8:1 la S_{H2} risultava pari al 85% rispetto al 39% registrato dal solo Ni. Anche l'aggiunta del Co ha portato ad un aumento del TOF_{H2} (5,06 min⁻¹) superiore al doppio del solo Pt ma in tal caso non si registrava un corrispondente aumento nella produzione di H₂ a causa di una minore superficie attiva individuata. Queste migliori performance risultavano tuttavia meno vantaggiose a condizioni operative più severe di temperatura e pressione. Infine, l'aggiunta di Fe presentava migliore conversione dell'EG (27% contro 11%) e maggiore TOF_{H2} (0,89 contro 0,34 min⁻¹) contemporaneamente ad una peggior S_{H2} (95% contro 103%). Il vantaggio nell'utilizzo del Fe risultava maggiormente evidente tuttavia nel suo utilizzo nella forma di ossido (Fe₂O₃), molto nota per la WGS, con il normalmente poco attivo Pd. Il grandissimo incremento di conversione dal 4% fino al 35% nell'utilizzo del Fe₂O₃ come supporto al posto dell'Al₂O₃ può essere interpretabile con il fatto che la WGS risulta particolarmente ostacolante nella catalisi del Pd.

Il Pt possiede buona attività deidrogenante e di WGS^[61] ed è stato ipotizzato che il miglioramento dei catalizzatori a base Pt fosse possibile principalmente secondo due vie: (1) incremento della velocità di deidrogenazione del substrato adsorbito tramite formazione di una lega con metallo o ossido avente buona velocità di deidrogenazione, (2) aumento dei siti liberi per l'adsorbimento del substrato per mezzo della diminuzione dell'energia di adsorbimento di composti fortemente adsorbiti, quali H₂ e CO^[41]. La formazione di composizioni bimetalliche deve essere attuata in maniera tale da evitare che la quantità del secondo metallo risulti in eccesso rispetto al Pt poiché la quota parte in eccesso non prenderebbe parte alla formazione della lega ma piuttosto si depositerebbe sopra di questa, vanificando l'operazione svolta. Risulta quindi necessario giungere ad un *trade-off* tramite un'analisi di sensitività che esprima la variazione delle performance di reazione al variare del rapporto atomico dei metalli presenti nella lega. Questa ottimizzazione viene solitamente svolta nella sintesi di nuove coppie metalliche M-Pt e, come riportato anche da Huber, le prestazioni presentano solitamente un massimo ad un rapporto molare M:Pt compreso tra 0,5:1-2:1^[35,41,44,46,58].

Godina e colleghi hanno svolto uno studio sistemico sull'utilizzo di metalli del gruppo VIII (Pt, Ni, Re, Ru) e relativi bimetalli con il Pt (Pt-Ni, Pt-Re, Pt-Ru, Pt-Co) su supporto carbonioso in Sibunit per l'APR dello xilitolo^[62]; il supporto carbonioso in Sibunit combina le proprietà dei carboni attivi e della grafite, oltre a garantire una buona resistenza meccanica di abrasione e di impatto con elevata area superficiale. I monometalli sono stati prodotti tramite impregnazione incipiente con un loading del 3%, i bimetalli invece sono stati sintetizzati tramite coimpregnazione con un loading doppio e rapporto massico unitario tra le due fasi metalliche (3%-3%). La conversione al variare della portata alimentata al reattore (Figura 2.3) mostra la bassa attività dei monometalli Ni, Re e Ru; in particolare gli ultimi due vengono disattivati in tempi relativamente brevi (Re in 30 hr, Ru in 50 hr). Le composizioni bimetalliche contenenti Ni, Ru, Co invece presentano andamenti della conversione simili al Pt monometallico, con il Pt-Co particolarmente performante a basse velocità di alimentazione e il Pt-Ru più attivo a maggiori velocità. Il Pt al 2,5% su carboni attivi commerciali presenta maggiore conversione rispetto al corrispettivo Pt al 3% su supporto carbonioso Sibunit: tale differenza viene ricondotta alla forte disparità di dimensione delle particelle metalliche (0.9 nm nel 3% Pt/C contro 2.05 nm nel 2.5% Pt/C). Infine, il campione Pt-Re presenta valori di conversione estremamente migliori rispetto a tutti gli altri.



Figura 2.3 tratta da [62]: conversione dello xilitolo (100g/L) a 498K e 29,7 bar al variare della WHSV con diversi catalizzatori. Tutti i catalizzatori sono supportati su supporto carbonioso *Sibunit* e presentano loading del 3% (monometalli) e 3%-3% (bimetalli). 2,5%Pt/AC è catalizzatore commerciale.

La selettività verso la produzione di idrogeno (S_{H2}) (Figura 2.4a) è espressa in funzione del grado di conversione dello xilitolo, essendo questi solitamente inversamente correlati, mentre il TOF_{H2} è riportato in funzione della WHSV (Figura 2.4b).



Figura 2.4 tratta da [62]: a) selettività a idrogeno (S_{H2}) in funzione della conversione di xilitolo e b) TOF_{H2} a 498K e 29,7 bar al variare della WHSV [1/hr]. Tutti i catalizzatori sono supportati su supporto carbonioso *Sibunit* e presentano loading del 3% (monometalli) e 3%-3% (bimetalli). 2,5%Pt/AC è catalizzatore commerciale.

La selettività risulta solitamente influenzata dal pH di reazione: all'aumentare dell'acidità del sistema la produzione di alcani viene favorita; tuttavia l'acidità, misurata tramite TPD-NH₃, restituisce risultati simili per tutti i campioni e di conseguenza i risultati di selettività sono espressione della sola natura delle fasi catalitiche. I monometalli, eccezion fatta per il Pt, oltre a convertire poco il substrato di partenza presentano anche una bassissima selettività a H₂, portando quindi a valori di produzione di H₂ trascurabili; i bimetalli presentano selettività decrescente secondo il seguente ordine:

$$Pt-Co \ge Pt > Pt-Ni > Pt-Ru \ge Pt-Re$$

I TOF_{H2} di Pt-Co e Pt-Ni sono quindi comparabili con quelli del Pt monometallico mentre il Pt-Re, nonostante la maggiore tendenza a formare alcani e intermedi liquidi riconducibile alla fase Re, presenta un incremento nel grado di conversione del xilitolo tale da sopperire alla minore selettività e garantire elevati valori di TOF_{H2} . Inoltre, nessuna evidenza di metanazione in presenza di Pt-Re è stata registrata. Tramite l'aggiunta di Ni, Co, Ru e Re si ottiene quindi una maggiore tendenza alla formazione di alcani, rispetto al solo Pt, bilanciata tuttavia da una maggiore capacità di rottura del legame C-C, che può portare ad un incremento complessivo nella produzione di idrogeno.

Al fine di migliorare l'attività e la selettività verso la produzione di idrogeno nell'APR del glicerolo da biodiesel, sono stato studiati il carico ottimale di Pt (1-10%) su Al₂O₃ e gli effetti derivanti dall'aggiunta di elementi dopanti (Pd, Rh, Re, Ru, Ir, Cr)^[63]. Ad un aumento del carico di Pt sul supporto in allumina si è registrato un aumento (leggero fino al 5% e poi più pronunciato a carichi più elevati) della dimensione delle particelle di Pt; contemporaneamente l'area superficiale BET presentava un lieve incremento fino a 5% per poi decrescere più marcatamente a valori superiori. Queste proprietà tessiturali dei catalizzatori si tramutavano in differenze abbastanza pronunciate nella selettività e nella velocità di produzione dell'idrogeno piuttosto che nella conversione del glicerolo: corrispondentemente al 5% Pt/Al₂O₃, la GD_{H2}, così come la portata di idrogeno prodotta, presentavano un massimo (70% e 42,6 µmol/ g_{cat} hr rispettivamente) confermando l'importanza delle proprietà tessiturali del catalizzatore sulle sue performance e ipotizzando che l'effetto derivante dall'area superficiale fosse più pronunciato rispetto agli effetti derivanti dalle dimensioni delle particelle. Successivamente sono stati sintetizzati campioni dalla generica struttura 1%M-5%Pt/Al₂O₃, dove con la lettera M vengono indicati i vari dopanti utilizzati; l'aggiunta dei dopanti porta alla formazione di soluzioni solide individuabili nella variazione dei parametri di reticolo per cui l'addizione di ioni più piccoli rispetto al Pt²⁺ comporta una contrazione del reticolo stesso. La formazione di soluzioni solide garantisce una maggiore dispersione della fase metallica ed una conseguente minore dimensione delle particelle grazie ad una maggiore riducibilità del metallo. Come per la variazione del carico di Pt, l'addizione degli elementi dopanti non porta a variazioni sensibili nella conversione del glicerolo ma piuttosto a notevoli miglioramenti nella selettività e nella velocità di produzione dell'idrogeno: la selettività e la conversione migliorano secondo l'ordine:

Rh > Cr > Re > Pd > Ru > Ir > non dopato

Il miglioramento delle performance con l'utilizzo del Rh (GD_{H2}=89% e 85,6 μ mol/ g_{cat} hr di produzione di idrogeno) viene ricondotto principalmente all'elevata attività che questo presenta nei confronti della WGS, al suo incremento nell'area superficiale e alla sua buona attività riducente; in generale comunque il miglioramento nell'APR presente con qualsiasi catalizzatore dopato rispetto allo stesso non dopato è messo in relazione con l'incremento di area superficiale e soprattutto all'aumento nella mobilità e reattività degli atomi di ossigeno superficiali c.

Il miglioramento conseguente alla maggiore mobilità e reattività degli ossigeni superficiali era già stato teorizzato da un precedente lavoro^[45] che si poneva come compito lo studio del dopaggio degli stessi elementi precedentemente citati su Pt-MgO; questo era sintetizzato con una particolare *sheet-shape* a differenza della solita forma sferica: l'innovativo utilizzo di questa struttura a "lamiera", possibile tramite controllo dell'agente precipitante che garantisca un tempo sufficientemente elevato durante la precipitazione, permette un notevole incremento nell'area superficiale, oltre ad una maggiore accessibilità dei reagenti, migliori proprietà meccaniche e maggiore stabilità idrotermale. L'aggiunta dei promotori è ritenuta essere la causa di sostituzioni nel reticolo del MgO che comportano una maggiore presenza di difetti ed una maggiore facilità di mobilità degli ioni ossigeno con conseguente maggior riduzione. Dalla TPR si è quindi osservato che, come tendenza generale, al diminuire della temperatura di riduzione necessaria (espressione di una maggiore capacità redox) corrispondeva approssimativamente

un miglioramento nell'attività catalitica di APR. Questa maggiore attività si manifestava in una maggiore conversione del glicerolo, *carbon to gas*, resa ad H_2 e GD_{H2} secondo il seguente ordine:

Rh > Pd > Cr > Ir > non dopato > Re

Eccezione a tale comportamento è rappresentato dal Ru, il quale, nonostante la maggiore temperatura di riduzione richiesta rispetto al catalizzatore non dopato, presenta CtoG, APR- Y_{H2} e velocità di produzione decisamente superiori.

Ulteriori screening di diversi catalizzatori bimetallici Pt-M (M=Re, Mn, Fe, Cs, Ba, Ga, Ag, Mo) e supporti (C e Al₂O₃) sono stati svolti^[46]. La maggiore produzione di H₂ è stata ottenuta con il Pt-Mn su supporto carbonioso a struttura mesoporosa ordinata (CMK-3). La formazione di una lega Pt-Mn ha portato ad un miglioramento nella riducibilità del campione e quindi nelle rese di reazione. Al Mn si riconosce una buona attitudine alla WGS ma l'attività nei confronti della rottura del legame C-C è risultata scarsa. Per questo motivo, il miglioramento delle performance del Pt conseguentemente all'aggiunta del Mn non viene attribuita ad una effettiva partecipazione del Mn nella reazione di reforming ma piuttosto ad una sua promozione dell'azione del Pt.

Di seguito viene riportata una descrizione dei principali studi inerenti alla sensibilità dei percorsi reattivi dell'APR rispetto alla dimensione dei cluster di Pt, avendo questa occupato un ruolo di notevole importanza in letteratura; successivamente sono descritte le principali leghe bimetalliche contenenti Pt.

2.2.1.1 Sensitività dimensioni particelle Pt

Un aspetto importante riguardante i catalizzatori contenenti Pt riguarda la *surface sensitivity* che le particelle metalliche possono possedere nei confronti della reazione di APR. Numerosissimi studi sono stati svolti a proposito e, nonostante venga generalmente ipotizzata una certa influenza della dimensione dei cluster di Pt sulle performance di reazione, non si è ancora giunti ad una teoria condivisa su come effettivamente tale influenza si manifesti. Tale oggetto di ricerca risulta comunque fondamentale per l'ottimizzazione dei catalizzatori e per questo motivo in questo capitolo verranno riportate le principali teorie a proposito.

Callison e colleghi hanno potuto osservare il diverso comportamento al variare della dimensione delle particelle di Pt grazie all'utilizzo di metodi di sintesi colloidale che permettono un elevato grado di controllo sulle proprietà finali dei catalizzatori^[26]. In particolare, si sono avvalsi della tecnica di sol-immobilisation che prevede una prima fase di formazione delle particelle di Pt, tramite addizione di un agente stabilizzante (PVA) alla soluzione contenente i precursori del Pt e successiva addizione goccia a goccia di un agente riducente (NaBH₄), a cui poi segue la fase di immobilizzazione sul supporto; agendo sulla temperatura a cui viene fatta avvenire la riduzione dei precursori si può controllare la dimensione delle particelle di Pt (al diminuire della T la dimensione degli agglomerati diminuisce). Variando tale temperatura tra i 25°C e i 90°C si sono ottenuti catalizzatori 2%Pt/Al₂O₃ aventi dimensioni del Pt, misurate tramite XRD, comprese tra i 2,25 e i 3,61 nm. Con successivi test in batch si è osservato che ad una maggiore dimensione delle particelle di Pt corrispondeva una maggiore conversione del glicerolo alimentato al reattore ma contemporaneamente si manifestava una minore resa ad idrogeno. Infatti, attraverso un'attenta analisi della composizione della fase liquida e tramite ulteriori esperimenti con alcuni intermedi di reazione, si è osservato una notevole differenza nei percorsi reattivi al variare delle dimensioni del Pt: riferendosi ai meccanismi ipotizzati da Wawrzetz precedentemente descritti, con le particelle più grandi risultavano favoriti i prodotti propri della disidratazione/idrogenazione mentre con le particelle più piccole risultava incrementata la produzione di idrogeno secondo il percorso di deidrogenazione/decarbonilazione. In particolare, sono stati ipotizzati tre tipologie di siti attivi:

- a) *Edge sites*: selettivi verso la deidrogenazione
- b) Terrace sites: selettivi verso la disidratazione
- *c)* Condizioni APR (non catalizzate): attive verso il reforming dell'idrossiacetone e la produzione di acido acetico

Al diminuire delle dimensioni delle particelle si assiste ad una maggiore presenza di siti di bordo (*edge sites*) con prevalenza del percorso a), mentre all'aumentare del diametro delle particelle si assiste ad una crescente porzione di *terrace sites* che portano ad una maggiore selettività verso il percorso b). Tale rapporto tra *edge* e *terrace sites* al variare delle dimensioni dei cluster era già stato ben dimostrato in un precedente studio^[64] (rappresentazione grafica in Figura 2.5), secondo il quale i siti di bordo rappresentavano i siti catalitici veri e propri per la reazione di reforming, in quanto capaci di formare legami Pt-C più stabili e quindi più favorevoli verso la rottura dei legami C-C^[64].



Figura 2.5 tratta da [64]: modello a cubo-ottaedro per i cluster di Pt che mostra le possibili diverse disposizioni degli atomi superficiali. Tra parentesi è indicato il numero di coordinazione dei diversi atomi.

Questa maggiore tendenza alla rottura dei legami C-C in presenza di cluster di Pt più piccoli e la maggiore tendenza alla rottura dei legami C-O con particelle più grandi è stata confermata in più studi^[17,62,65,66,67]. Tra questi, uno ha inoltre associato le migliori performance delle particelle più piccole alla minore propensione che queste presentano nella formazione di depositi carboniosi superficiali^[67]. Tuttavia, in presenza delle condizioni idrotermali spinte proprie dell'APR, al diminuire delle dimensioni aumenta la tendenza a sinterizzare e conseguentemente risulta fondamentale l'utilizzo di metodi di sintesi che incrementino la stabilità di agglomerati altamente dispersi.

Contrapposte alle ipotesi appena esposte vi sono le teorie che si rifanno principalmente al lavoro di Lehnert e Claus^[68], per cui al diminuire delle particelle di Pt corrisponde un peggioramento della selettività verso l'idrogeno. Variando la temperatura di calcinazione (260-600°C) nella sintesi di impregnazione incipiente (IWI), essi sono riusciti ad ottenere dei catalizzatori contenenti 3%Pt su un supporto misto di allumina (fasi γ -, δ -, θ -) con dimensioni differenti (da 1,6 a 3,2 nm). I catalizzatori così formati sono poi stati successivamente testati in un reattore

tubulare e i risultati ottenuti hanno mostrato un incremento di S_{H2} e TOF_{H2} all'aumentare della dimensione delle particelle. Nonostante la conversione del glicerolo alimentato (20%) e la velocità di produzione di idrogeno (100 µmol/ g_{cat} hr) fossero pressoché costanti tra i vari campioni, la differenza in selettività (S_{H2} dal 78% al 95%, rispettivamente con 1,6 e 3,2 nm) può essere spiegata con la sola variazione nella produzione di alcani al variare delle dimensioni. Inoltre, a parità di massa della fase attiva, con particelle di dimensioni maggiori si assiste ad un decremento della superficie esposta per cui una eguale velocità di produzione di H₂ si traduce in una maggiore efficienza dei siti attivi del catalizzatore e perciò maggiore attività per superficie specifica (TOF). Contrariamente a quanto sostenuto da Callison la sensitività delle particelle di Pt per Lehnert e Claus si manifesterebbe quindi con una maggiore tendenza alla rottura dei legami C-C all'aumentare del diametro delle particelle metalliche.

A sostegno di queste ipotesi sono presenti ulteriori studi che hanno mostrato una dipendenza lineare tra d_{Pt} e TOF_{H2} per mezzo di test con Pt su differenti supporti carboniosi^[69] e quello di Ciftci che ha presentato un massimo nelle performance di reazione a dimensioni intermedie (2nm) ma prossime a quelle maggiori testate^[49]. In quest'ultimo studio il miglioramento delle performance viene in parte ricondotto ad un miglioramento nella reazione di WGS dovuto ad una certa influenza delle dimensioni del Pt, dimostrato da test condotti in fase gassosa. In altri studi invece viene affermato che la reazione di WGS è ritenuta essere insensibile nei confronti della dimensione delle particelle di Pt^[57].

Un altro aspetto fondamentale per quanto riguarda l'influenza della dimensione delle particelle sulla reazione di APR ha come oggetto la differente reattività e capacità di desorbimento del CO. Come già descritto infatti, l'utilizzo di catalizzatori aventi elevata attività verso la reazione di WGS e una bassa energia di adsorbimento del CO porterebbe ad un minor grado di ricoprimento dei siti attivi con conseguente miglioramento delle cinetiche di reazione. Recentemente è stato pubblicato uno studio che pone l'attenzione sulla natura dei CO adsorbiti sul Pt durante la reazione di APR^[36]. Per mezzo della spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (ATR-IR) in-situ si sono infatti studiate le reazioni superficiali presenti su un layer catalitico di Pt/Al₂O₃ durante il reforming di glicerolo, sorbitolo e glucosio a basse temperature (24-72°C) e si è concluso che il CO risulta essere la specie superficiale predominante, nonché un intermedio chiave nell'APR. Questo può quindi presentarsi legato ad un solo atomo di Pt (CO_L) o a ponte con due atomi di Pt (CO_B): la prima tipologia prevarrebbe su *terrace sites*, e quindi su particelle più grandi, mentre la seconda sarebbe favorita su edge (difetti a "gradino" nel reticolo cristallino) e kink sites (difetti ad "angolo" nel reticolo cristallino), predominanti su particelle più piccole. I CO_B risultano più facilmente ossidati a CO₂ tramite la reazione di WGS, grazie alla maggiore attività dell'ambiente circostante verso l'attivazione dell'acqua per la generazione dei gruppi ossidrili. La reattività dei COL invece può essere ridotta a causa del blocco di edge e kink sites conseguente all'adsorbimento di molecole dall'elevato ingombro sterico, quali sorbitolo e glucosio.

2.2.1.2 Pt-Co

Wang e colleghi sono tra i primi ad avere indagato le performance del Pt-Co rispetto al solo Pt nell'APR, oltre all'effettiva struttura della fase bimetallica^[70]. Il campione prodotto tramite successiva impregnazione di Co ad un catalizzatore a pari frazione massica di Pt su *single-walled carbon nanotubes* (SWNT) ha permesso un considerevole miglioramento nelle performance rispetto a catalizzatori al Pt. A beneficiarne sono stati soprattutto la portata di idrogeno specifica prodotta (da 8,5 a 30 μ mol/ g_{cat} hr), la conversione del glicole etilenico (dal 4,5 al 16,5%) e la selettività ad alcani (da 12,6 a 7,1%), mentre la S_{H2} rimaneva pressoché invariata e prossima al 100%. Per mezzo della spettroscopia XAS la fase metallica è stata
identificata come costituita da una struttura core-shell: core costituito da Co e shell costituito da una lega Pt-Co con particelle di Pt talmente disperse da non far registrare legami Pt-Pt. Il miglioramento delle performance viene quindi ricondotto all'elevata dispersione del Pt e alla presenza di una fase Pt-Co in forma di lega che, come precedentemente suggerito da Huber^[41], contemporaneamente ad un aumento dell'attività permette una diminuzione della selettività verso gli alcani che non sarebbe possibile con la coesistenza di domini di Pt e Co isolati.

L'importanza della formazione di una fase bimetallica per il Pt-Co è stata successivamente rimarcata tramite lo studio degli effetti derivanti dall'addizione di Co e Mo a Pt su multi-walled carbon nanotubes (MWNT)^[55]. In questo caso i campioni sono stati preparati tramite impregnazione incipiente in modo da avere un 5% di Pt monometallico a cui è stato poi in seguito aggiunto un equivalente molare di Co e Mo (rispettivamente 1,6% e 2,6%). Il miglioramento nelle performance risulta molto più pronunciato nel caso del Co e si traduce in un incremento di 3,9 del TOF_{H2}, un incremento di 4,6 volte della conversione del glicerolo e un incremento nella reazione di WGS, testata in fase gassosa pari a 6,6 volte. Osservando l'andamento della selettività verso H₂, CO₂ e prodotti liquidi generati dalla rottura del legame C-C o del legame C-O, si è notata una forte similitudine tra Pt-Co e Pt all'avanzare della conversione; per questo motivo si è concluso che i percorsi di reazione in entrambi i casi siano simili e, di conseguenza, l'aggiunta del Co porta ad un incremento delle funzionalità del Pt piuttosto che formare siti attivi aggiuntivi (test con campioni di Co monometallici non hanno mostrato capacità di reforming). La composizione delle particelle presenti nel catalizzatore non è risultata omogenea in quanto costituita da tre tipologie di strutture: agglomerati costituiti da solo Pt, Pt shell-Co core, e leghe miste (rispettivamente il 59%, 30% e 11% del totale). La superficie delle fasi metalliche è mediamente costituita da una maggiore quantità di Pt (65%) poiché il Co, sia come solo Co che come lega Co-Pt dal basso grado di ordine, è ritenuto poco stabile e nei primi istanti di reazione tende al leaching; questa tendenza è stata evidenziata anche in un successivo studio nel quale si è sottolineato la problematica relativa alla stabilità dei bimetalli PtCo negli ambienti a pH acido dovuti alla generazione degli acidi organici^[62]. Lo stesso gruppo di ricerca di Dietrich in un altro lavoro ha osservato come effettivamente l'attività dei catalizzatori presenti un andamento lineare con la percentuale di lega Pt-Co presente, dimostrando come questa fornisca il contributo dominante all'incremento catalitico (Figura 2.6a)^[71].

Il ruolo del Co nella stabilità e attività del PtCo è stato anche studiato su un supporto ossido misto CeO₂-ZrO₂, avente rapporto molare Ce/(Ce+Zr) fisso e pari a 0,4^[44]. La scelta di utilizzare un supporto ossido misto deriva dal vantaggio conseguente alla formazione di siti difettivi superficiali di O che garantiscono un'eccellente interazione supporto-metallo e permettono quindi una elevata e stabile dispersione dei siti metallici^[72]. Testando diversi rapporti molari Pt:Co (1:0-2), si è ottenuto un massimo nella CtoG (23%), nella produzione di H₂ (16,5 mL/g_{cat} hr) e nella reazione di WGS (conversione del 88% del CO alimentato insieme a vapore acqueo) ad un valore Pt:Co pari a 1:0,5 (Figura 2.6b). Contemporaneamente la selettività verso le differenti componenti in fase gas è rimasta pressoché insensibile al quantitativo di Co, confermando le ipotesi precedentemente esposte per cui i percorsi reattivi si presentano simili tra Pt e PtCo. Il migliore comportamento nell'attività e nella WGS ottenuto con il 3%Pt-0,45%Co (Pt:Co=1:0,5) è ricondotto ad una migliore dispersione e ad una più facile riduzione, ottenuti grazie alla formazione della fase bimetallica, e ad una minore deposizione di coke conseguente alla natura oxofilica del Co. Inoltre, la forte interazione tra metallo nobile e supporto ossido è ritenuto essere la causa di idrogenazione del CO a idrocarburi leggeri, per cui la riduzione di tale interazione, conseguente all'aggiunta del Co (osservato bene con il 3%Pt-0,45%Co), giustifica la leggera riduzione nella produzione di metano.



Figura 2.6 tratta da [71] e [44]: a) [71] TOF_{glicerolo} al variare della percentuale di lega Pt-Co nel campione bimetallico. La frazione di lega è variata agendo sul rapporto molare tra Pt e Co (1:0-1:5). b) [44] CtoG e WGS a differenti rapporti molari Co/Pt. WGS valutata da esperimenti in fase gas.

2.2.1.3 Pt-Fe

Kim e colleghi hanno approfondito il comportamento del Pt-Fe tramite test con diversi rapporti molari Pt:Fe (1:1-5) e un 3% fisso di Pt su supporti differenti (allumina e C)^[20]. In particolare, grande interesse è stato rivolto verso il supporto costituito da una struttura carboniosa ordinata mesoporosa (CMK-9) precedentemente studiata^[73]. Con il campione 3%Pt-3%Fe/CMK-9 si sono ottenute le migliori performance grazie all'effetto sinergico tra i due elementi metallici: il Pt-Fe ha infatti registrato valori di CtoG (68,4%) e di produzione specifica di idrogeno (0,79 mL/g_{cat} hr) superiori alla somma dei valori registrati per i campioni monometallici contenenti le stesse quantità di metallo (3% Pt/CMK-9 e 3% Fe/CMK-9). Allo stesso modo anche la selettività verso la produzione di alcani (2,8%) risultava inferiore rispetto alle selettività dei monometalli. Il miglioramento è stato attribuito all'azione della fase bimetallica, la quale, in seguito ad osservazioni tramite spettroscopia fotoelettronica ai raggi X (XPS), ha mostrato di non essere costituita da una lega, o comunque da un grande interscambio elettronico, ma piuttosto da piccoli complessi aventi una interazione tale da migliorare la dispersione e la riducibilità del campione. Il Fe monometallico presenta una scarsa attività nei confronti della rottura del legame C-C e perciò non viene ritenuto attivo nella reazione di reforming ma piuttosto un buon promotore dell'attività del Pt.

L'azione del Fe è stata recentemente approfondita in seguito all'osservazione delle migliori performance catalitiche del Fe rispetto ad altri elementi (Co, Ni, Cu) in leghe bimetalliche contenenti $Pt^{[50]}$. La formazione delle leghe bimetalliche è stata possibile in seguito all'utilizzo di un particolare metodo di sintesi che prevede una prima fase di formazione delle nanoparticelle Pt-M, con dimensioni e morfologia controllate, a cui poi segue la deposizione sul supporto in γ -Al₂O₃. In questo studio i valori più elevati di CtoG (66%) e resa ad idrogeno (30,1%) sono registrati con un eguale quantità molare di Pt e Fe, poiché con un rapporto unitario Pt/Fe si facilita la formazione di siti Pt-Fe (Figura 2.7b); a rapporti inferiori parte del Fe risulta in eccesso e viene facilmente ossidato ad α -Fe₂O₃. I diversi catalizzatori sono poi stati successivamente testati per la sola reazione di WGS (inviando una corrente gassosa contenente CO, N₂ e H₂O vapore) e il campione equimolare 0,7%Pt-0,2%Fe ha presentato maggiore conversione a CO₂ del CO alimentato, anche rispetto ad altre leghe metalliche (Figura 2.7a). Questa prova, insieme a ulteriori studi DRIFTS sugli intermedi di reazione, ha permesso di ipotizzare che l'aggiunta del Fe andasse a favorire principalmente la reazione di WGS, con

conseguente miglioramento della cinetica di reforming complessivo. In particolare, nella lega PtFe il Fe favorisce la dissociazione dell'acqua fornendo i gruppi OH al CO adsorbito sugli atomi di Pt vicini e la formazione della lega stessa favorisce la decomposizione dei gruppi formiati che altrimenti potrebbero portare ad un blocco dei siti attivi (si veda capitolo 2.1.2).

Catalizzatori Pt-Fe sono stati sintetizzati per successiva impregnazione (prima impregnazione con il Fe e successiva con il Pt) su supporti in Al_2O_3 e in $TiO_2^{[74-75]}$; come termine di paragone si sono anche testati catalizzatori sintetizzati tramite co-impregnazione. L'utilizzo della successiva impregnazione ha permesso di ottenere migliori attività e selettività con entrambi i supporti, nonostante il Fe fosse ritenuto presente in configurazioni differenti sui due supporti. Successivamente alla impregnazione sequenziale, sull'allumina si è registrato un incremento nella dimensione delle particelle metalliche quale conseguenza della presenza di cluster bimetallici Pt-Fe, individuati anche negli studi precedentemente esposti, a cui è stato associato un decremento nella forza di adsorbimento del CO. Sul biossido di titanio, invece, tale sequenza di impregnazione ha portato alla formazione di un sottile laver di ossido (FeO) sul supporto che ha agito da sito di ancoraggio per la stabilizzazione e la dispersione di particelle di Pt non completamente ridotte a Pt⁰. I miglioramenti registrati rispetto al campione co-impregnato sono stati ricondotti ad una minore forza di adsorbimento del CO e ad un miglioramento nel reforming causati dal leggero carattere cationico del Pt. Tramite una stechiometria molare unitaria tra Pt e Fe è stata possibile la sintesi dello strato di ossido, causa della maggiore dispersione e della modifica dello stato chimico del Pt, che non si sarebbe invece formato con maggiori quantitativi di Fe, in quanto sostituito da un ossido di bulk stabile su TiO₂ che avrebbe soppresso l'attività catalitica. I parametri di reazione del Pt-Fe/TiO₂ sono comunque risultati leggermente inferiori al Pt-Fe/Al₂O₃ su cui la formazione del layer non è stata individuata.



Figura 2.7 tratta da [50]: a) Conversione del CO in reazioni di WGS condotte in fase gassosa su differenti leghe bimetalliche. Rapporto molare Pt:M=1:1. Condizioni operative: 225°C, 1 bar, miscela gassosa CO/N₂ (5,2%CO) a 4,2 mL/min e 0,012 mL/min di H₂O previa vaporizzazione. b) CtoG e APR-Y_{H2} per differenti composizioni molari Pt-Fe.

2.2.1.4 Pt-Mo

Un grande contributo allo studio dell'addizione del Mo a catalizzatori a base Pt è stato dato da Dietrich e colleghi: il loro lavoro si è basato sulla comprensione dei meccanismi reattivi indotti dall'addizione del Mo tramite test catalitici in reattore plug flow, spettroscopia *in operando* e DFT^[76]. I valori di TOF_{H2}, registrati a basse valori di conversione del glicerolo alimentato, sono risultati decisamente superiori per il campione bimetallico (quattro volte superiori al 5% di

conversione), mentre la selettività in fase gas è risultata pressoché simile (rapporto CO₂/CH₄: 7,4 (Pt/C) e 9,7 (Pt-Mo/C)). Ciò nonostante, osservando la fase liquida si è notato che anche a basse conversioni del glicerolo con il bimetallo i composti liquidi generati dalla scissione C-O risultavano largamente favoriti rispetto ai composti derivanti dalla scissione del legame C-C (Figura 2.9). Ne consegue che all'aumentare della conversione del substrato si sarebbe assistito ad un incremento dei composti idrocarburici e quindi si è concluso che con l'aggiunta del Mo del Pt si può ottenere un incremento dell'attività a scapito della selettività.

La struttura del Pt-Mo/C era già stata studiata in un precedente studio dello stesso autore^[39]. Da osservazioni TEM, XPS e XAS si è ipotizzato che Pt e Mo si organizzino in una struttura *coreshell* con il *core* ricco in Pt e lo *shell* ricco in Mo (75% della superficie). Inoltre, mentre il Pt risulta completamente ridotto, il Mo si presenta sotto forma di un ossido misto. Questa organizzazione strutturale è conseguenza del trattamento di riduzione durante il quale gli ossidi di Pt e di Mo dovrebbero essere ridotti alla loro forma metallica: mentre l'ossido di Pt è facilmente ridotto, l'ossido di Mo, a causa del forte legame Mo-O, non riesce ad andare in contro a tale reazione. Tramite DFT si è quindi dimostrato che la forma energeticamente favorita in presenza di Pt⁰ e Mo⁺ prevede la migrazione del Mo sulla superficie (Figura 2.8). Durante la reazione la struttura viene mantenuta nonostante una parziale riduzione del Mo e una lieve sinterizzazione (da 2-3nm a 5 nm dopo 30 giorni a 31 bar e 503 K).



Figura 2.8 tratta da [39]: struttura del Pt-Mo/C. (arancio: Pt; grigio: C; rosso: O; verde: Mo).

Dalla DFT Dietrich ha ipotizzato che il Mo avesse tre funzioni^[76]:

- a) abbassamento dell'energia di legame Pt-CO
- b) riduzione energia di attivazione per la deidrogenazione
- c) riduzione energia di attivazione per la rottura C-O

La prima funzione viene tradotta principalmente in una maggiore attività verso la WGS, piuttosto che un maggior desorbimento del CO, poiché la quantità di CO nella corrente gassosa risulta trascurabile. In altri lavori, infatti, si associa un miglioramento nella dissociazione dell'acqua e nella WGS a Mo o MoO_x esposti sulla superficie^[55,77]. Per quanto riguarda le successive due funzioni, l'incremento della velocità di reazione conseguente all'abbassamento dell'energia di attivazione è molto più accentuato per la rottura dei legami C-O rispetto alla deidrogenazione, con conseguenze sulla selettività. Queste modifiche non sono ritenute causate dall'azione diretta del Mo, ma invece il risultato delle variazioni elettroniche e chimiche del Pt che ne alterano l'interazione con le molecole adsorbite. Inoltre, il Mo non solo modifica i siti Pt ma genera siti reattivi addizionali rappresentati da siti acidi di Brønsted (Mo-O/OH) che conferendo acidità al sistema catalizzano la reazione di disidratazione peggiorando la selettività finale^[39,55].

Allo stesso modo del Pt-Fe, anche il Pt-Mo è stato testato da Naito successivamente alla sua sintesi per successiva impregnazione su Al_2O_3 e $TiO_2^{[74-75]}$. La produzione di idrogeno è risultata superiore con il Mo rispetto al Fe (in rapporti equimolari con il Pt) su entrambi i

supporti (2900 μ mol/ g_{cat} dopo 330 min in batch con 5%Pt-2,5%Mo/TiO₂ rispetto ai 1232 μ mol/ g_{cat} con 5%Pt-1,4%Fe/TiO₂) e sia sull'allumina che sulla titania si è individuata la presenza di un sottile layer di ossido che con il Fe era stata individuata solamente sul TiO₂. Inoltre, nel caso del Pt-Mo/TiO₂ la temperatura di calcinazione esercita una grande influenza sulle performance finali, essendo risaputo che la formazione dell'ossido di Mo sul TiO₂ ne è dipendente. Rispetto al solo Pt, il miglioramento delle performance registrato è ricondotto ad una forte interazione tra strato di ossido e Pt che favorisce la dispersione e la presenza di Pt in forma non metallica ma leggermente ossidata.



Figura 2.9 tratta da [55] con modifiche: Selettività del carbonio verso prodotti liquidi generati da a) rottura C-C (metanolo, glicole etilenico) e b) rottura C-O (glicole propilenico, idrossiacetone, etanolo, 1- e 2- propanolo, acetone, acetaldeide, propionaldeide, 1,3-propandiolo).

2.2.1.5 Pt-Re

Catalizzatori Pt/C e Pt-Re/C a diversi rapporti massici Pt:Re (10:1-1:2) sono stati comparati^[58]. Il bimetallo (3,4%Pt-6,6%Re rispetto al 5%Pt) ha fatto registrare un incremento nella conversione a gas (CtoG: 54% Pt; 99% Pt-Re), nella produzione specifica di H₂ (TOF_{H2}: 3,1 min⁻¹ Pt; 20 min⁻¹ Pt-Re), contemporaneamente ad una migliore WGS (CO/CO₂: 147 Pt; 0,65 Pt-Re) ed una peggiore selettività (GD_{H2}: 83% Pt; 93% Pt-Re). Le conclusioni tratte in un precedente lavoro, secondo le quali la fase attiva è costituita da una lega Pt-Re avente un'energia di legame con il CO minore^[78], sono state confermate dalla XAS e il meccanismo di riduzione dell'energia del CO è stato ulteriormente indagato tramite CO-TPD e microcalorimetria. Il Re è risultato alterare la superficie del Pt e, soprattutto quando ossidato, ha presentato un notevole incremento nel desorbimento del CO, come mostrato dal CO-TPD successivamente ad una parziale ossidazione. Il Re risulta infatti più facilmente ossidabile rispetto al Pt e durante le condizioni di reazione può quindi parzialmente ossidarsi. Il catalizzatore bimetallico sarebbe quindi costituito da atomi di Pt e Re adiacenti, con i secondi caratterizzati dalla tendenza verso la formazione di legami Re-O in maniera più o meno favorevole a seconda delle condizioni di reazione. La produzione dei gruppi ossidrili risulterebbe quindi favorita sugli atomi di Re, così come il desorbimento del CO verrebbe favorito sugli atomi di Pt vicini. Di conseguenza è possibile un doppio percorso (Figura 2.10). Il Pt-CO ed il Re-OH possono reagire portando alla formazione di gruppi formiati (-COOH), necessari per l'espletamento della WGS, con conseguente miglioramento della velocità di WGS stessa e di deidrogenazione, grazie ad un minore occupazione dei siti attivi da parte della CO

(percorso a). In alternativa, il Re-OH può reagire con molecole ossigenate adsorbite sul Pt e, rilasciando H, favorire la rottura del legame C-O tramite idrogenolisi (percorso b). Infine, alle condizioni operative si può assistere ad una leggera sinterizzazione e segregazione del Re che però limita la sinterizzazione del Pt.



Figura 2.10 tratta da [58] con modifiche: rappresentazione percorsi reattivi incentivati dal Pt-Re. a) formazione gruppi formiati ed incremento WGS; b) rottura legame C-O.

L'incremento o decremento nell'energia di adsorbimento del CO è stato ipotizzato riconducibile alla dimensione delle particelle metalliche: legame più debole su particelle Pt-Re più piccole e legame più forte su particelle più grandi^[32]. Il Re si presenta in un doppio ruolo col Pt:

- Lega Pt-Re: favorisce deidrogenazione e decarbonilazione
- ReO_x: favorisce disidratazione

Coerentemente con un altro studio^[58], la prima funzione viene resa possibile da un decremento nell'energia di legame col CO. La seconda azione è invece ricondotta al comportamento acido dell'ossido di Re superficiale che catalizza il percorso disidratante. Il decremento di selettività conseguente all'addizione del Re non è stato quindi associato ad una maggiore attività verso la metanazione o la reazione di Fischer-Tropsch, essendo stata dimostrata l'inattività in esperimenti specifici, ma piuttosto al reforming degli alcoli generati in seguito alla disidratazione. Le specie ReO_x fornirebbero inoltre un percorso redox addizionale che permette l'ossidazione del CO a CO₂ e conseguente riduzione del H₂O a H₂.

La formazione della lega Pt-Re è stata osservata in uno studio successivo nel quale tramite XPS *in situ* con vapore acqueo si è anche notato che il Re nel Re-Pt/C è più facilmente ossidato rispetto al Re/C nelle condizioni operative^[79]. L'acidità del catalizzatore bimetallico, valutata tramite NH₃-TPD, ha mostrato un andamento lineare con il quantitativo di Re (Figura 2.11a) e complessivamente il Re/C ha presentato minore acidità rispetto al Pt-Re/C. L'acidità del sistema è stata associata ad una struttura bimetallica Pt-O-Re piuttosto che ad un ReO_x: il Pt-Re tende ad ossidarsi formando gruppi ossidrili sulla superficie del Re; il Re, a causa della sua natura oxofilica, tende a deprotonarsi e ad agire da acido di Brønsted, mentre il Pt elettro-deficiente agisce da acido di Lewis favorendo la disidratazione (Figura 2.12). Il rapporto tra prodotti derivati da C-O e C-C ha perciò denotato un andamento lineare con il quantitativo di siti acidi (Figura 2.11b), mentre la correlazione con l'acidità del mezzo di reazione è risultato debole.

Anche sistemi Pt-Re dalla morfologia *core-shell* (Pt(*core*)-Re(*shell*)/C) sono stati testati in seguito a sintesi tramite un metodo di riduzione catalitica che prevede una prima sintesi del Pt/C, con consecutiva riduzione e passivazione, a cui poi segue la deposizione del Re e riduzione del bimetallo^[49]. La temperatura di prima riduzione ha dimostrato una forte influenza sull'attività del catalizzatore a differenza della temperatura di riduzione successiva all'aggiunta del Re. L'attività è risultata infatti migliorata successivamente all'aggiunta del Re solo per i campioni ridotti ad una T_R iniziale minore (pari a 400°C) e quindi aventi dimensioni del Pt più piccole (1,2 nm): in questo modo si è incrementata la quota parte di Pt superficiale necessaria per il reforming. La WGS è risultata invece incrementata maggiormente con l'aggiunta di Re su particelle di Pt maggiori, suggerendo la necessità di superfici ricche in Re per la WGS. Le performance così registrate sono risultate inferiori a quelle generate da leghe Pt-Re precedentemente testate^[48], portando alla conclusione che una forte interazione tra Pt e Re sia necessaria per un maggior reforming.



Figura 2.11 tratta da [79]: a) Variazione acidità superficiale (misurata tramite NH₃) al variare del carico massico di Re. b) Rapporto tra prodotti generati dalla rottura del legame C-O rispetto ai prodotti generati dalla rottura del legame C-C al variare dell'acidità del catalizzatore. I valori sono stati registrati a valori di conversione del glicerolo differenti: X_{glicerolo}=65% (rombi pieni), X_{glicerolo}=10% (rombi vuoti).



Figura 3.12 tratta da [79]: meccanismo di reazione per lega Pt-Re. In presenza di H₂O si formano gruppi ossidrili sul Re; i composti ossigenati adsorbiti sull'adiacente Pt vengono protonati portando a disidratazione e rottura del legame C-O.

In tabella 2.1 vengono riportate le performance di reazione dei principali studi relativi ai catalizzatori contenenti Pt; oltre alla struttura del catalizzatore (loading metallico e metodo di sintesi) sono indicati anche le variabili operative (T,P, natura del feed e configurazione reattoristica):

Catalizzatore	Metodo sintesi	Performance	Feed	T (°C)	P (bar)	Reattore	Rif.
Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (3%Pt)	Impregnazione	CtoG=85% APR-Y _{H2} =80% GD=82%	Glicer. 1wt%	240	40	Letto fisso	[10]
Pt-Fe/CMK-9 (3%Pt-3%Fe)	Templante + Co- impregnazione	$\begin{array}{c} CtoG=\!68\%\\ APR-Y_{H2}\!=\!71\%\\ S_{alcani}\!=\!3\% \end{array}$	EG 5wt%	250	45	Letto fisso	[20]
Pt/Al ₂ O ₃ (1,5%Pt)	Sol- immobilization technique	X=12% CtoG=12% GD _{H2} =90%	Glicer. 10wt%	240	42	Batch	[26]
Pt-Re/CA (3%Pt-3%Re)	Impregnazione sequenziale	X=89% TOF _{H2} =23 min ⁻¹	Glicer. 10wt%	225	29	Letto fisso	[32]
Pt/MgO (0,8%Pt)	Deposizione colloidi Pt	CtoG=48% APR-Y _{H2} =28% GD _{H2} =70%	Glicer. 5wt%	225	28	Letto fisso	[42]
Pt-Co/CeO ₂ -ZrO ₂ (3%Pt-0,5%Co)	Co- impregnazione	$CtoG=23\%$ $APR-S_{H2}=125\%$	EG 10wt%	250	45	Letto fisso	[44]
Pt-Rh/MgO (5%Pt-1%Rh)	Co- precipitazione	$\begin{array}{c} CtoG=53\% \\ APR-Y_{H2}=97\% \\ GD_{H2}=95\% \end{array}$	Glicer. 10wt%	250	50	Letto fisso	[45]
Pt-Mn/CMK-3 (0,8%Pt- 0,2%Mn)	Templante + Co- impregnazione	$\begin{array}{c} X=40\%\\ APR-Y_{H2}=40\%\\ S_{alcani}=3\% \end{array}$	EG 10wt%	250	45	Letto fisso	[46]
Pt-Re/CA (2%Pt-13%Re)	Impregnazione sequenziale	X=43% APR-S _{H2} =21%	Glicer. 10wt%	225	25ª	Batch	[48]
Pt-Re/CA (2%Pt-3,5%Re)	Catalytic reduction method	X=6,5% APR-Y _{H2} =8% S _{alcani} =21%	Glicer. 10wt%	250	25ª	Batch	[49]
Pt-Fe/Al ₂ O ₃ (0,7%Pt-0,2%Fe)	Presintesi colloidi Pt-M	$\begin{array}{c} CtoG=66\% \\ APR-Y_{H2}=30\% \\ GD_{H2}=72\% \end{array}$	Glicer. 5wt%	225	28	Letto fisso	[50]
Pt/AlO(OH) (1,4%Pt)	Impregnazione	$\begin{array}{c} \text{TOF}_{\text{H2}}^{a} = 300 \text{min}^{-1} \\ \text{S}_{\text{alcani}} = 2\% \end{array}$	EG 5wt%	270	90	Letto fisso	[54]
Pt-Re/C (5%Pt-5%Re)	Co- impregnazione	$\begin{array}{c} CtoG=\!$	Glicer. 80wt%	275	11	Letto fisso	[58]
Pt/CA (2,5%Pt) Pt-Re/C (3%Pt-3%Re)	Commercial catalyst Co- impregnazione	$\begin{array}{r} X=35\% \\ \hline TOF_{H2}=32 \text{ min}^{-1} \\ X=90\% \\ TOF_{H2}=20 \text{ min}^{-1} \end{array}$	Xylit. 10wt%	225	30	Letto fisso	[62]
Pt-Rh/Al ₂ O ₃ (5%Pt-1%Rh)	Co- impregnazione	X=84% GD _{H2} =89%	Glicer. 10wt%	250	50	Letto fisso	[63]
Pt/CeZr-aAl ₂ O ₃ (1%Pt)	Impregnazione	$\begin{array}{c} CtoG=29\%\\ APR-Y_{H2}=20\%\\ S_{H2}=81\% \end{array}$	EtOH 10wt%	250	44	Batch	[65]
$\frac{Pt_{0,05}Ce_{0,475}Zr_{0,475}}{O_2}$	Co- precipitazione	CtoG=95% APR-Y _{H2} =93% GD=98%	Glicer. 10wt%	250	50	Letto fisso	[66]
Pt/C (5%Pt)	Commercial catalyst	X=57% CtoG=39% S _{alcani} =15%	Xylit. 10wt%	225	29	Letto fisso	[69]

Pt-Co/SWNT (8%Pt-8%Co)	Impregnazione sequenziale	X=17% $S_{H2}=100\%$ $S_{alcani}=7\%$	EG 10wt%	225	27	Letto fisso	[70]
Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ (3%Pt)	Sol-gel + impregnazione	CtoG=43% GD _{H2} =98%	EG 10wt%	250	45	Letto fisso	[72]
Pt/CMK-9 (7%Pt)	Templante + Impregnazione	$\begin{array}{c} CtoG=89\%\\ APR-Y_{H2}=94\%\\ S_{alcani}=1\% \end{array}$	EG 5wt%	250	45	Letto fisso	[73]
Pt-Fe/Al ₂ O ₃ (4%Pt-1%Fe) Pt-Mo/Al ₂ O ₃ (4%Pt-1%Mo)	Impregnazione sequenziale	$\begin{array}{c} X=0,1\% \\ TOF_{H2}=0,06 \text{ min}^{-1} \\ X=0,3\% \\ TOF_{H2}=0,28 \text{ min}^{-1} \end{array}$	MetOH -	105	-	Batch	[74]
Pt-Fe/TiO ₂ (5%Pt-1,4%Fe) Pt-Mo/TiO ₂ (5%Pt-2,5%Mo)	Impregnazione sequenziale	$\begin{array}{c} 1232 \ \mu mol/g_{cat} \\ TOF_{H2} = 0,06 \ min^{-1} \\ 2900 \ \mu mol/g_{cat} \\ TOF_{H2} = 0,20 \ min^{-1} \end{array}$	MetOH -	84	-	Batch	[75]
Pt/ZrO ₂ (1%Pt)	Impregnazione	X=16% 12000 µmol/g _{cat} hr GD _{H2} =82%	Glicer. 1wt%	225	-	Batch	[106]
Pt/Al ₂ O ₃ Pt/MgO	Impregnazione	$\begin{array}{c} CtoG=19\%\\ 34000\ \mu mol/g_{cat}\ hr\\ GD_{H2}=86\%\\ \hline CtoG=14\%\\ 26000\ \mu mol/g_{cat}\ hr\\ GD_{H2}=96\%\\ \end{array}$	Glicer. 10wt%	230	32	Letto fisso	[107]
Pt/ASA (0,8%Pt)	Deposizione- precipitazione + Impregnazione	X=10% CtoG=16% 4000 µmol/g _{cat} hr	Glicer. 20wt%	225	29	Letto fisso	[111]
Pt-Cu/Mg(Al)O (0,9%Pt-0,4%Cu)	Sintesi da idrotalciti + impregnazione	X=98% S _{H2} =55%	Glicer. 10wt%	400	29	Batch	[117]
Pt/CMK3 (10%Pt)	Templante + Impregnazione	X=79% APR-Y _{H2} =58%	EG 10wt%	250	45	Letto fisso	[120]

Tabella 2.1: performance di reazione dei principali studi su catalizzatori contenenti Pt.

 a: valore di pressurizzazione iniziale

2.2.2 Catalizzatori a base Ni

Già dai primi studi del gruppo di Dumesic, il Ni si è presentato come un valido sostituto al nobile Pt^[60]. L'utilizzo del Ni risulterebbe inoltre preferibile rispetto al Pt sia da un punto di vista economico, data la minor abbondanza e il maggior costo del secondo (Figura 2.13), sia da un punto di vista politico, in quanto i metalli del gruppo del Pt sono indicati dall'EU tra i *critical raw materials*, caratterizzati da un'importanza strategica nell'industria, da una mancanza di validi sostituti e da un alto rischio di approvvigionamento a causa della concentrazione di questi in ridotte aree geografiche^[80].



Figura 2.13 tratta da [81]: abbondanza in termini atomici degli elementi chimici contenuti nello strato di crosta terrestre superficiale in funzione del numero atomico.

Il Ni, oltre a presentare un'elevata attività verso la rottura del legame C-C, comparabile a quella del Pt, ha mostrato anche una bassa selettività ed una ridotta stabilità che ne hanno diminuito l'appetibilità e hanno incentivato lo studio di possibili soluzioni a tali limitazioni.

Catalizzatori Ni/Al₂O₃ dall'elevato contenuto di Ni (fino al 48%) sono stati sintetizzati tramite singola o doppia impregnazione e successivamente testati per l'APR del glucosio^[16]. L'utilizzo di una doppia impregnazione, con un eguale quantitativo totale di precursore rispetto all'impregnazione singola, ha permesso una maggiore dispersione e quindi una minore dimensione del Ni; questo si è tradotto in un raddoppio della CtoG e della resa ad idrogeno (per il campione al 48%). Contemporaneamente, si è però assistito anche ad un peggioramento della selettività che si è manifestata con un incremento dal 4,8% al 13% della selettività ad alcani e ad un decremento dal 92% al 80% della GD_{H2}; gli autori hanno associato tale cambiamento ad una possibile *surface sensitivity* delle particelle di Ni; è tuttavia possibile che questo sia giustificato da una differente conversione a gas e solitamente la selettività è in funzione del grado di conversione. Inoltre, si è notato che il catalizzatore ridotto viene parzialmente ossidato nelle condizioni operative, oltre ad andare in contro a sintering e a leaching, probabili conseguenze dell'elevato carico di metallo utilizzato.

A causa della forte interazione Ni-Al₂O₃, durante la sintesi di catalizzatori Ni/Al₂O₃ si può registrare la formazione di strutture a spinello di alluminato di Ni (NiAl₂O₄) che rendono necessarie temperature di riduzione maggiori (850°C) per ottenere campioni completamente ridotti. La formazione di questi spinelli avviene durante il trattamento di calcinazione e, nello specifico, si manifesta se il contenuto di Ni è minore del 10% e la temperatura di calcinazione è superiore ai 450°C; la quota parte di Ni nella forma di NiAl₂O₄ aumenta all'aumentare della temperatura di trattamento^[82]. A concentrazioni di Ni maggiori invece si forma un layer di NiO superficiale.

Per sopperire al fenomeno di sinterizzazione che caratterizza il Ni, sono stati testati catalizzatori costituiti da un NiAl₂O₄ di bulk che, successivamente al trattamento di riduzione, permette la formazione di cluster di Ni metallico separati dall'Al₂O₃ da un layer di nichel alluminato^[83]. La sintesi del NiAl₂O₄ di bulk è avvenuta per co-precipitazione di Ni e Al in rapporto stechiometrico (Ni:Al 1:2 molare) e diverse temperature di riduzione sono state utilizzate per comprenderne gli effetti sulle proprietà catalitiche finali. Fino a 450°C la riduzione non permette la formazione di Ni⁰ e l'attività dei catalizzatori risulta quindi scarsa. A temperature superiori (600-850°C) si ottengono cluster di Ni di dimensioni decrescenti con l'aumento della T utilizzata (da 45,9 a 41,5 nm). Inoltre, il trattamento con H_2 modifica le proprietà acido-base del catalizzatore con incremento dei siti acidi e basici a forza intermedia a scapito di quelli a maggiore e minore forza. Le migliori performance sono state registrate per il campione ridotto alla maggiore T (850°C) (Figura 2.14a) per cui sono stati ottenuti dei parametri di reazione (X_{glicerolo}=93%; CtoG=57%; APR-Y_{H2}=21% e GD_{H2}=50%) comparabili con altri valori ricavati per il Ni da letteratura, nonostante l'elevata velocità utilizzata (WHSV=24,5 hr). La maggiore produzione di idrogeno per unità di superficie di Ni è stata invece ottenuta a 600°C, grazie ad un adeguato combinazione tra Ni metallico e accessibilità dei pori. Utilizzi su tempi maggiori hanno mostrato una buona durabilità della struttura a spinello mentre si è comunque registrata disattivazione conseguente a ri-ossidazione del Ni e sinterizzazione.

Radzi e colleghi hanno testato il doping con Ca del Ni/Al₂O₃, tramite contemporanea impregnazione di Ni e Ca^[84]. Il Ca ha migliorato la riducibilità e la dispersione del Ni mantenendo discreta area superficiale e porosità. Variando la percentuale di Ca utilizzata (0,5%-5%) si sono potute ottenere differenti selettività verso i prodotti in fase liquida, rendendo evidente come l'economico Ca possa essere utile per regolare l'azione del Ni/Al₂O₃.

Per quanto riguarda la sensibilità rispetto alla dimensione delle particelle di Ni è stato ipotizzato che all'aumentare della dimensione corrisponde un peggioramento della selettività verso l'H₂^[85]. Testando catalizzatori al Ni sintetizzati tramite metodi di sintesi differenti (coprecipitazione, impregnazione incipiente e combustione) si sono ottenuti valori di dispersione metallica differenti e anche le selettività sono risultate modificate. La spiegazione a ciò è stata identificata nell'aumento degli agglomerati costituiti da più particelle di Ni che sono necessarie per la dissociazione del CO, step cineticamente controllante la reazione di metanazione.

Diversi tentativi sono stati fatti verso l'individuazione di metalli che andassero a migliorare le proprietà del Ni. Questi tentativi si sono spesso materializzati in composizioni bimetalliche Ni-M e le più importanti tra queste sono riportate di seguito in questo capitolo.

Nonostante l'attenzione in letteratura sia stata principalmente rivolta verso fasi attive bimetalliche, sono anche presenti studi su fasi metalliche a più componenti. Tra questi, hanno ottenuto performance interessanti catalizzatori ternari Ni-Fe-Co sintetizzati tramite sol-gel^[86]. La fase attiva è rappresentata da una soluzione solida metallica NiFeCo che ha osservato un massimo nelle performance con temperature di riduzione più elevate (660°C). Riducendo completamente la fase metallica si è infatti ottenuta un massimo nella conversione del glicole etilenico (X=95%), massima selettività ad H₂ (S_{H2}=100%) e minima selettività ad alcani (S_{alcani}=2%). Tali performance sono risultati migliori delle composizioni monometalliche e del bimetallo Ni-Fe (Figura 2.14b) e il miglioramento è stato associato all'esaltazione dei diversi contributi forniti dai tre metalli: il Ni ricopre un ruolo centrale nella conversione dell'EG, il Fe migliora la WGS e il Co migliora l'adsorbimento dell'EG e facilita il desorbimento dell'H. I fenomeni di disattivazione rappresentano un ostacolo all'utilizzo del catalizzatore soprattutto a causa di ossidazione e leaching, particolarmente pronunciati rispettivamente per Fe e Ni.



Figura 2.14 tratta da [83] con modifiche e [86]: a) [83] Conversione glicerolo (X_{gly}), CtoG e APR-Y_{H2} con NiAl₂O₄ ridotto a diverse temperature (da 300 a 850 °C). Condizioni: 250°C, 45 bar. b) [86] Conversione glicole etilenico (Conversion), S_{H2} e S_{alcani} con diversi catalizzatori (Ni, Fe, NiFe, NiFeCo). Condizioni: 225°C, 26 bar.

2.2.2.1 Ni-Sn

Successivamente ai primi screening, durante i quali si notò la buona attitudine del Ni verso la rottura dei legami C-C contemporaneamente ad un'elevata attività nei confronti della rottura del legame C-O, il gruppo di Dumesic ottenne dei buoni risultati dopando il Raney-Nichel con lo stagno^[87-89]. Testando diversi rapporti molari tra Ni e Sn, essi notarono che l'aggiunta dello Sn permetteva di mantenere la buona produzione di H₂ del Ni riducendo al contempo la produzione di metano: già con un rapporto 400:1 Ni:Sn la produzione di metano risultava dimezzata, fino ad essere completamente eliminata a rapporti prossimi al 18:1. Il Raney-Ni si presenta come una struttura porosa ricca in Ni, al di sopra della quale è presente una fase solida ricca in Al e O, riconducibile ad allumina idratata. Entrambe queste fasi integrano lo Sn additivato, il quale, in seguito a riduzione, si trova principalmente nella forma di Sn⁰, Ni₃Sn e in parte Ni₃Sn₄. Nelle condizioni reattive poi lo Sn metallico migra verso il Ni formando la lega Ni₃Sn, che arriva a costituire la struttura predominante in cui si presenta lo Sn (90% dello Sn totale). La presenza della lega Ni₃Sn e del Sn⁰ viene ritenuta responsabile dell'avvelenamento selettivo dei siti di Ni difettivi sui quali la dissociazione del CO e del H₂ prende forma, conducendo a metanazione. In seguito a tali modifiche strutturali si è assistito ad una profonda variazione dei percorsi reattivi che si è manifestata con un incremento della quota parte di prodotti liquidi generati dalla scissione del legame C-C. Aumentando la quantità di Sn presente nel catalizzatore si è assistito ad un notevole miglioramento della selettività anche ad elevati valori di conversione (GD_{H2}: 51% no Sn; 67% Ni/Sn=270; 93% Ni/Sn=14 a 498 K e CtoG>93%)^[88], accompagnato però da una lieve peggioramento nella produzione di H₂. I TOF_{H2} registrati sono risultati molto inferiori rispetto al Pt/Al₂O₃ target (1,4 Ni/Sn=14; 5,3 Pt/Al₂O₃), in virtù anche della maggiore area metallica esposta; la produzione di H₂ per volume del reattore risulta invece comparabile (431 µmol/min⁻¹ cm⁻³ Ni/Sn=270; 449 µmol/min⁻¹ cm⁻³ Pt/Al₂O₃). Grande vantaggio nell'utilizzo del Raney-Ni riguarda la sua incrementata stabilità: mentre il Ni-Sn/Al₂O₃ va in contro ad una forte disattivazione che ne rende impossibile l'utilizzo (incremento dimensione particelle da 7 a 125 nm e perdita del 90% dell'attività in 2 giorni), il Raney-Ni possiede una intrinseca maggiore stabilità che permette di mantenere il 55% dell'attività catalitica dopo i 2 giorni. L'aggiunta del Sn incrementa ulteriormente questa proprietà, risultando in un 72% di attività dopo lo stesso tempo di reazione. In tal caso la disattivazione è riconducibile ad una lenta ossidazione e idratazione, causate dall'interazione con l'acqua, e al leaching che può manifestarsi in seguito a dissoluzione di gruppi Ni(OH)₂ o di intermedi organometallici contenenti Sn.

Xie e colleghi hanno sintetizzato un catalizzatore avente struttura a base Ni-Al (conseguente a leaching alcalino di una lega NiAl formata per quench) dopato con Sn (RQ Ni-Sn)^[90]. Rispetto al Raney-Ni, il reticolo cristallino è risultato espanso e tale espansione è stata identificata come la causa di una più facile dissociazione del CO, step limitante per la metanazione, risultando quindi in una peggiore selettività. In seguito all'addizione dello Sn, il RQ Ni-Sn ha presentato un deciso incremento della selettività (Figura 2.15a), come registrato anche per il Raney-Ni, contemporaneamente inoltre ad un incremento nei TOF di H₂ e CO₂ (Figura 2.15b). Il miglioramento conseguente all'addizione del Sn è stato ricondotto al blocco dei siti attivi per la metanazione, oltre ad un miglioramento della WGS attribuita ad una più facile attivazione dell'acqua da parte dello Sn.



Figura 2.15 tratta da [90]: a) S_{H2} e S_{alcani} al variare del rapporto molare Sn/Ni di bulk in catalizzatori RQ Ni-Sn. b) TOF_{H2},TOF_{CO2} e TOF_{alcani} al variare del rapporto molare Sn/Ni di bulk in catalizzatori RQ Ni-Sn.

2.2.2.2 Ni-Ce

Catalizzatori Raney-Ni dopati con differenti quantità di Ce sono stati testati^[91]. L'aggiunta di un maggiore quantitativo di Ce (Ce/Ni>0,024) ha portato ad un miglioramento nella produzione di H₂ e nella selettività rispetto al Raney-Ni non dopato (Figura 2.16a), con produzioni simili a quelle registrate dal Pt/Al₂O₃. Con una minore quantità di Ce invece le performance sono risultate peggiorate. Conseguentemente al dopaggio con il Ce si è ipotizzato un incremento nei siti difettivi che ha favorito la dissociazione del CO e la reazione di metanazione. A maggiori rapporti Ce/Ni invece si è notato una elevata quantità di Ce sulla superficie che ha permesso di ipotizzare che le migliori performance derivassero da un blocco dei siti attivi per la metanazione da parte degli atomi di Ce. Cicli di reazione successivi hanno mostrato una rapida disattivazione attribuita a sinterizzazione e leaching.

Test con catalizzatori bimetallici Ni-Ce e Ni-Cu (co-impregnati) sono stati svolti su diversi supporti (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, β -SiC, ZrO₂)^[92]. I supporti hanno fortemente influenzato le performance dei catalizzatori, con la resa ad H₂ che ha mostrato un andamento decrescente secondo l'ordine:

$$\gamma$$
-Al₂O₃ > ZrO₂ > β -SiC > α -Al₂O₃

Questo andamento decrescente è risultato anche valido per l'area superficiale mentre la dimensione dei NiO ha presentato andamento opposto. Sulla γ -Al₂O₃ la maggiore resa e produzione di H₂ è stata ottenuta in seguito al dopaggio con Ce (12%Ni-1%Ce: APR-Y_{H2}=8,3% e 5080 µmol/g_{cat} hr), con valori superiori a quelli registrati con il Pt/ γ -Al₂O₃ nelle stesse condizioni (APR-Y_{H2}=4,0% e 1200 µmol/g_{cat} hr). Rispetto al 11%Ni/ γ -Al₂O₃ anche la selettività a H₂ è risultata leggermente migliorata (GD_{H2}: 45% Ni; 55% NiCe) mentre valori decisamente maggiori sono stati ottenuti con il Pt e in seguito all'aggiunta del Cu (GD_{H2}: 96% con 8%Pt; 81% con 12%Ni-1%Cu). In virtù della migliore selettività anche il Ni-Cu ha mostrato un leggero incremento nella resa ad H₂ rispetto al Ni non dopato (APR-Y_{H2}: 6% Ni; 6,2% NiCu) (Figura 2.16b). I miglioramenti conseguenti all'aggiunta di Cu e Ce sono attribuiti alla minore dimensione dei cristalliti NiO, a una maggiore propensione alla WGS, ad una bassa metanazione per il Cu e ad una maggiore mobilità degli O nella struttura del Ce.

Catalizzatori x%Ni-y%Ce/ZSM-5 a diverse quantità massiche (x,y: 16,0; 12,4; 8,8; 4,12; 0,16) sono stati sintetizzati e testati per l'APR di fenoli^[93]. Il Ce ha permesso una migliore dispersione del Ni ed una sua maggiore facilità di riduzione, soprattutto a pari valore massico di Ni e Ce. La selettività è risultata molto influenzata dalla presenza del Ce, con un notevole incremento verso la selettività ad alcani (dal 12% al 49%) in seguito alla sua addizione. Propano ed etano rappresentano una elevata frazione degli idrocarburi formati (26,5% e 49%), suggerendo una non completa conversione del substrato in presenza del Ce.



Figura 2.16 tratta da [91] e [92]: a) [91] Produzione H₂, CtoG, GD_{H2} (H₂ selectivity), concentrazione CO, selettività a CH₄ e idrocarburi a diversi rapporti atomici Ce/Ni in catalizzatori Ce-Raney Ni. b) [92] CtoG, APR-Y_{H2} (H2 Y), resa a CH₄ (CH4 Y), resa ad etano (C2H6 Y) per catalizzatori Ni, Ni-Cu, Ni-Ce su γ-Al₂O₃.

2.2.2.3 Ni-Cu

Per sopperire alla bassa selettività intrinseca del Ni, tra gli altri tentativi, si è anche provato ad aggiungere ai catalizzatori a base Ni del Cu, ben noto per favorire la WGS e quindi possibile promotore della deidrogenazione e della rottura del legame C-C. In tal senso ha operato il gruppo di Souza, testando un catalizzatore Ni-Cu derivante da precursori di tipo idrotalcitico (ossidi misti Ni,Mg,Cu,Al)^[94,95]. Dopo calcinazione il campione si è presentato come una soluzione solida costituita da ossidi di Ni, Cu e Al in una matrice di MgO. L'utilizzo di precursori idrotalcitici ha permesso una maggiore dispersione del Ni, ulteriormente

incrementata dall'H₂ spillover del Cu che migliora la riducibilità del Ni. Nei test condotti in reattori continui^[95], l'addizione del Cu ha permesso di ottenere maggiori conversioni del substrato, CtoG e produzioni di H₂. In particolare, il campione contenente il 5%Cu ha ottenuto le migliori performance (X=100%; CtoG=80%; 26500 µmol/g_{cat} hr a 270°C e 50 bar). Grandi differenze sono state osservate nella selettività della fase gas: in tutti i campioni contenenti Cu la selettività verso il CH₄ è risultata inferiore al 3,5% rispetto al 12% del Ni; tale comportamento può essere messo in relazione alla minore dimensione delle particelle di Ni conseguente all'aggiunta del Cu e alla formazione di una lega Ni-Cu che, riducendo la presenza di cluster di Ni vicini, ha ridotto la velocità di reazione della metanazione. Osservando il decorso della reazione si è però notato che con il Cu la SH2 decresce sensibilmente nel tempo poiché l'idrogeno viene consumato dalle reazioni di idrogenazione dei prodotti formati nella fase liquida. Da un'analisi della fase liquida si è infatti osservato che in presenza del Cu vi è un incremento nella produzione di idrossiacetone, rappresentante di una maggiore attitudine verso il percorso di disidratazione, il quale reagisce con l'H₂ per produrre glicole propilenico. La reazione di disidratazione suggerisce una maggiore acidità del sistema Ni-Cu rispetto al solo Ni che è stata confermata per mezzo della TPD-NH₃. Di conseguenza, non è permesso l'ottenimento di selettività troppo elevate (S_{H2}=42,8% con 20%Ni-5%Cu).

Rahman ha testato dei catalizzatori Ni-Cu su MWNT aventi un 12% di Ni e differenti carichi di Cu $(0-12\%)^{[96]}$. Le performance sono riportate in Figura 2.17a. I Ni-Cu hanno permesso una maggiore produzione di H₂ rispetto al monometallo e le migliori prestazioni sono state ottenute con una concentrazione media di Cu pari al 1%. Nella fase liquida l'aggiunta del Cu ha portato ad un aumento nella produzione di idrossiacetone e acido lattico mentre nella fase gassosa, per carichi di Cu ridotti, la concentrazione di CO è risultata trascurabile. Questi risultati hanno suggerito un miglioramento nella WGS che è stato poi confermato in test specifici che hanno previsto l'invio di correnti acquose insieme a CO nel reattore alle condizioni operative: tramite l'aggiunta di un ridotto quantitativo di Cu la conversione del CO aumenta decisamente (dal 62% al 84%) mentre la produzione di CH₄ viene ridotta di un terzo. Incrementando ulteriormente la frazione di CH₄, suggerendo importanti modifiche superficiali della lega Ni-Cu.

L'importanza della WGS nella catalisi del Cu risulta evidente dalla stretta correlazione che è stata individuata tra il rapporto H₂/CH₄ nell'APR e lo stesso rapporto nell'effluente gassoso del test di WGS (Figura 2.17b)^[97]. Il miglioramento del catalizzatore bimetallico riguarda anche la stabilità del catalizzatore: dopo 65 hr il 12%Ni/MWNT risulta disattivato mentre il 12%Ni-1%Cu catalizza stabilmente fino a 100 hr (Figura 2.17c).



Figura 2.17 tratta da [96] e [97]: a) [96] rese e selettività ad H₂ (espressa come GD_{H2}) a diverse percentuali di Cu e 12% Ni. Condizioni operative: 240°C; 40 bar. b) [97] retta di correlazione tra H₂/CH₄ nell'effluente gassoso dell'APR e H₂/CH₄ nella reazione di WGS con catalizzatori 1%Pt-x% Ni ed y%Cu-12%Ni. Condizioni WGS: 240°C, 40 bar, 0,05 mL/min acqua deionizzata, 0,39 mL/min CO. c) [97] APR-Y_{H2} nel tempo per diversi catalizzatori su MWNT. (1%Cu-12%Ni, 12%Ni, 1%Pt, 1%Pt-3%Ni).

Catalizzatore	Metodo	Performance	Feed	T (°C)	P (harr)	Re

In tabella 2.2 si riportano le performance dei catalizzatori a base Ni.

Catalizzatore	Metodo sintesi	Performance	Feed	Т (°С)	P (bar)	Reattore	Rif.
Ni/Al ₂ O ₃ (48%Ni)	Doppia impregnazione	$\begin{array}{c} X=\!95\% \\ CtoG=\!33\% \\ APR-Y_{H2}=\!15\% \\ GD_{H2}=\!80\% \end{array}$	Glucosio 2,4wt%	260	-	Batch	[16]

Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ (10%Ni)	Impregnazione	X=59% APR-Y _{H2} =41% GD _{H2} =92%	MetOH 5wt%	230	32	Letto fisso	[43]
NiAl ₂ O ₄	Co- precipitazione	$\begin{array}{c} X=\!93\% \\ CtoG=\!57\% \\ APR-Y_{H2}=\!21\% \\ S_{H2}=\!23\% \end{array}$	Glicerolo 10wt%	250	45	Letto fisso	[83]
Ni-Ca/Al ₂ O ₃ (10%Ni-3%Ca)	Impregnazione wet	X=75%	Sorbitolo 6wt%	230	24	Batch	[84]
Ni/CeO ₂ (20%Ni)	Combustion synthesis	$\begin{array}{c} X=30\% \\ GD_{H2}=100\% \\ APR-S_{H2}=360\% \end{array}$	Glicerolo 10wt%	270	-	Batch	[85]
Ni-Fe-Co (Ni:Fe:Co=6:20:1)	Citric acid method	X=95% S _{H2} =100%	EG 20wt%	225	26	Batch	[86]
Sn-Raney Ni (Ni/Sn=270) ^a	Prepazione specifica	CtoG=33% TOF _{H2} =1,4 GD _{H2} =67%	EG 5wt%	225	26	Letto fisso	[88]
Sn-Raney Ni (Sn/Ni=0,25) ^a	Prepazione specifica	CtoG=7% TOF _{H2} =0,77	EG 5wt%	225	26	Letto fisso	[90]
Ce-Raney Ni (Ce/Ni=0,054) ^a	Prepazione specifica	CtoG=50% S _{alcani} =15%	Cellulosa 2wt%	260	-	Batch	[91]
Ni-Ce/Al ₂ O ₃ (13%Ni-1%Ce)	Co-	$\begin{array}{c} CtoG=7\%\\ APR-Y_{H2}=8\%\\ GD_{H2}=55\% \end{array}$	MetOH	230	32	Letto	[92]
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ (13%Ni-1%Cu)	impregnazione	$\begin{array}{c} CtoG=3\% \\ APR-Y_{H2}=6\% \\ GD_{H2}=81\% \end{array}$	5wt%	230	52	fisso	[72]
Cu-Ni-Mg-Al (20%Ni-6%Cu- 47%Mg)	Sintesi da idrotalciti	$\begin{array}{c} X{=}100\% \\ CtoG{=}80\% \\ APR{-}Y_{H2}{=}55\% \\ S_{H2}{=}43\% \end{array}$	Glicerolo 10vol%	270	50	Letto fisso	[95]
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ (12%Ni-1%Cu)	Reflux method	$\begin{array}{c} X{=}84\% \\ CtoG{=}76\% \\ APR{-}Y_{H2}{=}65\% \\ GD_{H2}{=}85\% \end{array}$	Glicerolo 1wt%	240	40	Letto fisso	[96]
Ni-Mg-Al	Sintesi da idrotalciti	X=90% APR-Y _{H2} =74%	EG 20wt%	225	26	Batch	[113]
Ni/Al ₂ O ₃ -MgO (5%Ni)	Co- precipitazione	X=92% CtoG=98% GD _{H2} =76%	Glicerolo 10wt%	250	50	Letto fisso	[115]
Ni/CeO ₂ /Ca-ZrO ₂ (6%Ni)	Sintesi idrotermale + impregnazione	$\begin{array}{c} X=75\% \\ APR-Y_{H2}=64\% \\ GD_{H2}=95\% \end{array}$	MetOH 5wt%	230	32	Letto fisso	[121]
Ni/LaAlO ₃ (15%Ni)	Deposizione- precipitazione	CtoG=36% GD _{H2} =83%	Glicerolo 15wt%	250	20	Letto fisso	[123]

Tabella 2.2: performance di reazione dei principali studi su catalizzatori contenenti Ni. ^a: rapporto molare

2.2.3 Catalizzatori Pt-Ni

La formazione di catalizzatori bimetallici Pt-Ni ha ottenuto grandissimo interesse in quanto capace di coniugare, meglio di altri catalizzatori, attività, selettività e stabilità. Dumesic e colleghi hanno per primi studiato gli effetti derivanti dall'aggiunta del Pt al Ni su nanofibre di allumina $(Alnf)^{[56]}$. Dalla TPR si è osservato che il Pt favorisce, per mezzo dell' H_2 spillover, la

riduzione del Ni, incrementando quindi la disponibilità di siti attivi. Inoltre, si è ipotizzato che la presenza del Pt eviti la formazione della struttura a spinello (NiAl₂O₄) durante la calcinazione su Al₂O₃ e quindi permetta la completa riduzione del Ni a temperature non troppo elevate. Ni e Pt sono presenti nel campione sotto forma di lega Pt-Ni che modifica la forza di adsorbimento del CO rispetto ai campioni metallici. In particolare, si è assistito ad un decremento complessivo dell'energia di adsorbimento che favorisce la reazione di reforming. Queste modifiche si traducono in un notevole miglioramento nella produzione di H₂ (220 µmol/g_{cat} hr con 3%Pt; 90 µmol/g_{cat} hr con 10%Ni; 540 µmol/g_{cat} hr con 1%Pt-9%Ni) ed un valore intermedio di selettività (S_{H2}: 79% con 3%Pt; 50% con 10%Ni, 76% con 1%Pt-9%Ni).

In uno studio successivo, lo stesso gruppo di ricerca ha valutato le differenze tra campioni aventi Pt e Ni fortemente interagenti (Pt-Ni: prodotti della co-impregnazione) e campioni aventi Pt e Ni segregati (Pt/Ni: prodotti per impregnazioni sequenziali)^[98]. La forte interazione presente tra Ni e Al₂O₃ infatti non ha permesso la formazione di una soluzione solida tra Pt e Ni tramite successiva impregnazione. Il Pt/Ni/Alnf ha presentato maggiore attività e selettività rispetto al Ni/Alnf, risultando però inferiori al Pt-Ni/Alnf: la formazione di una fase fortemente interagente Pt-Ni si è presentata quindi come causa delle migliori prestazioni del PtNi.

Ni-Pt su supporti ossidi misti è stato studiato tramite la ricerca del quantitativo di Ni ottimale da aggiungere ad un 1% di Pt su un supporto ossido misto CeO_2 -Al₂O₃ al 3% di $CeO_2^{[99]}$. L'attenzione rivolta a tale supporto misto deriva dal minor coking, maggiore capacità di stoccaggio dell'O (quindi migliore WGS) e minore metanazione che ha permesso di ottenere rispetto alla pura allumina^[10]. Le migliori performance sono state ottenute con 1%Pt-6%Ni, avendo mostrato maggiore resa (APR-Y_{H2}=86%) e selettività (GD_{H2}=86%), anche rispetto al solo Pt. Pt-Ni ha mostrato performance migliori anche rispetto al test condotto con compresenza dei monometalli 1%Pt e 6%Ni su supporti differenti, evidenziando quindi la sinergia nel bimetallo Pt-Ni (Figura 2.17b). Le caratteristiche favorevoli di questo campione sono individuate in una minore dimensione dei cristalliti (4,6 nm), maggiore dispersione (25%) e maggiore interazione elettronica tra i due metalli. L'elevata interazione elettronica si esplicita nella formazione di una lega, non presente nel bulk ma unicamente sulla superficie, che permette la riduzione dell'energia di adsorbimento di H e CO, favorendo quindi la reazione complessiva. I campioni sintetizzati sono risultati inoltre stabili su 85 hr e non è stata individuata alcuna deposizione di materiale carbonioso.

La stessa ottimizzazione è stata svolta con il Ni sul Pt/MWNT^[97]. I risultati ottenuti hanno mostrato il miglior comportamento a carico intermedio di Ni (1%Pt-3%Ni: APR-Y_{H2}=93%; $GD_{H2}=91\%$; 21000 µmol/g_{cat} hr). Ne leaching ne sinterizzazione sono stati riscontrati.

De Vliegler e colleghi hanno approfondito le dinamiche di disattivazione proprie del Pt/Al₂O₃, mettendole in relazione con gli intermedi di reazione prodotti, e le modifiche indotte in questi meccanismi in seguito alla formazione di un bimetallo Pt-Ni^[23]. La distribuzione dei prodotti liquidi del reforming del glicole etilenico (etanolo, acido acetico, metanolo) è risultata fortemente dipendente dalla fase attiva; in particolare, la concentrazione di acido acetico, prodotto in seguito a reazioni di riarrangiamento acido-catalizzate, incrementa la propria costante di dissociazione in ambiente acquoso compresso (si noti che gli esperimenti sono stati svolti in condizioni operative non proprie dell'Al₂O₃; i legami Al-O-Al dell'Al₂O₃ vengono protonati per formare Al-OH e andare poi in contro a leaching. Essendo bassa la solubilità degli ossidi organici in tale ambiente acquoso, l'allumina idrossilata tende a ridepositarsi bloccando i siti attivi metallici e portando alla disattivazione del catalizzatore. La presenza di acido acetico nella fase liquida compromette quindi fortemente la stabilità dell'Al₂O₃ e l'utilizzo del

bimetallo Pt-Ni sembra limitarne la concentrazione grazie ad una maggiore attività deidrogenante. Per questo motivo il Pt-Ni presenta maggiore durata e selettività rispetto al solo Pt.



Figura 2.17 tratta da [23] e [99]: a) [23] Concentrazione acido acetico, metanolo ed etanolo con Pt e Pt-Ni. b) [99] Conversione glicerolo, rese ad H₂, CO₂, CH₄ e selettività ad H₂ (GD_{H2}) per catalizzatori 1%Pt-x%Ni su supporto CeO₂-Al₂O₃ (3% CeO₂). Viene riportata anche la deviazione standard. Mixed catalysts: 1%Pt/3CeAl nello stesso ambiente di un 6%Ni/3CeAl.

Catalizzatore	Metodo sintesi	Performance	Feed	T (°C)	P (bar)	Reattore	Rif.
Pt/NiAl ₂ O ₄ (1%Pt)	Co- precipitazione + impregnazione	$\begin{array}{c} X{=}100\% \\ APR{-}Y_{H2}{=}96\% \\ S_{H2}{=}96\% \end{array}$	MetOH 10wt%	210	29	Letto fisso	[38]
Pt-Ni/Alnf (1%Pt-9%Ni)	Co- impregnazione	$\begin{array}{c} 540 \; \mu mol / \; g_{cat} \; hr \\ S_{H2} = 76\% \end{array}$	Sorbit. 10wt%	200	20	Letto fisso	[56]
Pt-Ni/Al ₂ O ₃ (2%Pt-9%Ni)	Sol-gel basico + impregnazione	X=92% CtoG=71%	Glicer. 10wt%	230	30	Letto fisso	[61]
Pt-Ni/MWNT (1%Pt-3%Ni)	Co- impregnazione	$\begin{array}{c} X=99\% \\ CtoG=99\% \\ APR-Y_{H2}=93\% \\ GD_{H2}=91\% \end{array}$	Glicer. 1wt%	250	40	Letto fisso	[97]
Pt-Ni/CeZrSi (1,6%Pt-8%Ni)	Co- impregnazione	$\begin{array}{c} 300 \; \mu mol / \; g_{cat} \; hr \\ S_{H2} = 75\% \end{array}$	Sorbit. 10wt%	-	-	Letto fisso	[98]
Pt-Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (1%Pt-6%Ni)	Co- impregnazione	$\begin{array}{c} X=\!96\% \\ CtoG=\!94\% \\ APR-Y_{H2}\!=\!86\% \\ GD_{H2}\!=\!83\% \end{array}$	Glicer. 1wt%	240	40	Letto fisso	[99]

In tabella 2.3 si riportano le performance dei catalizzatori Pt-Ni.

Pt-Ni/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ (2%Pt-13%Ni)	Impregnazione sequenziale	X=52% APR-Y _{H2} =5%	Glicer. 10wt%	240	40	Letto fisso	[122]
Pt-Ni/Al ₂ O ₃ (3%Pt-13%Ni)	Sol-gel basico	$\begin{array}{c} X=75\% \\ CtoG=28\% \\ APR-Y_{H2}=14\% \\ GD_{H2}=74\% \end{array}$	Glicer. 10wt%	230	30	Letto fisso	[132]
Pt-Ni/Al ₂ O ₃ (3%Pt-8%Ni)	Sol-gel acido	X=74% CtoG=35% S _{H2} =20%	Glicer. 10wt%	250	50	Letto fisso	[134]

Tabella 2.3:	performance d	i reazione dei	principali stu	di su catalizzatori	contenenti Pt-Ni

2.2.4 Altri catalizzatori

2.2.4.1 Ir

Come si può osservare dalla Figura 2.18, l'iridio è ritenuto avere un'ottima attività nei confronti della rottura del legame C-C, bassa metanazione ma nessuna attitudine verso la WGS. I test condotti da Dumesic hanno reso evidente la peggior attività presentata dai catalizzatori contenenti Ir rispetto ad altri metalli^[6]. Le performance scadenti potrebbero però essere dovute alla scarsa attitudine che questo presenta verso l'attivazione dell'acqua, necessaria per portare a completamento la WGS e quindi liberare i siti attivi adsorbenti il CO^[77]. Di conseguenza, alcuni lavori sono stati svolti per individuare composizioni bimetalliche Ir-M che, migliorando la WGS, permettessero di sfruttare la teorica elevata attività dell'Ir verso la rottura del legame C-C.



Figura 2.18 tratta da [6]: velocità di reazione per la rottura del legame C-C (grigio), WGS (bianco), metanazione (nero).

Dei primi tentativi sono stati rivolti verso il dopaggio con Mo e Re di catalizzatori a base Ir su differenti supporti (Ir-Re/SiO₂, Ir-Re/ZrO₂, Ir-Mo/TiO₂)^[77]. La produzione di H₂ è risultata notevolmente incrementata (dalle 3,5 alle 5,7 volte maggiore) in seguito all'addizione del Re, mentre nessuna informazione è stata riportata per quanto riguarda la selettività. L'aggiunta del Re ha portato ad un decremento della dispersione della fase metallica e ad un aumento nelle dimensioni dell'Ir su entrambi i supporti, formando però strutture differenti: cluster bimetallici Ir-Re sul ZrO₂ e ossidi misti sul SiO₂. Anche l'aggiunta del Mo sul Ir/TiO₂ ha portato ad un rapporto

molare unitario tra Mo e Ir, si è però assistito anche ad un peggioramento delle performance. Il Mo si presenta nella forma di layer superficiale di MoO_2 , il quale favorisce l'attivazione dell'acqua piuttosto che la deidrogenazione del substrato. Il MoO_2 permette inoltre di mantenere un'interazione con l'Ir simile alla forte interazione elettrostatica presente tra Ir e TiO₂. Nonostante il miglioramento conseguente all'utilizzo di composizioni bimetalliche, la resa ad H₂ è comunque rimasta limitata e pari al massimo al 0,7%.

Data la maggior attitudine verso la produzione di H₂ da parte dell'Ir su TiO₂, si è poi studiata l'addizione del Re su questo catalizzatore e sul Rh/TiO₂^[28]. Studiando i meccanismi di reazione durante l'APR dell'etanolo, sono stati individuati due possibili percorsi reattivi a cui il Re può partecipare: deidrogenazione dell'etanolo, se ben disperso in composti bimetallici, o idratazione dell'acetaldeide ad acido acetico, se presente nella forma di ossido ReO_x (come descritto precedentemente anche per il Pt-Re). Questa differente selettività può essere osservata con Ir e Rh. L'Ir presenta una maggiore attitudine verso la produzione di acidi che viene ulteriormente accentuata tramite la formazione di uno strato di ossido ReO_x, conseguente ad un'impregnazione successiva (Re primo, Ir secondo). Inoltre, si registra la formazione contemporanea di cluster Ir-Re che favoriscono la deidrogenazione; di conseguenza si assiste col Re ad un incremento nella produzione di H₂ e acido acetico mantenendo costanti CH₄ e CO₂. Il Rh presenta una maggiore tendenza verso la decomposizione dell'acetaldeide e successiva WGS. L'aggiunta del Re all'Ir invece porta alla sola formazione di agglomerati bimetallici Ir-Re che incrementano notevolmente la produzione di CH₄ e H₂.

La bassa attività dell'Ir verso il reforming è stata confermato da Espinosa-Moreno tramite test con Cu e Ni dopanti catalizzatori a base $Ir^{[100]}$. Nonostante i buoni valori di conversione del glicerolo (53-58%), l'Ir non ha infatti permesso l'ottenimento di CtoG superiori all'1,3%, con conseguente limitazione della produzione di H₂. Successivamente all'aggiunta del Cu si sono osservate leggere modifiche della conversione e della CtoG, a seconda del supporto utilizzato, che hanno però portato ad un forte peggioramento nella produttività di H₂. Il catalizzatore Ir-Ni ha invece mostrato un drastico incremento nella CtoG (11 volte maggiore su CeO₂ e 62 volte maggiore su La₂O₃) e nella produzione di H₂ rispetto al solo Ir (10 volte maggiore su CeO₂ e 15 volte maggiore su La₂O₃) rendendo evidente il forte contributo nell'azione di reforming da parte del Ni. Nonostante le differenze presenti tra i due supporti, con tutti i campioni si sono ottenuti valori di CO nel gas decisamente elevati (dal 9% al 15% del C presente nella fase gas) che hanno mostrato la generale bassa attività verso la WGS. In particolare, questo fenomeno risalta nel campione Ir-Cu dove la percentuale di CO rimane invariata rispetto al solo Ir, nonostante l'ottima attitudine generalmente associata al Cu verso la WGS (Figura 2.10).

L'Ir ha quindi mostrato performance apprezzabili quando in presenza di un metallo attivo come il Ni. Tale comportamento è stato anche registrato con il Pt-Ir, il quale ha permesso inoltre di un miglioramento rispetto al solo Pt (frutto anche del maggiore carico metallico complessivo presente nel bimetallo)^[45].



Figura 2.19 tratta da [100]: a) CtoG e b) S_{H2} dopo diversi tempi di operazione del reattore a letto fisso. Catalizzatori a base Ir dopato con Ni e Cu su CeO₂ e La₂O₃. 3%Ir, 2%Ni, 3%Cu per tutti i catalizzatori. Condizioni operative: 270°C, 58 bar, 10wt% glicerolo.

2.2.4.2 Ru

Testando differenti metalli su un supporto di TiO₂, la maggiore conversione dell'etanolo (30%) è stata ottenuta con il Ru (5%Ru/TiO₂); la produzione di H₂ è risultata tuttavia inferiore ad altri metalli nobili (Ir e Rh) e la selettività è risultata decisamente la peggiore (GD_{H2}=12%), confermando i risultati di Dumesic^[60]. Successivamente all'aggiunta del Re (5%Ru-9,5%Re) la produzione di H₂ è aumentata, così come la selettività (GD_{H2}=28%), che però è risultata comunque troppo bassa.

Vennero allora studiati gli effetti derivanti dalle dimensioni delle particelle metalliche testando diversi carichi di Ru (0,5-5%) su $TiO_2^{[101]}$. Le particelle a dimensioni minori (1,1 nm con 0,5%Ru) hanno ottenuto un maggiore TOF_{H2} nonché una migliore selettività, favorita tuttavia anche dalla minore conversione. Osservando i prodotti liquidi e gassosi si è inoltre notata la presenza di due percorsi di reazione differenti, catalizzati da strutture diverse: sulle particelle piccole prevalgono cluster di Ru carichi positivamente che favoriscono la deidrogenazione e la successiva idratazione ad acidi; sulle particelle maggiori prevalgono agglomerati di Ru 0 che catalizzano la decomposizione del CH₃CHO a CH₄ e CO₂. Nonostante si ritenga che il Ru abbia una elevata attività verso la reazione di metanazione, questa è risultata bassa per tutte le particelle testate e nulla per le particelle più piccole.

Successivamente sono stati approfonditi, tramite ATR-IR, gli intermedi di reazione durante l'APR dell'etanolo su Ru/TiO₂ per comprendere meglio l'influenza delle dimensioni delle particelle sui percorsi di reazione^[102]. Con particelle di dimensioni maggiori sono stati individuati precursori dell'acetilene adsorbiti, associabili alla rottura del legame C-O e quindi all'indesiderata formazione di CH₄ all'aumentare del carico e delle dimensioni delle particelle.

Da test catalitici si è notato che, soprattutto con particelle di Ru più piccole, parte dell'acetaldeide e dell'acido acetico alimentati al reattore possono essere completamente riformati a H_2 e CO₂ piuttosto che decomposti a CH₄ e CO₂, se unici composti presenti nel *feed*^[101]. Questo risultato assume particolare rilevanza poiché solitamente i composti contenenti atomi di C difettivi di ossidrili portano alla formazione di idrocarburi^[19]. Inoltre, l'acido acetico è stato accertato essere causa di disattivazione^[23] e di riduzione dell'attività, a causa della sua

bassa reattività in composizioni miste^[19].In questa ottica, sono stati approfonditi i meccanismi di reazione dell'acido acetico sul Ru/MgO e Ru di bulk^[24]. Per mezzo di modelli cinetici e DFT, essi hanno dimostrato che i meccanismi di reazione prevedono dapprima la sottrazione del gruppo OH, quindi la decarbonilazione del gruppo acetile ed infine la metanazione del gruppo metile per produrre CH₄. La produzione di CH₄ e CO sarebbe quindi favorita rispetto alla produzione di idrogeno tramite completo reforming, a differenza di quanto sostenuto precedentemente^{[101].}

La sensibilità nei confronti della dimensione delle particelle di Ru è stata ulteriormente studiata per i bimetalli Pt-Ru su TiO₂^[57]. Il Ru ha confermato la maggiore selettività su particelle dalle minori dimensioni (Figura 2.20a), grazie anche ad una minore metanazione, contemporaneamente però ad una minore attività probabilmente dovuta ad una maggiore forza di adsorbimento del CO su *step* ed *edge sites*. Il Ru presenta una minore energia di attivazione per la rottura del legame C-C rispetto al Pt, accompagnata tuttavia da una minor energia di attivazione per la dissociazione del CO e quindi relativa maggiore metanazione. La sintesi di catalizzatori bimetallici 2%Pt-1%Ru tramite co-impregnazione ha portato ad un comportamento sinergico tra i due metalli che ha permesso di incrementare la produzione di H₂, la rottura del legame C-C e di ridurre la metanazione meglio delle composizioni monometalliche (Pt e Ru) (Figura 2.20b).



Figura 2.20 tratta da [57] con modifiche: a) produzione di H₂ (rosso), CO₂ (blu), CH₄ (giallo) e CO (tratteggio grigio) per catalizzatori Ru/C e Ru/TiO₂ a diversi carichi massici di Ru. Sopra ogni colonna viene riportata la dimensione delle particelle di Ru. b) Attività di diversi catalizzatori Pt, Ru a differenti carichi massici espressa come velocità di produzione di H₂ e selettività verso la rottura del legame C-C espressa come (CO+CO₂)/C2, dove con C2 si indicano tutti i composti contenenti due atomi di carbonio. 0,5% Ru/2%Pt/TiO₂ e 2%Pt/0,5%Ru/TiO₂ prodotti per successiva impregnazione e 1%Ru-2%Pt/TiO₂ prodotto per co-impregnazione.

2.2.4.3 Co

Catalizzatori bimetallici NiCo/Al₂O₃ sono stati testati in seguito a sintesi tramite *urea-matrix combustion* con diversi rapporti massici Ni:Co^[103]. Mentre 20%Ni/Al₂O₃ e 20%Co/Al₂O₃ hanno mostrato basse rese in H₂ (<10%), le composizioni bimetalliche hanno presentato valori superiori, con il massimo pari al 30% (5%Ni-15%Co). I bimetalli sono quindi riusciti ad esercitare un'azione sinergica che ha permesso di mantenere l'attività del Ni verso la rottura del legame C-C e contemporaneamente incrementare la selettività ad H₂ grazie all'azione del Co. I campioni sintetizzati hanno mostrato fenomeni di disattivazione ricondotti a sinterizzazione e deposizione di residui carboniosi. Inoltre, una ridotta aggiunta di Ce al

bimetallo NiCo può permettere il mantenimento della produzione di H₂, incrementando al contempo la selettività.

Nonostante la bassa attività riscontata da Dietrich con catalizzatori monometallici in Co $(Co/MWNT)^{[55]}$, Chu e colleghi hanno testato dei catalizzatori Co/ZnO, avendo questi presentato precedentemente buone performance nello SR^[104]. Tramite co-precipitazione si sono ottenuti cluster di Co dispersi su particelle di ZnO aventi *platelet-shape* e bassa area superficiale $(10 \text{ m}^2/\text{g}_{cat})$. L'utilizzo di un minore rapporto molare Co/Zn (1:3) ha permesso di ottenere il maggior TOF_{H2} (101 hr⁻¹) e selettività (S_{H2}=89%). Questo comportamento viene ricondotto ad un maggiore selettività del Co verso la produzione di alcani, contrariamente a quanto precedentemente descritto, e ad una maggiore attitudine del ZnO verso la WGS. I catalizzatori ottenuti presentano tuttavia relativamente bassa produzione oraria di H₂ (2200 µmol/ g_{cat} hr) rispetto ad altri catalizzatori, a causa della loro bassa area attiva.

Catalizzatori in alluminato di cobalto (CoAl₂O₄) sono stati sintetizzati tramite co-precipitazione di Co e Al a diversi rapporti molari (Co:Al= 0,25-0,625)^[105]. Grazie alla migliore interazione metallo-supporto, in seguito a riduzione si sono potute ottenere particelle di Co⁰ 40-60% più piccole rispetto a catalizzatori contenenti solo Co₃O₄. I campioni sintetizzati presentano due strutture a spinello (CoAl₂O₄, Co₃O₄), aventi frazioni massiche crescenti all'aumentare del rapporto molare Co:Al e un rapporto CoAl₂O₄/Co₃O₄ maggiore sulla superficie rispetto al bulk. La maggiore produzione di H₂ ottenuta con il maggior rapporto Co:Al (0,625) è risultata superiore anche al campione Co₃O₄. Questo ha suggerito l'importanza del ruolo dell'Al nell'incrementare l'area superficiale e migliorare la dispersione del Co (incremento di 10 volte del Co esposto). L'incremento di Co ha diminuito l'acidità (TPD-NH₃) (Figura 2.21a) e mantenuto pressoché costante la basicità superficiale (TPD-CO₂) grazie alla sostituzione dell'Al₂O₃, avente comportamento acido, con le strutture a spinello contenenti Co (Figura 2.21a). La formazione del CoAl₂O₄ ha inoltre ridotto la forte basicità del Co con riduzione della metanazione, catalizzata da basi forti, e miglioramento della GD_{H2} (Figura 2.21b). Al termine delle prove si è osservato un deciso crollo del Co⁰ esposto (diminuzione del 80-95%) ricondotto a ri-ossidazione, leaching e deposizione di residui carboniosi.



Figura 2.21 tratta da [105] con modifiche: a) Relazione tra il rapporto molare fra prodotti generati dalla disidratazione e quelli generati da deidrogenazione al variare dell'acidità superficiale e b) CtoG, resa ad H_2 (Y H2) e GD_{H2} per catalizzatori CoAlO a diversi rapporti molari Co/Al: 0.25 (0,25CoAl), 0.5 (0,5CoAl), 0.625 (0,625CoAl) e Co₃O₄.

In tabella 2.4 si riportano le performance dei catalizzatori appena descritti.

Catalizzatore	Metodo sintesi	Performance	Feed	T (°C)	P (bar)	Reattore	Rif.
$\frac{\text{Rh-Re/TiO}_2}{(59/\text{Ph} + 0.59/\text{Pa})}$	T	X=36%	E4OU				
(5%Kfi-9,5%Ke)	Impregnazione	$V = 151 \text{ mmol/g}_{cat}$	EtOH 10vo1%	200	20	Batch	[28]
$(5\% Ir 0.5\% R_{e})$	sequenziale	$\Lambda = 13\%$	1000170				
Ru/N doped-C	Sol-gel +	X=92%	Glicer				
(5%Ru)	impregnazione	$S_{H2} = 89\%$	10wt%	250	40	Batch	[51]
Pt-Ru/TiO ₂	Co-	X=9%	EtOH	250		D 1	[[]]
(2%Pt-1%Ru)	impregnazione	GD _{H2} =58%	15vol%	250	-	Batch	[57]
Ir-Re/ZrO ₂		APR-Y _{H2} =0,4%					
(1%Ir-4%Re)	Co-	$TOF_{H2}=0,1min^{-1}$	MetOH	105	3	Batch	[77]
Ir-Mo/TiO ₂	impregnazione	APR- $Y_{H2}=0,6\%$	-				
(3,5%Ir-1,5%Re)		$TOF_{H2}=0,06min^{-1}$					
Ir-Ni/La ₂ O ₃		X=92%	Glicer. 10wt%				
(3%Ir-3%Ni)	Co- impregnazione	CtoG=44%					[100]
(0.112.0.112)		S _{H2} =23%		270	58	fisso	
Ir-Cu/La ₂ O ₃		X = 7/%					
(3%Ir-3%Cu)		CtoG=1%					
		$S_{H2}=34\%$	EtOU				
(5% Ru)	Impregnazione	$TOF_{res} = 1 \ 4 \text{min}^{-1}$	10vo1%	200	-	Batch	[101]
$Ce-Ni-Co/Al_2O_2$			10/01/0				
(2% Ce-5% Ni-	Urea matrix	$APR-Y_{H2}=30\%$	Glicer.	220	25	Letto	[103]
15%Co)	combustion	$S_{CH4}=20\%$	5wt%	220	20	fisso	[105]
	C	CtoG=5%	EC			T	
$(Co/ZnO)^{a}$	Co-	$TOF_{H2}=1,7min^{-1}$	EG 5wt%	225	26	Letto	[104]
	precipitazione	$S_{H2} = 89\%$	JW170			11880	
		X=95%					
CoAl ₂ O ₄	Co-	CtoG=25%	Glicer.	260	50	Letto	[105]
(Co/Al=0,625) ^a	precipitazione	APR- $Y_{H2}=15\%$	10wt%	200	50	fisso	[105]
		$GD_{H2}=70\%$					

Tabella 2.4: performance di reazione dei principali studi su ulteriori catalizzatori.

 a: rapporto molare

2.3 Influenza supporto

Il ruolo del supporto nei catalizzatori supportati è ritenuto importante poiché ne influenza fortemente la stabilità e l'attività. Il supporto è infatti costituito da un materiale inorganico contenente una complessa struttura porosa interconnessa, sulla quale viene depositato il materiale cataliticamente attivo. Le sue proprietà tessiturali (area superficiale, struttura porosa) devono garantire una elevata accessibilità dei pori, limitando le resistenze diffusive, e al contempo permettere un'elevata dispersione della fase catalitica, tramite esposizione di un'elevata superficie specifica. La maggiore dispersione (atomi superficiali rispetto agli atomi complessivi) permette di ridurre la quota parte di metallo contenuto internamente ai cluster, e quindi non partecipante alle reazioni superficiali, migliorando l'economia del processo. Queste funzioni devono essere garantite per un tempo sufficientemente lungo durante le condizioni operative e quindi l'interazione supporto-metallo deve essere tale da ridurre la mobilità del

metallo disperso e limitarne la disattivazione per sinterizzazione. Inoltre, la stabilità del supporto deve essere garantita nelle stressanti condizioni idrotermali dell'APR, riducendo la sinterizzazione del supporto stesso, i possibili cambiamenti di fase e la sua dissoluzione negli effluenti.

I supporti vengono spesso identificati come chimicamente inerti in quanto capaci di modificare le performance di reazione unicamente variando le proprietà fisico-chimiche del metallo attivo; in realtà, questi possono partecipare attivamente alla chimica della reazione tramite l'azione di gruppi superficiali. Nell'APR, il supporto ha presentato una certa influenza sulla selettività e sull'attività del processo, poiché possiede funzionalità acido-base capaci di catalizzare il percorso reattivo di disidratazione e di WGS. Parte degli studi relativi ai catalizzatori è stata quindi riservata alla comprensione dell'influenza dei supporti nei meccanismi di reazione e all'identificazione e ottimizzazione di supporti capaci di migliorare l'azione catalitica.

Guo e colleghi hanno testato catalizzatori sintetizzati tramite loading di particelle di Pt presintetizzate su diversi supporti ossidi^[42]. L'utilizzo di particelle metalliche pre-sintetizzate ha permesso di ottenere particelle con stesso carico (0,75%) e dimensione, concentrando quindi l'attenzione sul solo supporto. La CtoG e la resa ad H₂ con 5wt% di glicerolo hanno presentato dopo 40 hr il seguente ordine in funzione del supporto utilizzato: MgO> γ -Al₂O₃> CeO₂> TiO₂> SiO₂ (Figura 2.22a). Tramite CO₂-TPD è stata misurata la basicità per ognuno dei supporti e i risultati ottenuti hanno mostrato un'equivalenza tra scala di basicità e scala di attività: all'aumentare della basicità del supporto corrisponde una maggiore attività dello stesso. Tale miglioramento viene ricondotto ad un incremento nella WGS, conseguente alla maggiore facilità di produzione di OH tramite dissociazione dell'acqua sui siti basici. La relazione esistente tra APR e WGS è stata confermata da specifici test di WGS condotti in fase gassosa, per cui con i supporti a maggiore basicità si è registrata una maggiore conversione del CO alimentato (Figura 2.22b). I supporti basici presentano però l'inconveniente di possedere una bassa stabilità alle condizioni idrotermali utilizzate (blocco del reattore dopo sole 25 hr con il Pt/MgO), rendendone fortemente limitato l'utilizzo. Il test con un ossido misto MgAlO ha registrato migliore CtoG rispetto agli ossidi puri, suggerendo l'utilizzo di ossidi misti come supporti maggiormente performanti per l'APR.

Per Menezes e colleghi le diverse performance registrate con Pt/S (S=Al₂O₃, CeO₂, MgO, ZrO₂) non sono unicamente riconducibili alla sola differenza di basicità, ma anche all'azione di siti a coordinazione insatura ("coordinatively unsaturated sites") carichi positivamente sulla superficie del supporto e agenti da acidi deboli di Lewis (misurati tramite adsorbimento con nbutilammina)^[106]. Generalmente si è notata una minore densità di questi siti acidi all'aumentare dell'elettropositività degli atomi metallici. La maggiore produzione oraria di H₂ per unità di superficie attiva è stata registrata con ZrO₂ e MgO (143 µmol/ m² hr e 127 µmol/ m² hr rispettivamente) aventi maggiore quantità di siti basici; i valori di dispersione della fase metallica sono risultati decisamente inferiori con ZrO₂ e MgO rispetto all'Al₂O₃ (33%, 29%, 55% rispettivamente). La produzione di H₂ per massa di catalizzatore è risultata comunque superiore con ZrO₂ rispetto all'Al₂O₃. La selettività è simile tra i catalizzatori, eccezion fatta per il MgO caratterizzato da migliori performance (GD_{H2}=94%; APR-S_{H2}=120%; S_{alcani}= 8%); la migliore selettività è ricondotta ad una differente distribuzione di siti basici caratterizzata dalla presenza di maggiori siti basici forti, non registrati con gli altri supporti.

L'attività registrata da Wen e colleghi con Pt su diversi supporti ha presentato l'ordine Al_2O_3 > MgO> SiO₂> HUSY> carboni attivi (CA)> SAPO-11^[107]. Le zeoliti HUSY e SAPO-11 sono state testate in qualità di supporti dalle caratteristiche acide (media acidità per HUSY e acidità debole per SAPO-11), oltre ai maggiormente neutri Al_2O_3 , SiO₂ e CA e al basico MgO. Anche la selettività è stata influenzata dalla natura del supporto, avendo registrato migliori GD_{H2} con

il basico MgO e peggiori valori con il più acido HUSY ed il neutro Al_2O_3 . In particolare, l'elevata quantità di alcani prodotti con l' Al_2O_3 sarebbe dovuta alla generazione di siti acidi conseguenti a fenomeni di spillover di H_2 sul Pt. Su tutti i catalizzatori sono stati riscontrati fenomeni di sinterizzazione e deposizione di materiale carbonioso, anche se solo con MgO e SAPO-11 la disattivazione è stata particolarmente pronunciata. Per il MgO la drastica perdita di attività sarebbe dovuta al forte adsorbimento di CO_2 sul supporto e al leaching del supporto stesso. Le zeoliti sono invece fortemente instabili nelle condizioni operative e tendono a collassare: mentre HUSY non diminuisce la propria attività, SAPO-11 viene disattivato in seguito ad un cambiamento di fase.



Figura 2.22 tratta da [42]: a) Produzione di H₂ dopo differenti tempi di reazione in continuo con Pt su differenti supporti. Condizioni operative: 225°C, 28 bar, 5wt% glicerolo. Blocco del reattore a letto fisso dopo 25 hr con MgO. b) Conversione del CO in seguito a reazione di WGS con Pt su differenti supporti. Condizioni operative: 225°C, 1 bar, miscela gassosa CO/N₂ (5,2%CO) a 4,2 mL/min e 0,012 mL/min di H₂O previa vaporizzazione.

Successivamente vengono riportati i principali supporti utilizzati e studiati, sottolineandone pregi e difetti.

2.3.1 Allumina

L'allumina rappresenta il supporto maggiormente studiato e utilizzato per la reazione di APR. La fase di transizione γ -Al₂O₃ possiede una elevata area superficiale (>100 m²/g) e porosità, oltre ad una buona capacità di fissazione della fase metallica e un certo grado di acidità superficiale. L'acidità deriva dalla simultanea presenza di ioni Al a coordinazione insatura (acidi di Lewis) e ossidrili a ponte (acidi di Brønsted)^[61]. Con l'Al₂O₃ si ottengono buone performance di reazione ma nelle condizioni idrotermali tipiche dell'APR essa non risulta stabile in quanto tendente a cambiare di fase per formare la termodinamicamente favorita boehmite (AlO(OH)). Il cambiamento di fase viene ridotto in presenza delle particelle metalliche supportate^[108] ed in presenza di substrati organici nell'alimentazione, rimanendo però comunque molto pronunciato^[54,109]. La trasformazione a boehmite prevede la graduale perdita di area superficiale e porosità, oltre alla sinterizzazione delle particelle metalliche e al

blocco dei siti attivi conseguentemente alla deposizione di layer di boehmite su di essi^[54]. La riprecipitazione della boehmite sulle particelle metalliche è stata attribuita all'azione dell'acido acetico, formato durante la reazione di APR, che, tramite idrolisi, porta alla dissoluzione dell'Al₂O₃ nella fase acquosa; essendo questa poco solubile tende a precipitare nella forma della più stabile AlO(OH)^[23]. Le modifiche strutturali peggiorano notevolmente le performance di tali catalizzatori nel tempo e costituiscono quindi un limite per una loro effettiva implementazione industriale.

Per non rinunciare alle buone performance offerte dai catalizzatori supportati sull'Al₂O₃, si sono studiati alcuni espedienti per migliorarne la stabilità nelle condizioni idrotermali. Tra questi, è stato testato un rivestimento idrofobico con acidi fosfonici capaci di formare legami forti con supporti ossidi^[109]. L'addizione dei gruppi fosfonici ha portato ad una riduzione iniziale del 20-35% della superficie specifica del catalizzatore, in misura maggiore all'aumentare della lunghezza della catena alchilica; successivamente alla riduzione iniziale l'area metallica è rimasta tuttavia stabile nel tempo, a differenza del campione non rivestito (Figura 2.23a). La maggiore stabilità è stata raggiunta grazie alla diminuzione della frazione di allumina trasformata in boehmite, proporzionalmente alla densità e alla coordinazione delle teste PO_x sulla superficie dell'ossido. Le catene alchiliche più lunghe (C₁₈) hanno limitato maggiormente il passaggio di fase (Figura 2.23b) e, nonostante il loro elevato ingombro sterico, hanno ridotto al minimo il blocco dei siti attivi. In seguito a test di idrogenazione dell'1-esene si è infatti osservata nei primi istanti una velocità di reazione comparabile tra Pt/Al₂O₃-(rivestito) e Pt/Al₂O₃-(non rivestito), rendendo evidente come la presenza delle catene non ostacoli l'attività del catalizzatore. Inoltre, dopo 20 hr di trattamento idrotermale (200°C in H₂O) i risultati dell'idrogenazione riportano un notevole incremento con il campione rivestito rispetto a quello non rivestito, conseguentemente all'incremento di stabilità.



Figura 2.23 tratta da [42]: a) Superficie specifica e b) frazione di boehmite nel tempo per differenti supporti in H₂O a 200°C. Al₂O₃ non rivestita (Al₂O₃), Al₂O₃ rivestita con acidi fosfonici con catena metile (C₁PA), n-butile (C₄PA), n-decile (C₁₀PA) e n-ottildecile (C₁₈PA).

Per incrementare la stabilità del Pt/Al₂O₃ si è anche testata la sililazione seguita da calcinazione e riduzione^[110]. La sililazione permette la deposizione del silicio sugli atomi di Al superficiali scoordinati (acidi di Lewis), che fungono da siti di idratazione iniziatori della trasformazione a boehmite. La deposizione dei gruppi silicei ha portato ad una parziale copertura dei siti di Pt e

tale trattamento è risultato preferibile sul già depositato Pt/Al₂O₃ piuttosto che sull'Al₂O₃, a causa della difficoltà nella successiva fase di deposizione della fase metallica. L'acidità del campione decresce a causa della trasformazione di molti siti acidi di Lewis in pochi siti acidi di Brønsted (generati dal legame Si-O-Al); a causa delle modifiche nell'acidità e del parziale blocco dei siti di Pt, la produzione di H₂ decresce all'aumentare della quantità di Si depositata. Inoltre, si è notato un incremento nella selettività verso idrossiacetone e glicole propilenico, prodotti della disidratazione riconducibili alla maggiore acidità di Brønsted. Nonostante si riesca inizialmente a ridurre la frazione di Al₂O₃ convertita in AlO(OH), dopo successivi cicli di reazione il passaggio di fase avviene comunque a causa della rottura del legame Si-O conseguente all'attacco nucleofilo dell'acqua. Nel tempo la produzione di H₂ tende quindi a decrescere (Figura 2.24a), dimostrando la scarsa efficacia di tale trattamento in un miglioramento duraturo della stabilità.

Conducendo test catalitici con Pt su supporti in Al₂O₃, SiO₂ e silice-allumina amorfa (ASA), Ciftci e colleghi hanno potuto riscontrare la formazione di boehmite in tutti i campioni contenenti Al^[111]. Anche con le ASA aventi una minore frazione di Al si sono potuti individuare dei piccoli domini di Al₂O₃ che, nonostante la forte interazione con la struttura silicica, sono andati parzialmente incontro al cambiamento di fase con l'avanzare della reazione. Col passare del tempo le selettività verso i componenti liquidi e gassosi sono variate, prevedendo un maggiore incremento dei prodotti generati dal percorso di disidratazione (2,5 volte), piuttosto che dal ricercato percorso di deidrogenazione (1,5 volte). Nonostante la trasformazione dell'Al₂O₃ in AlO(OH) preveda la sinterizzazione delle particelle metalliche, la variazione di dimensione del Pt sono risultate minime (anche sui campioni a maggior quantitativo di Al) perciò il cambiamento di selettività è stato ricondotto ad una azione diretta della AlO(OH). Il Pt supportato su Al₂O₃/AlO(OH) ha quindi mostrato una peggiore selettività, contemporaneamente però ad una maggiore attività.

La disattivazione solitamente registrata in seguito alla trasformazione dell'Al₂O₃ in AlO(OH) è probabile non sia dovuta alla presenza della AlO(OH), ma sia invece riconducibile al cambiamento di fase che porta ad un riassestamento della struttura e quindi a sinterizzazione e occlusione dei pori. Di conseguenza, è ipotizzabile che le buone performance ottenute da Ciftci^[111] nonostante il cambiamento di fase siano state possibili a causa di ridotti fenomeni di sinterizzazione e occlusione, per cui la compresenza di Al₂O₃ e AlO(OH) in sé ha mostrato una discreta attività.

Per approfondire il comportamento della AlO(OH) e isolarlo dai fenomeni di disattivazione normalmente attribuiti al passaggio di fase dall'Al2O3, è stato approfondito lo studio di catalizzatori Pt/AlO(OH) direttamente sintetizzati per l'APR^[54]. Il Pt/AlO(OH) ha mostrato una bassa area specifica (36 m²/g) e una maggiore dimensione del Pt rispetto al Pt/Al₂O₃ (5,7 nm e 2,4 nm rispettivamente), senza mostrare però fenomeni di disattivazione. L'Al₂O₃ invece ha presentato una consistente sinterizzazione che ha incrementato dopo 5 hr la dimensione del Pt a 6,3 nm e ha ridotto l'attività del 20% rispetto a quella iniziale. La conversione iniziale del glicole etilenico è risultata inferiore sulla AlO(OH) rispetto all'Al₂O₃ (45% e 70%), rimanendo tuttavia costante nel tempo a differenza della seconda (Figura 2.24b). Il TOF_{H2} iniziale è risultato superiore sulla AlO(OH) rispetto all'Al₂O₃ (5 s⁻¹ e 1 s⁻¹), esprimendo quindi un interessante attività della boehmite verso la produzione di H₂, ulteriormente accentuata nel tempo dall'assenza di disattivazione; l'Al₂O₃ presenta tuttavia maggiore area superficiale inziale e dispersione che rendono la sua produzione oraria di H₂ probabilmente superiore (non riportata nello studio). La AlO(OH) ha mostrato inoltre una minore selettività verso gli alcani e minore produzione di CO. Tali modifiche sono attribuite ad una maggiore concentrazione di OH (osservati tramite ATR-IR), fondamentali per l'APR, e la maggiore facilità di ossidazione degli atomi di Pt, i quali potrebbero portare ad un incremento nella produzione di H_2 . La AlO(OH) potrebbe quindi essere efficacemente utilizzata come supporto per la reazione di APR se direttamente sintetizzata come tale; qualora venisse invece a formarsi in seguito alla conversione di catalizzatori supportati su γ -Al₂O₃, si assisterebbe ad un drastico decremento delle performance a causa della occlusione dei pori e del ricoprimento dei siti attivi causati dal cambiamento di fase.

Nonostante l'opinione condivisa secondo la quale la AlO(OH) presenta una maggiore acidità rispetto all'Al₂O₃^[111], in uno studio successivo l'acidità della AlO(OH) è risultata comparabile a quella dell'Al₂O₃ e costituita da siti acidi di Lewis piuttosto che di Brønsted^[112]. Durante l'APR dell'idrossiacetone nessun prodotto della condensazione è stato individuato, a differenza del Pt/ZrO₂ contemporaneamente testato, probabilmente a causa della sua bassa acidità. Le reazioni di condensazione possono essere precorritrici di deposizioni carboniose e, avendo registrato simile acidità, la loro assenza può essere estesa all'Al₂O₃. Inoltre, tramite ATR-IR, non si è notato CO sulla superficie della AlO(OH). Diversamente da quanto avviene solitamente, ciò suggerisce il non coinvolgimento del CO nel *rate determining step* dell'APR con la AlO(OH).



Figura 2.24 tratta da [110] e [54]: a) [110] Produzione di H₂ nel tempo per 1% Pt su differenti supporti: Al₂O₃ e Al₂O₃ con tempo di sililazione di 4 hr (Al₂O₃-4), 8 hr (Al₂O₃-8)e 12 hr (Al₂O₃-12). Il carico di Si aumenta all'aumentare del tempo di sililazione. b) [54] Conversione di 5w% di glicole etilenico con Pt/AlO(OH) e Pt/Al₂O₃.

2.3.2 Ossido di magnesio

Il MgO si presenta come un supporto mesoporoso avente ampia distribuzione dei pori, ridotta area superficiale ed elevato comportamento elettrondonatore^[42]. L'elevata densità di siti basici, che conferisce al MgO la maggiore basicità rispetto a molti altri supporti, influenza fortemente la sua attività e selettività, le quali arrivano a registrare le migliori performance di reazione^[42,106,107]. Tale basicità inoltre riduce la deposizione di coke e la conseguente disattivazione^[113]. Le ottime prestazioni offerte dai supporti in MgO risultano tali però solamente nei primi istanti di reazione a causa di un repentino crollo delle performance dovuto alla bassa stabilità dei supporti basici in condizioni idrotermali (Figura 2.22a)^[107]. La disattivazione registrata è stata attribuita alla perdita di MgO dal supporto^[107], che in alcuni casi è stata attribuita alla formazione di carbonati (MgCO₃) e idrati di magnesio che hanno portato alla polverizzazione del catalizzatore; la polverizzazione ha incrementato le perdite di pressione e blocco del reattore dopo sole 25 hr di reazione^[42].

Per incrementare la stabilità idrotermale sono stati svolti alcuni tentativi, tra i quali la modifica della morfologia delle particelle di MgO e l'aggiunta di ulteriori metalli nel reticolo cristallino. Nel primo caso rientra il lavoro di Larimi e colleghi che, tramite la sintesi di particelle aventi *sheet-shape*, ha registrato un'incrementata stabilità che ha permesso una produzione costante di H₂ durante tutto lo svolgimento del test (100hr) (Figura 2.25a)^[45]. L'introduzione di altri metalli nella struttura periclasica del MgO ha invece ricevuto maggiore interesse anche a causa della possibilità di modulare la basicità e le proprietà del supporto, tramite regolazione dei rapporti relativi tra gli elementi^[114]. In generale, l'utilizzo di ossidi misti permette di ottenere migliori performance grazie alla maggiore stabilità idrotermale e capacità di stoccaggio dell'ossigeno, utile nei processi ossidativi^[98].

Tra gli elementi aggiunti al MgO rientra l'Al, in quanto ben noto per incrementarne la stabilità. Inoltre il MgO è spesso utilizzato come promotore in grado di diminuire la tendenza alla sinterizzazione di catalizzatori Ni/Al₂O₃; si è quindi cercato di favorire tale sinergia ottimizzando il rapporto Al/Mg su Ni/Al₂O₃-MgO sintetizzato per co-precipitazione^[115]. I supporti misti hanno registrato maggiore attività e selettività rispetto agli ossidi puri, confermando la sinergia tra Al e Mg. Il supporto a maggior quantitativo di Al (rapporto massico Al:Mg=2:1) ha presentato maggiore conversione del glicerolo (X_{glicerolo}=92%) e selettività (GD_{H2}=76%) grazie alla maggiore porzione di Ni⁰ superficiale dovuta alla sua maggiore riducibilità. I supporti contenenti maggiore Mg hanno invece presentato minori prestazioni nonostante la minore dimensione delle particelle di Ni. Nessun campione ha mostrato formazione di depositi carboniosi ma è stata registrata una parziale ossidazione del Ni. Ciò nonostante, la produzione di H_2 è risultata costante durante tutto il breve tempo di reazione testato (25hr) (Figura 2.25b-c). Anche il campione contenente MgO puro non ha registrato fenomeni di forte instabilità sulle 25 hr testate, di conseguenza l'effettivo incremento di stabilità in seguito all'utilizzo di un supporto misto Al₂O₃-MgO dovrebbe essere confermato tramite test su tempi più lunghi.

Un metodo efficace per l'ottenimento di supporti aventi un rapporto Mg:Al ben definito è rappresentato dalla sintesi tramite precursori idrotalcitici^[114]. I composti sintetici a struttura idrotalcitica possiedono la formula generale $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_{2}]_{x}+(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_{2}O$ (dove M è un catione divalente o trivalente e A^{n-} è un interlayer anionico)^[113]; tale struttura è strettamente correlata all'idrotalcite minerale $Mg_{6}Al_{2}(OH)_{16}CO_{3}\cdot 4H_{2}O^{[116]}$. Il trattamento termico di calcinazione permette la decomposizione termica della struttura con perdita di acqua, rimozione degli anioni dall'interlayer e degli idrossidi^[113]. Si formano quindi degli ossidi misti con elevata area superficiale, piccole dimensioni dei cristalliti, buone proprietà basiche e stabilità termica che li rendono ottimali come supporti^[113,117].

Supporti costituiti da ossidi misti Mg/Al sono stati sintetizzati tramite precursori idrotalcitici per testare catalizzatori Pt/Mg(Al)O formati per successiva impregnazione del Pt ai precursori calcinati^[117]. I supporti ossidi misti formati in seguito alla calcinazione delle idrotalciti hanno presentato migliore selettività rispetto all'Al₂O₃ e all'idrotalcite non calcinata, sia dopo 30 min che dopo 300 min. Nessuna informazione è stata fornita riguardo l'attività. Il trattamento termico di calcinazione e la conseguente formazione di un supporto ossido fortemente disperso hanno mostrato i propri benefici, anche grazie alla parziale riconversione dell'ossido misto nella struttura idrotalcitica iniziale (osservata tramite XRD). Questo fenomeno di riconversione del Mg(Al)O in una struttura idrotalcitica a minore grado di cristallinità prende il nome di "effetto memoria" e porta ad un incremento dell'area e della basicità superficiali, anche rispetto all'idrotalcite non calcinata, grazie ad una maggiore accessibilità dei gruppi OH (basicità di Brønsted). Tale riconversione strutturale possiede un effetto benefico poiché, oltre ad incrementare la basicità del supporto, permette di inglobare parte della CO₂ formata durante la reazione all'interno della struttura idrotalcitica; l'equilibrio di WGS viene quindi spostato

favorendo la produzione di correnti gassose prive di CO. L'incidenza dell'effetto memoria dipende strettamente dalla temperatura di calcinazione: ad una maggiore temperatura corrisponde infatti la conversione dell'idrotalcite a MgO e MgAl₂O₄, che limitano la successiva riconversione. Test a diverse temperature di calcinazione hanno mostrato la migliore selettività a temperature minori, confermando il ruolo della riconversione nelle buone performance di questi ossidi misti. Anche il rapporto Al/Mg di sintesi ha influenzato le performance finali con una migliore selettività all'aumentare del quantitativo di Mg. Successivi test con fasi attive bimetalliche (Pt-Cu) hanno mostrato ulteriore miglioramento della selettività. Le buone selettività ottenute non sono state però accompagnate dalla descrizione di cambiamenti nell'attività, limitando la possibilità di un più esaustivo confronto.

Ulteriori test con supporti ossidi Mg/Al da idrotalciti, tramite addizione dei metalli attivi direttamente nella struttura idrotalcitica, hanno restituito buoni risultati^[94] (precedentemente descritti nel Capitolo 2.2.2.3). Recentemente sono state confermate le migliori performance in seguito all'addizione del Mg insieme a Ni e Al nei precursori idrotalcitici, rispetto all'aggiunta di Cu, Zn, Sn, e Mn^[113]. La formazione di MgO ha permesso un'elevata dispersione degli ossidi di Ni e Al dopo calcinazione e la forte interazione tra Ni e Mg(Al)O ha portato ad una maggiore elettronegatività del Ni che ha ridotto la sua capacità disidratante e ha permesso un miglioramento della selettività. Inoltre, rispetto agli altri elementi metallici testati, le maggiori performance con il campione contenente Mg sono state ottenute tramite la sola calcinazione (no riduzione).





Figura 2.25 tratta da [45] e [115]: a) [45] Produzione di H₂ dopo differenti tempi di reazione in continuo con diversi catalizzatori su supporto in MgO. Condizioni operative: 250°C, 50 bar, 10wt% glicerolo. b) [115] Selettività H₂ (GD_{H2}) e c) [115] resa ad H₂ dopo differenti tempi di reazione in continuo. Catalizzatori al 5% Ni su supporti Al₂O₃-MgO a diversi rapporti massici: solo Al₂O₃ (triangoli vuoti), solo MgO (quadrati vuoti), Al₂O₃:MgO=1:2 (cerchi pieni), Al₂O₃:MgO=1:1 (cerchi vuoti), Al₂O₃:MgO=2:1 (quadrati pieni). Condizioni operative: 250°C, 50 bar, 10wt% glicerolo.

2.3.3 Carbonio

I supporti a base di carbonio presentano interessanti proprietà, tra le quali risaltano un elevata area superficiale, elevato volume dei pori e considerevole stabilità termica e chimica, anche nelle condizioni idrotermali^[73]. Il C possiede inoltre una bassa attività intrinseca che ne rende ideale l'utilizzo in operazioni di screening e di confronto tra fasi attive differenti^[114]. I supporti carboniosi possono presentarsi in diverse forme: carboni attivi^[32,48,49,57,107,118,119], carbon black^[58], nanotubi^[35,55,70,119] e struttura mesoporose^[51,120].

Il confronto tra i più spesso utilizzati carboni attivi (CA) e nanotubi (MWNT) è stato svolto utilizzando diverse fasi attive e diverse alimentazioni (glucosio e idrolizzato da biomassa)^[119]. I CA hanno presentato maggiore area superficiale e una dispersione più densa ed omogenea rispetto ai MWNT, anche a causa della differenza nei gruppi funzionali superficiali fondamentali per la dispersione. Ciò nonostante, la scelta del supporto ottimale dipende dalla fase attiva supportata e dalla natura dell'alimentazione, con una maggiore dipendenza da quest'ultima. Si è infatti riscontrato un generale miglior comportamento dei CA con il glucosio e dei MWNT con l'idrolizzato.

Nonostante le buone proprietà dei carboni attivi la presenza di un'ampia distribuzione dei pori, di una struttura irregolare e di un'elevata microporosità può limitare le performance catalitiche. In particolare, possono presentarsi fenomeni di resistenza al trasporto diffusivo nella fase liquida che peggiorano la cinetica complessiva. Per ovviare a tali limitazioni, Kim e colleghi hanno quindi tentato di sintetizzare supporti carboniosi a struttura mesoporosa ordinata^[120]. Utilizzando silice mesoporosa (SBA-15) come templante, si è riusciti ad ottenere un supporto carbonioso avente la stessa struttura esagonale 2-D composta da *nanorods* (CMK-3), tipica di tale templante (Figura 2.26). La presenza di pori ordinati e di mesopori aperti ed interconnessi permette una migliore accessibilità dei reagenti in fase liquida ed una maggiore fuoriuscita dei

prodotti gassosi. Ciò si tramuta in migliore conversione del glicerolo (76%), resa ad H₂ (57%) e selettività ad H₂ (S_{H2} =75%) con il Pt/CMK-3 rispetto a Pt/CA, Pt/Al₂O₃ e Pt/AlO(OH). La struttura mesoporosa, mantenuta durante le condizioni operative, permette una maggiore dispersione iniziale del Pt ed una minore sinterizzazione grazie alla maggiore stabilità idrotermale.



Figura 2.26 tratta da [120] con modifiche: Step sintesi CMK-3: utilizzo silice amorfa SBA-15 come templante e successivo caricamento Pt.

In un lavoro successivo Kim e colleghi hanno esplorato l'utilizzo di supporti aventi strutture mesoporose ordinate differenti^[73]. Sono quindi stati sintetizzati: CMK-3 (struttura 2-D esagonale *rod-type*), CMK-5 (struttura 2-D esagonale cava), CMK-8 (struttura 3-D cubica *rod-type*), e CMK-9 (struttura 3-D cubica cava) (Figura 2.27a-b-c-d). I campioni con struttura *rod-type* possiedono una distribuzione dei pori uniforme rispetto alla distribuzione bimodale dei campioni cavi, dovuti alla presenza di pori interni e intra pori tra le strutture carboniose. L'area superficiale è risultata superiore di 1,5-1,6 volte con i catalizzatori cavi ma la dispersione metallica (Pt) è risultata maggiormente influenzata dalla struttura 2 o 3-D piuttosto che dall'area superficiale. Le performance sono quindi risultate maggiormente dipendenti dagli effetti strutturali (3-D preferito al 2-D) piuttosto che dalla configurazione del frame-work (configurazione cava preferita alla *rod-type*). Il migliore supporto è stato individuato nel CMK-9 (Figura 2.27e), il quale ha offerto buone prestazioni anche in successivi studi^[14,20].

Modifiche nei supporti carboniosi mesoporosi tramite dopaggio con azoto sono state studiate per ridurre la disattivazione per sinterizzazione del $Ru^{[51]}$. L'attività del catalizzatore è risultata incrementata in seguito al dopaggio e ciò è stato ricondotto a due conseguenze attribuite al N: l'incremento di basicità e l'ancoraggio della fase attiva. L'incremento di basicità favorisce l'attivazione dell'acqua con positive conseguenze su attività e selettività; la maggiore interazione N-metallo permette invece di incrementare la dispersione e diminuire le dimensioni delle particelle metalliche riducendo la sinterizzazione nelle condizioni idrotermali. Aumenta di conseguenza la quota parte di Ru^0 che è cataliticamente attiva per il reforming e quindi la prestazione del catalizzatore.



Figura 2.27 tratta da [73]: Immagini TEM delle strutture carboniose mesoporose: a) CMK-3 (struttura 2-D esagonale *rod-type*), b) CMK-5 (struttura 2-D esagonale cava), c) CMK-8 (struttura 3-D cubica *rod-type*), d) CMK-9 (struttura 3-D cubica cava). e) CtoG, resa ad H₂ (Y_{H2}) e resa ad alcani (S alcani) con 7wt% Pt sui precedenti supporti. Condizioni di reazione: 250°C, 45 bar, 10wt% EG.

2.3.4 Ossidi di cerio e zirconio

2.3.4.1 CeO₂

La CeO₂ utilizzata come supporto presenta delle caratteristiche interessanti a causa delle sue peculiari proprietà acido-base e redox. Tra queste caratteristiche si possono annoverare una buona resistenza termica e dispersione della fase attiva, una maggiore facilità di riduzione del metallo, una riduzione della deposizione di coke, un'incrementata attività verso la WGS e una minore tendenza alla metanazione riconducibili all'ottima capacità di stoccaggio dell'ossigeno (possibile grazie ad un facilitato interscambio nello stato di ossidazione (Ce³⁺ e Ce⁴⁺)^[10]. D'altra parte, la CeO₂ pura possiede una struttura non porosa che limita fortemente l'area superficiale e quindi la capacità di disperdere efficacemente la fase metallica^[43]. Anche la stabilità idrotermale in presenza della sola CeO₂ risulta limitata e, di conseguenza, è solitamente utilizzata come dopante di altri supporti ossidi^[10].

Il dopaggio con la CeO₂ di supporti in Al₂O₃ è stato testato a diverse concentrazioni massiche di Ce^[10]. Da XRD non è stata registrata la presenza di un ossido misto Ce-Al con le temperature di calcinazione e riduzione utilizzate. Le migliori performance (X_{glicerolo}=95%; CtoG=85%; APR-Y_{H2}=80%) sono state registrate con un basso quantitativo di Ce (3%), poiché con quantitativi maggiori è stato riscontrato un decremento nella area superficiale e nella dispersione del metallo (Pt), oltre ad una sua maggiore tendenza all'ossidazione. L'aggiunta del Ce ha favorito la riducibilità metallica e la WGS rispetto al Pt/Al₂O₃. La stabilità nelle condizioni operative è stata confermata da una produzione di H₂ stabile per almeno 5 giorni.

Anche Luo e colleghi hanno confermato le migliori performance aggiungendo basse concentrazioni di Ce all'Al₂O₃; a maggiori quantitativi di Ce si è assistito invece alla formazione di CeO₂ sul supporto con occupazione dei siti attivi e peggioramento delle proprietà tessiturali^[103]. L'aggiunta del Ce ha inoltre ridotto la disattivazione di campioni Ni-Co/Al₂O₃, grazie alla riduzione del fenomeno di sinterizzazione e dei depositi carboniosi, e ha diminuito la selettività verso gli alcani.



Figura 2.28 tratta da [10]: CtoG, rese ad H₂ e CH₄ e selettività ad H₂ (espressa come GD_{H2}) con x Pt/ y CeAl. x percentuale massica di Pt, y percentuale massica di Ce nel supporto in Al₂O₃. Condizioni operative: 240°C; 40 bar.

2.3.4.2 CeO₂-ZrO₂

Come riportato a pagina 55, l'utilizzo della ZrO₂ come supporto ha permesso di ottenere ottime performance (conversione e produzione di H2 con il Pt/ZrO2 maggiore del doppio dei valori registrati con il Pt/CeO₂)^[106]. Partendo da ciò, si è cercato di modificare le proprietà redox e la basicità di catalizzatori Ni/X-ZrO₂ tramite addizione di ittrio e calcio (X) alla ZrO₂; la ZrO₂ stabilizzata è stata sintetizzata per sintesi idrotermale e successivamente il Ni è stato aggiunto per impregnazione incipiente^[121]. I due elementi dopanti hanno portato ad un incremento della basicità complessiva con la differenza che, mentre il Ca ha incrementato la frazione di siti debolmente basici, l'Y ha aumentato la frazione di siti basici medio-forti. I campioni contenenti Ca hanno presentato maggiore conversione del glicerolo, anche grazie ad una maggiore area metallica, suggerendo l'importanza dei siti basici deboli nel favorire l'attività. Infatti, mentre i siti deboli permettono una più facile conversione del CO in CO₂, tramite WGS, i siti basici forti possono avere una influenza negativa sulla capacità di desorbimento della CO₂. Oltre alla stabilizzazione della ZrO₂ con Y e Ca, essi hanno studiato gli effetti derivanti dall'aggiunta del Ce, tramite impregnazione incipiente, sulla ZrO₂ prima del Ni. Il Ce così aggiunto si è probabilmente depositato, nella forma di laver, sulla superficie del Ca-ZrO₂. Di conseguenza, si è sostituta la debole basicità del Ca-ZrO2 con quella intermedia della CeO₂ e la conversione del metanolo ne ha risentito. La migliore riducibilità del campione in seguito all'aggiunta del Ce, conseguenza delle migliori proprietà redox, non è riuscita a compensare l'effetto negativo derivante dalla maggiore basicità superficiale.

Solitamente in catalisi eterogenea Ce e Zr vengono utilizzati nella forma di ossidi misti CeO₂-ZrO₂, essendo noti per possedere elevata area superficiale, elevata stabilità termica, buona dispersione metallica, grande mobilità e capacità di stoccaggio dell'O. Le vacanze superficiali attribuite alla presenza della fase mista Ce-Zr svolgono un ruolo fondamentale nella definizione delle proprietà del supporto e tale relazione è stata approfondita studiando gli effetti prodotti dalla variazione del rapporto molare Ce/(Ce+Zr)^[72]. Le migliori prestazioni sono state individuate con un rapporto intermedio (0,4)(Figura 2.29a) conseguentemente alla massima
produzione di siti difettivi di O superficiali, che ha permesso di ottenere una forte interazione con il Pt e quindi una migliore dispersione e stabilità, rispetto anche a CeO_2 e ZrO_2 puri.

Gli effetti derivanti dall'utilizzo dell' α -Al₂O₃ modificata con CeO₂ e ZrO₂ (4%CeO₂-1%ZrO₂- α Al₂O₃) come supporto per il Pt, sono stati indagati tramite confronto con SiO₂ e α -Al₂O₃^[65]. L'aggiunta di CeO₂ e ZrO₂ porta ad una leggera diminuzione dell'acidità superficiale (misurata per decomposizione dell'isopropanolo), ad un lieve incremento nella dispersione della fase metallica, conseguenza di una migliore interazione supporto-metallo, e ad una modifica delle proprietà redox, espressa da una riducibilità a minori temperature. Selettività ed attività sono risultate superiori con il CeO₂-ZrO₂- α Al₂O₃ grazie alla migliore capacità di attivazione dell'acqua conseguente alla presenza dell'ossido misto Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ nella struttura dell' α -Al₂O₃. Per Ce e Zr, infatti, la reazione di WGS è stata descritta secondo il meccanismo via formiato che prevede come *rate determining step* la decomposizione del formiato stesso. L'interazione tra Ce³⁺ e Zr⁴⁺ con Pt⁰ dovrebbe favorire tale decomposizione e quindi incrementare la WGS e l'attività complessiva di reforming^[52].

Si sono anche studiati gli effetti derivanti dalla variazione del rapporto Ce/Zr nella sintesi di soluzioni solide ternarie $Pt_{0.05}Ce_xZr_{0.95-x}O_2$ (x = 0; 0,29; 0,475; 0,66 e 0.95)^[66]. I campioni $Pt_{0.05}Ce_xZr_{0.95-x}O_2$ hanno presentato maggiore presenza di difetti superficiali di O, grazie alle distorsioni indotte nel reticolo cristallino, e una maggiore resistenza alla deposizione di gruppi carbonati sulla superficie rispetto a $Pt_{0.05}Ce_{0.95}O_2$ e $Pt_{0.05}Zr_{0.95}O_2$. Le migliori performance di reazione sono statE registrate con pari quantità massica di Ce e Zr (x=0,45), quale conseguenza della maggiore dispersione e area metallica attiva. La variazione nelle dimensioni nelle particelle di Pt ha portato infatti a grandi variazioni nei risultati sperimentali (Figura 2.29b). Inoltre, il Zr sottrae elettroni al Pt riducendo la forza del legame Pt-CO e favorendo quindi la WGS. Durante la reazione non si è assistito ad una ri-ossidazione del Pt e l'utilizzo di una soluzione ternaria PtCeZrO₂ (confermata da TEM e XRD) ha permesso di stabilizzare il Pt e ridurne la sinterizzazione. Il campione $Pt_{0.05}Ce_{0.45}Zr_{045}O_2$ ha permesso quindi una produzione stabile per almeno 50 hr.

Supporti ossido misti CeO₂-ZrO₂-SiO₂ (5%CeO₂-ZrO₂-x%SiO₂), a diverse concentrazioni di SiO₂ (x), sono stati testati e confrontati con ZrO₂ mesoporoso e nanofibre di allumina (Alnf)^[98]. La SiO₂ non forma alcun composto con CeO₂ e ZrO₂ ma piuttosto si inserisce nella struttura ossida mista CeZrO₂, influenzandone fortemente la morfologia. La SiO₂ infatti, all'aumentare della propria concentrazione, forma un layer amorfo sopra al CeZrO₂ che riduce la riducibilità del Ce e stabilizza i cristalliti di NiO, aumentandone la temperatura di riduzione richiesta. La maggiore temperatura di riduzione utilizzata ha probabilmente causato un ingrandimento delle particelle metalliche supportate (non confermata da osservazioni dirette) che si è tradotto in un decremento delle performance all'aumentare del quantitativo di Si. La selettività ha registrato l'ordine ZrO₂ ~ CZ3S > CZ3S > Alnf mentre l'attività Alnf > ZrO₂ > CZ3S > CZ7S.

Altro elemento utilizzabile in combinazione con il cerio è il lantanio. La La_2O_3 ha presentato maggiori performance rispetto alla CeO₂ grazie ad una maggiore area superficiale e porosità, oltre ad una riduzione nella deposizione di residui carboniosi. La La_2O_3 è infatti fortemente igroscopica e tende a reagire con CO₂ per cambiare fase (La(OH)₃ e La₂O₃CO₃). Il La₂O₃CO₃ formato tende a reagire con i residui carboniosi generando CO che a sua volta prende parte alla WGS, incrementando la resa del processo^[100]. In aggiunta all'Al₂O₃, la La₂O₃ ha permesso inoltre un incremento nella dispersione della fase metallica (Ni) e nella relativa area superficiale portando ad un miglioramento delle performance^[122].

Conoscendo le migliori prestazioni offerte normalmente da ossidi di natura mista, sono stati testati diversi supporti contenenti Ce, Zr e La (ZrO₂, CeO₂-ZrO₂, CeO₂-La₂O₃-ZrO₂, La₂O₃-ZrO₂ e CeO₂) per catalizzatori al 10% Ni^[43]. Gli ossidi puri hanno presentato peggiore attività

(X_{metanolo} e APR-Y_{H2}) rispetto a un qualsiasi ossido misto. Le peggiori proprietà sono risultate evidenti con la CeO₂, in quanto caratterizzata da una struttura non porosa, da una bassa dispersione e dalla deposizione di gruppi carbonati; la ZrO₂ invece ha ottenuto buona area superficiale, dispersione e basicità che però sono risultati inferiori rispetto agli ossidi misti. Il dopaggio del ZrO₂ con Ce e La ha permesso l'ottenimento di una fase ossida mista avente maggiore area superficiale e minore dimensione dei cristalliti, oltre ad una incrementata basicità complessiva (Figura 2.29c); con una maggiore basicità è stata dimostrata la maggiore propensione alla WGS (misurata come CO₂/CO) (Figura 2.29d). La maggiore area superficiale e la maggiore basicità sono state ottenute dal CeO₂-La₂O₃-ZrO₂ che però non ha registrato le maggiori performance, probabilmente a causa di una minore dispersione del Ni⁰. Le migliori performance sono state registrate dal Ce-Zr, il quale ha ottenuto simile dispersione, basicità, attività e selettività del La-Zr. Gli ossidi misti hanno quindi ottenuto migliore attività, selettività e anche stabilità, non avendo mostrato fenomeni di disattivazione di ri-ossidazione o leaching, solitamente presenti con i catalizzatori al Ni, ma solo una parziale sinterizzazione.



Figura 2.29 tratta da [72], [66] e [43]: a) [72] Conversione a gas e area metallica attiva con Pt/CeO₂-ZrO₂ al variare del rapporto molare Ce/(Ce+Zr). b)[66] CtoG, resa ad H₂, selettività ad H₂ (espressa come GD_{H2}) e a CH₄ al variare della dimensione delle particelle di Pt con Pt_{0.05}Ce_xZr_{0.95-x}O₂. Dimensione particelle: 13.9 nm (x=0,95), 7.6 nm (x=0,66), 2.9 nm (x=0,475), 3,2 nm (x=0,29), 2 nm (x=0). c)[43] TPD-CO₂ e d)[43] attività verso WGS (espressa come CO₂/CO nell'effluente gassoso) con Ni/Zr (10%Ni/ZrO₂), Ni/17Ce-Zr (10%Ni/17%CeO₂-ZrO₂), Ni/25Ce-Zr (10%Ni/25%CeO₂-ZrO₂), Ni/17Ce-5La-Zr (10%Ni/17%CeO₂-5%La₂O₃-ZrO₂), Ni/10La-Zr (10%Ni/10%La₂O₃-ZrO₂), and Ni/Ce (10%Ni/CeO₂).

2.3.5 Miscellanea

Per migliorare la stabilità dell'Al₂O₃ nelle condizioni idrotermali e ridurre la conversione a boehmite, sono stati sintetizzati supporti in allumina dopati con ossidi di Ni per formare strutture a spinello (NiAl₂O₄)^[38]. Oltre a incrementare la stabilità del catalizzatore, questo supporto avrebbe potuto portare alla formazione di coppie metalliche Pt-Ni, in seguito alla deposizione del Pt, aventi incrementate attività catalitiche. È stato quindi svolto un confronto tra Pt/y-Al₂O₃ e Pt/NiAl₂O₄. L'elevata interazione Pt-NiAl₂O₄ ha permesso una maggiore dispersione metallica (80% rispetto al 70%), nonostante la minore area superficiale presentata dalla struttura a spinello. Il NiAl₂O₄ durante il trattamento di riduzione non porta alla formazione di Ni⁰, limitando la metanazione che ne deriverebbe. Si instaurano così delle sinergie tra lo spinello e il Pt tali da incrementare enormemente attività e selettività (CtoG=99,9%; S_{H2}=96,1%; APR-Y_{H2}=95,7% rispetto a CtoG=26,5%; S_{H2}=88%; APR- $Y_{H2}=23,3\%$ della γ -Al₂O₃). Inoltre, anche la stabilità risulta enormemente migliorata, avendo registrato un 90% della iniziale conversione anche dopo 900 hr. Tramite studi DRIFTS in situ si sono approfonditi i meccanismi di reazione e le differenze individuate tra i due supporti nell'attività deidrogenante e di WGS hanno permesso di spiegare le migliori performance dello spinello. Nonostante il NiAl2O4 non abbia presentato alcuna attività intrinseca di deidrogenazione, il Pt/NiAl₂O₄ ha mostrato maggiore deidrogenazione rispetto al Pt/y-Al₂O₃ grazie alla maggiore riducibilità del Pt a Pt⁰, reso possibile dalla presenza di vacanze di ossigeno. Tali vacanze risultano inoltre fondamentali nel favorire l'attivazione dell'H2O nella reazione di WGS espletata tramite meccanismo redox. Il NiAl₂O₄ presenta tale meccanismo per la reazione di WGS che si differenzia dalla più diffusa formazione di gruppi formiati (tramite quello che in questo studio viene definito "meccanismo associativo") per la maggiore velocità. Il meccanismo redox prevede infatti la dissociazione dell'H2O in H2 e O, adsorbito nelle vacanze di ossigeno, favorendo una più veloce ossidazione del CO a CO₂ (Figura 2.30).

Anche un supporto di tipo perovskitico (LaAlO₃) è stato testato per limitare la disattivazione del Ni supportato^[123]. Questo ha mostrato migliore attività (CtoG=36%) e selettività (S_{H2}=67%; peggiore solamente della poco reattiva CeO₂) rispetto a Ni/MgO, Ni/MgAl, Ni/CeO₂. Le migliori performance possono essere spiegate dalla migliore stabilità chimica, nonché dall'elevata resistenza al coking, conseguenza dell'elevata mobilità deli atomi di O.



Figura 2.30 tratta da [38] con modifiche: meccanismi di reazione per l'APR tramite meccanismo redox (su NiAl₂O₄) e meccanismo associativo (su Al₂O₃).

2.4 Metodi di sintesi

La scelta del metodo di sintesi svolge un ruolo non irrilevante nella sintesi di catalizzatori eterogenei. A seconda del supporto adottato e della fase attiva da disperdere, numerosi possono essere i metodi di sintesi utilizzabili, così come numerose sono le variabili operative che possono essere ottimizzate nel corso della sintesi. In generale, i catalizzatori sono preferibili con una elevata dispersione della fase attiva, una distribuzione delle particelle supportate unimodale ed una elevata stabilità che minimizzi fenomeni di disattivazione quali sinterizzazione e leaching. Durante la sintesi bisogna quindi adoperare tecniche che permettano di soddisfare tali richieste, mantenendo tuttavia un equilibrio tra livello di complessità del processo e risultato finale ottenuto.

I metodi di sintesi dei catalizzatori eterogenei possono essere suddivisi in due categorie: sintesi diretta e post-sintesi. Gli ultimi sono i metodi di sintesi più convenzionali e diffusi che prevedono la deposizione della fase attiva sul supporto successivamente alla sua sintesi. Il supporto viene quindi sintetizzato a parte, permettendo un maggiore controllo delle proprietà tessiturali, le quali sono fondamentali per una dispersione metallica ed un trasporto di materia ottimale, e solo in un secondo momento la fase supportata viene fissata su di esso. Durante la deposizione, la scelta dei precursori e della metodologia deve permettere un'elevata interazione tra i siti di ancoraggio e il depositato in maniera tale da limitare la formazione di grossi cluster sulla superficie del supporto. Il risultato finale è costituito da un metallo disperso su un supporto che non presenta più le proprietà precedentemente registrate, a causa della deposizione stessa che solitamente si manifesta con occlusione dei pori da parte delle particelle metalliche e conseguente riduzione della superficie attiva. I metodi di sintesi diretta prevedono invece la formazione del catalizzatore eterogeneo direttamente in singolo stadio, tramite reazione tra i precursori del supporto e della fase attiva. In questo modo si ottengono dei catalizzatori altamente omogenei e dall'elevata dispersione, grazie all'inserimento della fase attiva direttamente all'interno della struttura supportante.

Per entrambe le categorie descritte, come ultimi step sono previsti i trattamenti termici di calcinazione e riduzione. Il processo di calcinazione viene fatto avvenire riscaldando il catalizzatore ad alte temperature in maniera tale da decomporre i precursori e fornire una adeguata resistenza termica nelle condizioni operative. La temperatura di calcinazione (almeno superiore alla temperatura operativa) porta infatti ad un riassestamento della struttura, con

parziale sinterizzazione del metallo, che permette di ridurre successive modifiche strutturali del catalizzatore. Poiché la temperatura di calcinazione non deve essere troppo elevata, per limitare la sinterizzazione, ma neanche troppo bassa, per non inficiare la stabilità, la sua scelta risulta quindi non secondaria.

Il processo di riduzione prevede invece l'invio di correnti riducenti (solitamente H_2) a temperature tali da permettere la riduzione completa della fase metallica che risulta precedentemente sintetizzata nella forma di ossido. Conseguentemente a tale trattamento, il catalizzatore risulta attivato e può esplicitare la propria funzione. Anche in questo caso i parametri di riduzione svolgono un ruolo importante nella definizione delle caratteristiche finali del catalizzatore, in quanto la riduzione deve essere tale da permettere l'attivazione della maggior parte della fase attiva ma limitare al contempo la sinterizzazione.

2.4.1 Impregnazione

La deposizione della fase attiva per impregnazione risulta essere la più ampiamente utilizzata grazie alla sua semplicità ed economicità. Questa prevede la diffusione di una soluzione contenente i precursori metallici all'interno dei pori del supporto; quindi i precursori vengono adsorbiti sulla superficie e tramite essiccamento viene rimosso il liquido. Questo processo può essere fatto avvenire in due modi: "*wet*" o "*dry*".

Il metodo "*wet*" ("*wet impregnation*", WI) prevede l'utilizzo di un eccesso di soluzione all'interno del quale viene immerso il supporto. L'impregnato deve essere filtrato e l'eccesso di soluzione deve essere riciclato per ridurre l'impatto economico del processo.

Il metodo "*dry*", anche definito di impregnazione incipiente ("*Incipient wetness impregnation*", IWI), prevede invece l'utilizzo di un ammontare di soluzione pari al volume totale dei pori presenti nel supporto, che deve quindi essere noto a priori. Tale soluzione viene quindi aggiunta alla massa di supporto a gocce, fino al completo riempimento della porosità. Si può poi procedere direttamente all'evaporazione senza bisogno di alcun trattamento intermedio; il carico del metallo supportato è immediatamente noto, essendo stato precedentemente dosato nella soluzione utilizzata, e perciò non è necessaria una successiva caratterizzazione a differenza del WI. La IWI viene preferita data la sua semplicità ed economicità.

Tramite impregnazione non è solitamente possibile ottenere grandi valori di dispersione a causa dell'impossibilità di agire sulla scarsa interazione tra precursori metallici e supporto, conseguente alla mancanza di variabili operative del metodo^[124].

2.4.2 Precipitazione (co-precipitazione e deposizione-precipitazione)

La precipitazione rappresenta un altro metodo di sintesi molto diffuso che può essere utilizzato sia per la sintesi di supporti o catalizzatori finiti (co-precipitazione), sia come tecnica di deposizione su supporti già sintetizzati (si parla allora di deposizione-precipitazione). In entrambi i casi il principio fisico su cui si basa il processo è la precipitazione dei precursori contenuti nella soluzione liquida in seguito a sovrasaturazione. Questa è resa possibile grazie a modifiche nella capacità di solubilizzazione ricondotte ad agenti precipitanti.

La co-precipitazione prevede la contemporanea presenza dei diversi precursori facenti parte del supporto (solitamente ossidi misti) o del catalizzatore finale (supporto più fase attiva). L'aggiunta degli agenti precipitanti può presentarsi o tramite una variazione del pH che porti alla condensazione dei precursori in ossidi ed idrossidi^[125], o tramite l'aggiunta di gruppi ionici che varino il prodotto di solubilità^[126]. Appartenendo ai metodi di sintesi diretta, è possibile

ottenere strutture aventi buona omogeneità. Con questa tecnica possono essere prodotti precursori idrotalcitici a composizione definita^[94,95,113,117], supporti ossidi misti^[65,106,115], strutture a spinello^[38,83,105] o soluzioni solide ^[45,66,104]. La morfologia e l'organizzazione strutturale può essere controllata andando ad agire sui parametri della precipitazione. Questi sono rappresentati dall'agente precipitante (solitamente NaOH), dalla temperatura di precipitazione, dal tempo di precipitazione (funzione del metodo di aggiunta del precipitante), dal pH e dal tempo di aging. Un esempio di ciò è rappresentato dal lavoro di Larimi e colleghi, i quali sono riusciti nella sintesi di particelle Pt/MgO *sheet-shaped* andando a garantire la precipitazione di H₂PtCl₆ per un tempo complessivo di 16 hr, tramite un'aggiunta controllata di NaOH a gocce^[45].

La deposizione per precipitazione deve permettere la precipitazione dei precursori metallici selettivamente sulla superficie del supporto e non nella soluzione. Per rendere questo possibile, deve essere garantita un'elevata interazione tra supporto e precursori che porti ad un abbassamento della curva di sovrasaturazione a concentrazione più basse (Figura 2.31). La concentrazione deve quindi essere mantenuta superiore alla curva di solubilità e inferiore alla curva di sovrasaturazione in presenza del supporto (SS_{support}) per evitare la precipitazione nella soluzione (al di sopra della SS).



Concentration

Figura 2.31 tratta da [127]: diagramma di fase per precursori nella deposizione-precipitazione. Curva di saturazione (S), curva di sovrasaturazione (SS) e curva di sovrasaturazione in presenza del supporto (SS_{support}).

La solubilità viene solitamente fatta diminuire incrementando il pH tramite addizione di urea $(CO(NH_2)_2)^{[128]}$. Questa possiede il vantaggio di poter separare le fasi di mixing e precipitazione: mixing con soluzione contenente i precursori a temperatura ambiente e successiva basificazione in seguito alla lenta idrolisi dell'urea che si manifesta oltre i 60°C. In alternativa, la precipitazione può anche essere fatta avvenire modificando gradualmente il pH e mantenendo costantemente in agitazione la soluzione. Spesso quest'ultima prevede l'utilizzo di NaOH come agente precipitante; l'elevata velocità di idrolisi del NaOH produce particelle che possono risultare molto diverse rispetto a quelle prodotte in seguito alla più lenta idrolisi dell'urea: la scelta dell'agente precipitante deve essere svolta attentamente^[129]. La deposizione per precipitazione risulta più complicata rispetto alla impregnazione incipiente (controllo del pH, filtraggio, lavaggio, etc.) però permette una migliore deposizione e dispersione ad alti carichi metallici^[127]. Un grande svantaggio nel suo utilizzo è dovuto alla difficoltà nel controllo

della composizione superficiale, che risulta maggiormente evidente nel caso di composizioni bimetalliche^[130].

2.4.3 Metodo sol-gel

Il metodo sol-gel permette la sintesi di catalizzatori tramite un approccio "*bottom-up*", secondo il quale il catalizzatore viene formato a partire dai costituenti atomici che aggregandosi vanno a formare gradualmente strutture gerarchicamente superiori. Tale tecnica prevede la formazione di un gel (network tridimensionale continuo contenente una fase liquida dispersa) a partire da un sol (dispersione colloidale) non stabile. Questa operazione viene suddivisa in più fasi (Figura 2.32). Dapprima deve essere preparata una soluzione alcolica contenente i precursori costituiti da alcossidi (M-OR). Quindi questi alcossidi vengono idrolizzati con acqua, secondo l'Equazione 2.9, dando origine ad idrossidi che per condensazione portano alla generazione delle prime strutture polimeriche (Equazioni 2.10, 2.11)^[131].

$M - OR + H_2O \leftrightarrow M - OH + ROH$	(2.9)
--	-------

$$2M - 0H \leftrightarrow M - 0 - M + H_2 0 \tag{2.10}$$

$$M - OH + M - OR \leftrightarrow M - O - M + ROH \tag{2.11}$$

La policondensazione porta ad un continuo accrescimento del network strutturale fino a raggiungere il punto di gel, in prossimità del quale si ottiene un repentino incremento della viscosità. La struttura generata presenta carattere gelatinoso e, nonostante l'apparente immobilizzazione, presenta ancora un certo grado di reattività tra l'acqua e i gruppi M-OR e M-OH. Il campione può quindi essere lasciato del tempo aggiuntivo in tali condizioni per dare modo alla struttura di andare in contro a queste reazioni (step di "*aging*") e giungere quindi a profonde modifiche nella morfologia finale. Infine, si procede all'evaporazione del liquido residuo e quindi al trattamento di calcinazione per garantire una certa resistenza termica^[131].



Figura 2.32 tratta da [131]: step fondamentali del processo sol-gel.

I catalizzatori generati tramite metodo sol-gel hanno ottenuto elevati valori di dispersione della fase attiva, alta resistenza alla sinterizzazione e bassa disattivazione rispetto ai metodi più convenzionali e, per questo motivo, il gruppo di el Doukkali ha deciso di concentrare parte del proprio lavoro sullo studio degli effetti derivanti dall'utilizzo di questi catalizzatori per l'APR^[132]. Catalizzatori contenenti Ni, Pt e PtNi supportati su γ -Al₂O₃ sono stati sintetizzati tramite sol-gel in condizioni basiche (SGB) e confrontati con campioni sintetizzati per IWI. L'isopropossido di alluminio (Al[OCH(CH₃)₂]₃, AIP) è stato idrolizzato a 40°C con un rapporto molare H₂O/AIP=100 e poi basificato (pH=10,3) in seguito ad aggiunta di NH₄OH. Successivamente è stata aggiunta una soluzione di etanolo puro contenente i precursori metallici; il tutto è stato miscelato a 40°C e poi investito da ultrasuoni per 30 min. Il gel formato è stato dapprima concentrato tramite evaporazione del solvente a 40°C per 24 hr e poi essiccato in forno a 100°C per una notte. Infine, la calcinazione è stata svolta a 550°C (2°C/min) per 6 hr in aria.

La sintesi tramite SGB ha permesso di ottenere una elevata interazione tra i vari elementi facenti parte del supporto e della fase attiva, oltre ad un'elevata superficie esposta ricondotta ad una forte spugnosità. Le aree superficiali registrate con i diversi metalli sono risultate approssimativamente pari a tre volte quelle prodotte dai campioni IWI, mentre il volume totale dei pori è risultato pari a due volte. La forte interazione presente tra i vari elementi ha portato alla formazione di strutture a spinello altamente stabili (NiAl₂O₄) che hanno portato ad una più difficile riducibilità dei campioni. Nonostante ciò, grazie alla forza del legame Ni-Al-O si è potuta ottenere una maggiore dispersione metallica che ha limitato la sinterizzazione alle alte temperature di riduzione utilizzate (750°C) e nelle condizioni operative.

Le performance dei campioni SGB hanno mostrato decisamente maggiore attività rispetto ai campioni IWI con tutti i metalli (i campioni monometallici al Pt hanno registrato minore CtoG e $X_{glicerolo}$ ma maggiore APR-Y_{H2} nonostante il minore carico metallico : 3,3%Pt IWI; 2,2%Pt

SGB). Tale miglioramento è risultato più pronunciato in condizioni operative meno severe (230°C/30bar rispetto a 250°C/50bar). Come conseguenza della migliore attività riformante, la selettività nella fase liquida ha visto incrementare i prodotti a minore catena ($C_1 e C_2$), mentre la selettività della fase gassosa è variata contestualmente alla fase metallica supportata (migliore GD_{H2} con Pt e peggiore con Ni e PtNi). I campioni SGB hanno mostrato però anche una più elevata perdita di attività nelle condizioni operative, probabilmente a causa di una maggiore trasformazione in boehmite; nel corso della reazione diminuisce la selettività verso i prodotti liquidi generati dalla rottura del legame C-C a favore dei prodotti generati dalla rottura C-O.

Un parametro importante durante la sintesi tramite metodo sol-gel è rappresentato dal pH, la cui variazione permette di velocizzare il processo di gelificazione. Il pH dell'ambiente acquoso in cui devono essere fatte avvenire le reazioni di idrolisi e condensazione influisce selettivamente sulle loro velocità portando a importanti modifiche morfologiche dei campioni (Figura 2.33)^[131].



Figura 2.33 tratta da [131]: influenza del pH sulla velocità di condensazione e idrolisi per il Si(OR)₄.

Un pH basico favorisce la reazione di condensazione rispetto all'idrolisi e di conseguenza il gel formato possiede un elevato grado di ramificazione che genera strutture sferiche mesoporose (Figura 2.34). Un pH acido favorisce invece maggiormente la reazione di idrolisi; inoltre in presenza di precursori di elementi non metallici la reattività aumenta all'aumentare dei legami M-O-M, perciò vengono a formarsi strutture "a catena" microporose^[131].

Il gruppo di el Doukkali ha testato anche catalizzatori sol-gel sintetizzati in ambiente acido (SGA), mantenendo la stessa procedura precedentemente descritta e sostituendo unicamente il NH₄OH con HNO₃ per ottenere un pH pari a 3,5^[134]. Si sono ottenuti campioni aventi una morfologia micro/mesoporosa lamellare caratterizzati da un'area superficiale maggiore del 50% rispetto al IWI ma minore del 50% rispetto al SGB (confermando la teoria precedentemente esposta). La dispersione è risultata molto elevata grazie alla forte interazione Ni-O-Al ma la resistenza al sintering è risultata minore del SGB; l'attività è risultata leggermente inferiore rispetto al SGB.



Figura 2.34 tratta da [133] con modifiche: influenza pH sulla morfologia nel processo sol-gel. pH basici favoriscono strutture fortemente ramificate; pH acidi favoriscono strutture a catena debolmente interconnesse.

La maggiore problematica riscontrata nell'utilizzo di catalizzatori sol-gel in Al₂O₃ per la reazione di APR è stata individuata nella loro minore stabilità. Rispetto a catalizzatori prodotti per impregnazione, i catalizzatori sol-gel (sintetizzati sia a pH acido che basico) mostrano infatti un continuo decremento delle performance già nelle prime ore di reazione. Osservando catalizzatori Pt-Ni prodotti per SGA e SGB, el Doukkali ha dimostrato che la loro disattivazione e da imputare principalmente al cambiamento di fase Al₂O₃ \rightarrow AlO(OH)^[37]. L'elevata area superficiale propria di questi campioni altamente porosi porta infatti ad una maggiore interazione tra Al₂O₃ e H₂O che facilita la trasformazione. Altro fattore che favorisce tale passaggio di fase è individuato nella presenza di Ni ossidato. I campioni sol-gel presentano un'elevata dispersione metallica che favorisce il contatto con l'H₂O e quindi la ri-ossidazione del Ni, tipica causa di disattivazione per il Ni. Il Ni⁺, in seguito ad osservazioni con XPS, è stato quindi individuato come promotore dell'interazione Al₂O₃-H₂O per la trasformazione in boehmite.

Per cercare di incrementare la stabilità idrotermale, lo stesso gruppo di ricerca ha testato catalizzatori sintetizzati tramite impregnazione di un supporto precedentemente preparato tramite sol-gel (SGI)^[61]. Questi catalizzatori hanno presentato minore interazione metallo-supporto, soprattutto Ni-Al₂O₃, e per questo motivo le particelle di Ni sono risultate di dimensioni maggiori; data la scarsa interazione, la fase metallica è risultata maggiormente riducibile e quindi la porzione di metallo ridotto è aumentata rispetto ai catalizzatori SGB.

Essendo stata sintetizzata a parte, l'Al₂O₃ ha presentato una maggiore cristallinità con il SGI e, testando diverse temperature di calcinazione (550°C,650°C,750°C), si è registrato un rafforzamento del legame Al-O all'aumentare della temperatura di trattamento (sia con SGI che con SGB). Tale rafforzamento ha portato ad una dimensione maggiore delle particelle metalliche ma anche ad una minore transizione a boehmite, permettendo una maggiore stabilità. I valori di conversione del glicerolo e conversione a gas sono risultate inizialmente superiori con il campione SGB ma, a causa della forte instabilità idrotermale, hanno portato a valori stazionari inferiori a quelli registrati dal SGI (Figura 2.35). Ciò è stato attribuito ad una maggiore stabilità del supporto e ad una maggiore dimensione delle particelle di Ni che ne ha ridotto la sinterizzazione.



Figura 2.35 tratta da [61] con modifiche: CtoG (rombi blu), conversione glicerolo (tondi neri) e rese dei prodotti liquidi per: (a) NiPt/Al₂O₃(SGB) calcinato a 750°C e (b) NiPt/Al₂O₃(SGI) calcinato a 750°C. Condizioni di reazione: 10 wt% glicerolo, 230°C, 30bar.

Le performance ottenute in seguito ad impregnazione incipiente su supporti pre-sintetizzati tramite sol-gel (SGI) sono risultate superiori rispetto all'impregnazione incipiente su supporto commerciale $(IWI)^{[132]}$. Dalle Figure 2.35b e 2.36b si possono confrontare le reattività in condizioni di reazioni identiche tra Ni-Pt/SGI e Ni-Pt/IWI. Oltre al differente metodo di sintesi utilizzato per il supporto (γ -Al₂O₃ da sol-gel per SGI; γ -Al₂O₃ commerciale per IWI), anche le temperature di calcinazione sono diverse (750°C SGI; 550°C IWI); tuttavia, queste non possono giustificare la differenza di prestazioni registrata. L'utilizzo di un supporto sintetizzato tramite sol-gel ha permesso quindi di ottenere un buon compromesso tra l'elevata attività del catalizzatore interamente sintetizzato tramite sol-gel (SGB) ed il più stabile campione IWI. Tale sintesi ha consentito la formazione di una struttura ad alta area specifica e porosità, mantenendo inoltre una buona resistenza idrotermale; l'incremento di stabilità è attribuito alla ridotta interazione col metallo supportato (soprattutto Ni) che ha portato ad una maggiore stabilità della fase attiva stessa e ad una minore transizione di fase della γ -Al₂O₃ ad AlO(OH).



Figura 2.36 tratta da [132] con modifiche: CtoG (triangoli blu), conversione glicerolo (tondi neri) e rese dei prodotti liquidi per: (a) NiPt/Al₂O₃(SGB) calcinato a 550°C e (b) NiPt/Al₂O₃(SGB) calcinato a 550°C. Condizioni di reazione: 10 wt% glicerolo, 230°C, 30bar.

In conclusione, il metodo sol-gel richiede una maggiore complicazione nella procedura di sintesi rispetto alle convenzionali impregnazioni ma d'altronde permette una maggiore interazione tra fase attiva e supporto. Questa maggiore interazione può permettere una migliore dispersione della fase metallica ma al contempo può favorire meccanismi indesiderati propri di una vicinanza supporto-supportato che possono contribuire alla disattivazione del catalizzatore. L'utilizzo di tale tecnica deve quindi essere subordinato alla natura e alle interazioni esistenti tra fase attiva e supporto che si vogliono utilizzare. L'utilizzo invece del metodo sol-gel per la sintesi del solo supporto permette la formazione di una struttura dalle migliori proprietà tessiturali combinate ad una buona stabilità.

2.4.4 Strong Electrostatic Adsorption (SEA)

Una valida alternativa che riesce a combinare facilità di esecuzione e buone proprietà finali è rappresentata dalla Strong Electrostatic Adsorption (SEA), la quale non è ancora stata testata per la sintesi di catalizzatori per l'APR. Questa si basa sull'adsorbimento in soluzione acquosa dei precursori metallici sul supporto; le forze responsabili di tale adsorbimento sono di natura elettrostatica, in quanto generate da cariche di segno opposto tra precursori e supporto. Poiché la carica del supporto dipende dal pH della soluzione in cui questo è immerso, il controllo del pH è cruciale per incrementare l'adsorbimento. Per questo motivo, la SEA prevede la regolazione del pH di soluzione in maniera da ottenere un pH ottimale all'atto dell'adsorbimento ^[135].

Il supporto esercita una forte azione tampone, per cui permette di mantenere costante il pH, all'interno di un certo range, della soluzione in cui è immerso. Tale comportamento è ricondotto alla presenza di gruppi superficiali capaci di protonarsi/deprotonarsi secondo una reazione di equilibrio con il pH del bulk di liquido e, per questo motivo, la capacità di stabilizzare il pH è tanto maggiore tanto è elevata la superficie specifica del supporto per volume di soluzione

("*surface loading*"). Per poter variare il pH della soluzione, e regolare di conseguenza l'adsorbimento, è fondamentale quindi conoscere come il supporto interferisca sul pH. Come primo step si devono quindi condurre diversi esperimenti per ricavare i pH in cui una soluzione, contenente il supporto con i *surface loading* di interesse, si viene a trovare rispetto al pH inizialmente imposto. Si creano così dei grafici che riportano il pH finale in funzione del pH iniziale (Figura 2.37); il valore del PZC del supporto risulta pari al plateau.



Figura 2.37 tratta da [135]: pH finale rispetto al pH iniziale di una soluzione contenente diversi *surface loading*.

Conoscendo il valore del PZC si può attuare una prima selezione dei supporti utilizzabili per l'adsorbimento: precursori cationici a bassi PZC (es. ammine) e precursori anionici ad alti PZC (es. cloruri). I precursori devono poi essere testati a differenti pH per ricavare il valore ottimale a cui si ottiene il maggiore adsorbimento (Figura 2.38); oltre ad ottenere il valore di pH ottimale si può così comprendere quale tra i supporti garantisca la maggiore deposizione.

Per poter garantire il pH desiderato, e quindi favorire l'adsorbimento, deve tenersi conto del pH shift legato all'azione tampone del supporto. Per questo motivo, deve utilizzarsi il grafico pH_{finale}/pH_{iniziale} per poter impostare il pH iniziale della soluzione e quindi tenere conto delle modifiche conseguenti all'aggiunta del supporto. In alternativa, il pH può essere variato successivamente all'aggiunta del supporto, essendo l'adsorbimento indipendente dal trasferimento protonico^[135].

L'adsorbimento dovrebbe portare alla formazione di un monolayer di precursori adsorbiti e i successivi post-trattamenti di calcinazione e riduzione devono essere ottimizzati per portare alla formazione di una fase metallica che mantenga l'elevata dispersione presente in seguito all'adsorbimento^[136]. In tal senso, la presenza di una forte interazione elettrostatica permette di ridurre la sinterizzazione durante i post-trattamenti^[137]. Successivamente ai trattamenti termici, i precursori metallici, aventi ampie strutture solvatate, vengono degradati, permettendo la rigenerazione della superficie; qualora siano desiderati elevati carichi metallici, è quindi possibile eseguire ulteriori cicli di adsorbimento e riduzione^[130].



Figura 2.38 tratta da [135]: concentrazione superficiale di tetramminopalladio su SiO₂ al variare del pH finale di adsorbimento.

La SEA può anche essere utilizzata per la sintesi di catalizzatori bimetallici. Questa può essere svolta in due modalità: aggiunta del secondo metallo tramite adsorbimento selettivo su ossido del primo metallo (precedentemente depositato) o adsorbimento contemporaneo di entrambi i metalli. La prima soluzione risulta utile qualora ci si ritrovi in presenza di un supporto e di un ossido depositato aventi PZC differenti; in tal caso, è possibile scegliere dei precursori che permettano un adsorbimento selettivo sull'ossido, massimizzando quindi il contatto tra i due metalli^[135,138]. Qualora la differenza tra i PZC non sia sufficiente, è comunque possibile adsorbire il secondo metallo (SEA consecutiva); i cluster ottenuti presenteranno struttura coreshell o, se calcinati ad alte T, particelle miste di dimensioni superiori rispetto all'adsorbimento contemporaneo dei due metalli (SEA contemporanea)^[139]. Per svolgere l'adsorbimento contemporaneo di due differenti precursori metallici è necessario svolgere diversi esperimenti per valutare la capacità di adsorbimento al variare del pH in compresenza dei diversi precursori^[137,139]. Rispetto al singolo adsorbimento, vi possono essere infatti dei fenomeni di interazione che possono portare a variazioni rispetto alla lineare sommatoria tra gli adsorbimenti singoli.

La SEA permette una migliore dispersione rispetto all'impregnazione, a scapito però di una maggiore complicazione metodologica. Uno degli svantaggi legati alla SEA è dovuto all'utilizzo di un eccesso di soluzione, la quale richiede un successivo step di filtrazione. La filtrazione porta ad una minore immediatezza nel processo di sintesi, rispetto alla più pratica impregnazione incipiente, e può portare a scarti metallici nella soluzione residua nel caso in cui vi sia un eccesso rispetto alla capacità di adsorbimento del monolayer^[130]. Per sopperire a tali limitazioni è possibile svolgere la SEA in un regime di impregnazione incipiente, per cui il quantitativo di soluzione deve essere pari al volume dei pori del supporto. Questo metodo prende il nome di *"Charge-Enhanced Dry Impregnation"* (CEDI) e tecnicamente è riassumibile come una impregnazione incipiente ad un valore di pH pari al valore di adsorbimento ottimale. La soluzione liquida deve quindi essere sufficientemente acidificata o basificata in maniera tale da sopperire all'azione del supporto e permettere una massima attrazione elettrostatica^[130]. La CEDI riesce quindi a combinare efficacemente le migliori performance ottenute con la SEA con la semplicità tecnica del IWI e per questo può ritenersi un valido metodo di sintesi.

3. Conclusioni studio e possibili sviluppi futuri

Lo studio di letteratura descritto nel Capitolo 2 è stato svolto propedeuticamente all'individuazione degli aspetti chiave nella catalisi dell'APR. La comprensione dei meccanismi che caratterizzano l'azione dei catalizzatori permette di mettere in luce quali aspetti presentano una maggiore criticità e, sulla base di queste considerazioni, è possibile ipotizzare future azioni che permettano di superare le limitazioni attualmente presenti. Tale comprensione è stata diretta verso i principali percorsi reattivi che contraddistinguono la reazione (evidenziando come questi possano essere influenzati dalle condizioni al contorno), verso le fasi attive (attraverso l'individuazione delle tendenze mostrate da ciascun metallo, dei possibili fenomeni di *surface sensitivity* e delle sinergie tra fasi miste), verso i supporti (tramite l'identificazione di possibili partecipazioni nei meccanismi di reazione e delle relazioni con la stabilità del catalizzatore), ed infine verso i metodi di sintesi (data la loro importanza nella definizione delle proprietà morfologiche dei catalizzatori). In questo capitolo vengono quindi ripresi i concetti cardine precedentemente espressi, mettendo a fuoco quelle che potrebbero rappresentare future strategie d'innovazione.

Durante l'azione di reforming le molecole complesse presenti nella fase acquosa devono essere scisse il più possibile in modo da incrementare la produzione gassosa contenente H_2 e CO_2 , e limitando al contempo la formazione di idrocarburi (soprattutto CH₄). Nella vastità di reazioni che hanno luogo nella fase liquida se ne possono individuare due che vengono solitamente identificate come chiave: deidrogenazione-decarbonilazione e disidratazione-idrogenazione. I sistemi catalitici devono essere ottimizzati per favorire il primo percorso e scapito del secondo, e questo deve avvenire in primo luogo attraverso la scelta di un'adeguata fase attiva. Il percorso di deidrogenazione-decarbonilazione è infatti catalizzato da fasi metalliche completamente ridotte e, poiché il primo step deidrogenante risulta solitamente più critico, un metallo ottimale dovrebbe mostrare elevata attività nei suoi confronti.

La reazione di disidratazione porta alla sottrazione di una molecola d'acqua dalle molecole substrato e quindi alla rottura di un legame C-O. La presenza di gruppi ossidrili è stata individuata come fondamentale per la reattività delle molecole, in quanto si è notato sperimentalmente che gli atomi di C privi di OH non tendono a formare CO o CO₂ ma piuttosto CH₄. Per questo motivo, la disidratazione è da evitare in quanto riduce irreversibilmente la quantità di H₂ producibile; questa reazione è acido-catalizzata e quindi l'acidità del sistema, soprattutto del supporto, deve essere limitata.

Devono essere anche limitate le reazioni di disproporzionamento che generano acidi organici; la formazione di questi rappresenta un problema a causa della loro inerzia in presenza di altri composti e a causa della minore stabilità registrata dei catalizzatori in seguito all'abbassamento del pH.

Anche le fasi metalliche possono presentare una certa attitudine alla disidratazione, con conseguente decremento sulla selettività finale; oltre a ciò, un'ulteriore causa di una scarsa selettività dei metalli è riconducibile ad una predisposizione che questi possono presentare verso la metanazione.

Dallo studio dei meccanismi di reazione dell'APR ha assunto un ruolo fondamentale, in maniera relativamente inaspettata, la WGS. Oltre a permettere la conversione del CO in H_2 e CO₂, e quindi incrementare la resa in H_2 a scapito dell'indesiderato CO, la reazione di WGS è infatti indispensabile per limitare l'avvelenamento da CO dei siti attivi. In seguito a decarbonilazione, il CO è adsorbito fortemente sui siti metallici non permettendo l'adsorbimento e la deidrogenazione di nuove molecole e quindi ostacolando di fatto l'attività

del catalizzatore. Per lo sviluppo di catalizzatori ottimali la WGS deve perciò essere favorita e questo può essere ottenuto utilizzando metalli o supporti che facilitino la generazione di gruppi ossidrili adsorbiti in prossimità dei siti attivi per la deidrogenazione

Numerosissimi studi sono stati svolti nel corso degli anni per individuare le fasi metalliche funzionali alla reazione di APR. Al giorno d'oggi si conoscono quindi i comportamenti di diversi metalli e, tra questi, quelli che sono stati ritenuti più promettenti e studiati sono il Pt e il Ni.

Il Pt presenta le migliori performance in quanto capace di coniugare una buona attività ad una elevata selettività e ad una prolungata stabilità. Diversi studi sono stati rivolti verso l'identificazione di un eventuale *surface sensitivity* del Pt e le ipotesi maggiormente condivise sostengono che gli *edge sites*, predominanti su particelle più piccole, favoriscono i prodotti della deidrogenazione, mentre i *terrace sites*, predominanti su particelle più grandi, favoriscono i prodotti della disidratazione. L'utilizzo di metodi di sintesi capaci di incrementare la dispersione, mantenendo la stabilità, potrebbe quindi permettere di migliorare le performance del Pt.

I tentativi di miglioramento dei catalizzatori a base Pt sono diretti principalmente verso l'incremento dell'attività e ciò si è tradotto nella ricerca di composizioni bimetalliche Pt-M aventi maggiore attività di reforming. Esempio di ciò è riscontrabile nel Pt-Co e nel Pt-Fe; Fe e Co presentano bassa attività intrinseca nei confronti della rottura del legame C-C ma quando presenti in lega col Pt riescono a promuovere efficacemente i percorsi reattivi propri del metallo nobile.

Il miglioramento dell'attività catalitica è ottenuto principalmente tramite una diminuzione del grado di ricoprimento dei siti attivi da parte del CO, conseguentemente all'utilizzo della lega. Il minor ricoprimento da parte del CO può essere dovuto ad un'effettiva diminuzione della sua energia di adsorbimento (con Co, Fe, Ni), grazie a modifiche elettroniche tra i metalli interagenti, oppure ad una maggiore facilità da parte del secondo metallo nel fornire i gruppi ossidrili necessari per far reagire il CO e concludere la WGS (con Mo, Fe, Re).

L'interazione tra il Pt e il secondo metallo è molto importante e la sintesi deve essere adeguata in tal senso. In generale, deve essere garantita una forte contatto tra le due fasi metalliche per permettere l'appropriata sinergia catalitica; mentre in alcuni casi (es. Co) questa risulta imprescindibile, con altri metalli l'azione catalitica può essere svolta da cluster ossidi del secondo metallo. Re e Mo appartengono a quest'ultima categoria e da osservazioni dirette si è notato una loro maggiore facilità ad ossidarsi; questi tendono quindi a formare degli ossidi che possono favorire l'attivazione dell'acqua ma al contempo incrementare anche la selettività verso la rottura dei legami C-O. Il loro utilizzo può quindi portare ad un incremento dell'attività a scapito della selettività verso l'H₂.

L'aggiunta di un secondo metallo al Pt può inoltre ridurre la deposizione di coke (es. Co, Fe) anche se la disattivazione causata dal *coking* non risulta troppo pronunciata rispetto ad altre realtà processistiche.

Il Ni ha ricevuto molta attenzione conseguentemente alla sua elevata attività nei confronti della rottura del legame C-C. D'altra parte però, il Ni presenta bassa selettività e bassa stabilità che ne rendono difficoltoso l'utilizzo. La bassa selettività è ricondotta ad una eccessiva attività nei confronti della metanazione, mentre la bassa stabilità deriva principalmente da fenomeni di sinterizzazione, ri-ossidazione, e in misura minore *leaching*, che si manifestano nelle condizioni idrotermali proprie dell'APR.

I tentativi di miglioramento dei catalizzatori a base Ni sono principalmente diretti verso l'incremento di selettività e stabilità. La selettività viene incrementata limitando la formazione di grossi agglomerati di Ni che rappresentano i siti attivi per la metanazione, in quanto favoriscono la dissociazione del CO e dell'H₂. Tale limitazione può essere attuata riducendo le dimensioni delle particelle di Ni, oppure tramite l'aggiunta di un secondo metallo che vada ad ostacolare selettivamente la formazione di questi siti attivi (es. Sn, Ce, Cu). L'aggiunta di tali dopanti (già a basse quantità) può inoltre modificare la struttura del reticolo cristallino o ricoprire completamente i siti di Ni attivi per l'APR (quando aggiunti in maggiori quantità); per questo motivo, un *trade-off* sulla quantità di secondo metallo aggiunto deve essere svolto.

Il Ni è difficilmente utilizzabile come monometallo, a causa delle problematiche appena descritte, ma un'alternativa al suo utilizzo è rappresentata dal Raney-Ni. Il Raney-Ni possiede infatti una maggiore selettività e stabilità che permettono migliori performance. L'aggiunta di un secondo metallo per ulteriori miglioramenti può quindi essere eseguita su questo catalizzatore.

L'addizione di Ce o Cu permette una migliore attività di WGS e una minore dimensione dei cristalliti di Ni. I miglioramenti nella WGS si traducono in un gas dal basso quantitativo di CO ma con il Cu si assiste ad un corrispondente peggioramento della selettività.; il Cu porta infatti ad un incremento della acidità che favorisce la rottura dei legami C-O e decresce la selettività di reazione.

Altra problematica legata all'utilizzo del Ni è rappresentata dalla tendenza che questo presenta nella formazione di struttura a spinello sull'Al₂O₃ (NiAl₂O₄). Queste strutture, formate ad alte temperature nella fase di calcinazione, risultano fortemente stabili e richiedono alte temperature per la loro completa riduzione. L'utilizzo di alte temperature incrementa la sinterizzazione e quindi la dimensione delle particelle metalliche, con conseguenze sulle performance. La scelta del metodo di sintesi deve quindi limitare la formazione di queste strutture e l'addizione di elementi metallici aggiuntivi può essere utilizzata per facilitare la riduzione del Ni (es. Ca, Cu, Pt).

Il Pt-Ni possiede le proprietà catalitiche migliori tra i diversi catalizzatori finora studiati. Pt e Ni riescono infatti ad esaltare sinergicamente le proprie peculiarità, coniugando l'elevata attività del Ni verso la rottura del legame C-C con l'elevata selettività e stabilità del Pt. Tali miglioramenti si manifestano grazie alla formazione di una fase metallica mista Pt-Ni fortemente interagente che permette di ridurre l'energia di adsorbimento del CO, favorire la riduzione, ostacolare la generazione di spinelli, migliorare la dispersione e incrementare l'attività deidrogenante, limitando di conseguenza la produzione di acidi organici.

La ricerca di fasi attive dall'elevata attività verso la rottura del legame C-C ha portato a testare anche altri metalli nobili. L'Ir, nonostante si ritenesse poco attivo per l'APR a causa di una scarsa attitudine verso la WGS, ha mostrato scarse performance in seguito a dopaggio con metalli solitamente associati a un incremento della WGS. Ulteriori studi potrebbero essere condotti per approfondirne i meccanismi.

Il Ru presenta una discreta attività verso il reforming, insieme tuttavia ad una bassissima selettività, riconducibile ad un'elevata metanazione. Il Ru ha inoltre presentato una *surface sensitivity* che porta a un incremento dei prodotti derivanti dalla rottura C-C al diminuire delle dimensioni. Leghe Pt-Ru hanno mostrato maggiori performance grazie alla compresenza di metalli attivi per la rottura C-C. Ulteriori miglioramenti potrebbero essere ottenuti testando composizioni bimetalliche Ru-M che prevedano l'aggiunta di un secondo metallo che vada ad ostruire selettivamente i siti attivi per la metanazione, sulla falsa riga di quanto già sperimentato per il Ni. In tale modo si potrebbe pensare di mantenere l'elevata attività verso la rottura C-C del Ru e contemporaneamente migliorarne la selettività.

Per la sintesi di catalizzatori ottimali, anche la scelta del supporto occupa un ruolo di primo piano. L'attività catalitica è risultata inversamente proporzionale all'acidità del supporto e quindi supporti maggiormente basici sono da ricercarsi. La miglior attività registrata in presenza di supporti basici è ricondotta ad una più facile formazione di gruppi ossidrili necessari per il completamento della WGS. Tali miglioramenti sono registrati però solamente su siti medio-deboli poiché i siti basici forti possono portare ad un incremento nella metanazione e possono rendere più difficoltoso il desorbimento della CO₂. I supporto basici possiedono tuttavia l'inconveniente di una bassa stabilità nelle condizioni idrotermali.

Il MgO rappresenta appieno il comportamento di un supporto basico. Questo presenta infatti un'elevata basicità che lo rende particolarmente performante per la reazione di APR. D'altra parte però possiede una bassa area superficiale e tende ad andare in-contro a *leaching* nell'arco di poche decine di ore; per ovviare ad entrambi i problemi si devono utilizzare fasi miste (es. Al₂O₃-MgO) sintetizzate per co-precipitazione o tramite precursori idrotalcitici.

I precursori idrotalcitici a base Mg sono interessanti in quanto capaci di coniugare buone proprietà basiche, elevata dispersione ed elevata resistenza termica. Queste proprietà sono riconducibili anche all'effetto memoria, secondo il quale nelle condizioni idrotermali parte dell'ossido misto, formato in seguito a calcinazione dei precursori idrotalcitici, tenderebbe a riacquistare struttura idrotalcitica. Tale fenomeno è strettamente correlato alla temperatura di calcinazione utilizzata e per questo motivo questa operazione dovrebbe essere attentamente definita.

Gli ossidi misti mostrano un interessante comportamento come supporti. L'utilizzo di elementi diversi permette infatti la formazione di strutture cristalline irregolari che favoriscono la presenza di difetti superficiali; si assiste di conseguenza ad un miglioramento della dispersione della fase metallica, della mobilità degli O (quindi delle proprietà redox) e della stabilità. La scelta degli elementi e delle proporzioni atomiche fornisce maggiori gradi di libertà sui quali è possibile operare per ottimizzare le proprietà finali. In quest'ottica ossidi misti CeO₂-ZrO₂ rappresentano un importante alternativa per futuri studi, anche grazie all'aggiunta di ulteriori dopanti.

Al momento il supporto maggiormente utilizzato è la γ -allumina, in quanto capace di fornire le migliori prestazioni grazie all'elevata area superficiale, porosità e alla bassa acidità. L'Al₂O₃ presenta però una ridotta stabilità che la porta a trasformarsi nella più stabile boehmite; il passaggio di fase conduce a sinterizzazione, blocco dei siti attivi, dei pori e ad una riduzione dell'area superficiale. I tentativi di miglioramento devono quindi essere diretti all'incremento di stabilità che possono tradursi in un'azione di schermatura dei cationi di Al scoordinati superficiali che fungono da siti di attivazione per il passaggio di fase.

La boehmite, nonostante la maggiore acidità, ha mostrato elevata stabilità e interessanti valori di TOF_{H2} per cui possibili approfondimenti nel suo utilizzo potrebbero essere utili.

I supporti carboniosi presentano il vantaggio di un'elevata area superficiale che può renderne interessante l'utilizzo. Possiedono inoltre un'elevata inerzia chimica e una struttura non ordinata, che porta a fenomeni di resistenza diffusiva limitanti la reazione. L'utilizzo di sistemi ordinati mesoporosi può superare quest'ultima limitazione, mantenendo tuttavia l'elevata area superficiale.

I metodi di sintesi devono permettere l'ottenimento di catalizzatori altamente dispersi, dall'elevata area superficiale, stabili e dalla fase attiva ottimizzata. Impregnazione e coprecipitazione sono i metodi più frequentemente utilizzati; il primo permette la deposizione della fase attiva sul supporto in maniera tecnicamente molto semplice, il secondo permette la sintesi diretta di una struttura mista, supporto o catalizzatore finale, dall'elevata dispersione ed interazione.

Il metodo sol-gel potrebbe rivelarsi utile per la sintesi di catalizzatori dalle migliori performance. Nonostante la maggior complicazione procedurale, questo permette di ottenere dispersioni ed aree superficiali molto elevate. La maggior area superficiale può dare problemi di stabilità (come registrato dall'Al₂O₃) con supporti dalla bassa stabilità idrotermale ma l'ottimizzazione della procedura (ad esempio prevedendo sol-gel per il supporto e successiva impregnazione per la fase metallica oppure regolando i parametri di sintesi) potrebbe garantire migliori risultati.

Per mantenere l'elevata semplicità dell'impregnazione e migliorarne contemporaneamente la capacità di dispersione può essere utilizzata la *strong electrostatic adsorption* (SEA). La SEA permette infatti una migliore dispersione della fase metallica grazie ad una maggiore interazione supporto-precursori, possibile tramite la regolazione del pH di soluzione. Nella sua variante *dry* (*charge enhanced dry impregnation*, CEDI) prevede la stessa procedure della impregnazione incipiente con la sola differenza di prevedere una precedente fase di studio per la definizione del pH iniziale.

4. Sezione sperimentale

Successivamente all'approfondito studio di letteratura riguardante i possibili sviluppi nella sintesi di catalizzatori per l'APR, è seguita una fase sperimentale svolta in laboratorio. Lo scopo della sperimentazione ha riguardato la messa in pratica delle teorie precedentemente esposte per mezzo di test reattoristici con catalizzatori appositamente sintetizzati.

Negli esperimenti si è scelto di approfondire il comportamento dell'iridio. Questo non è stato eccessivamente studiato in letteratura, poiché già dai primi esperimenti l'attività registrata è risultata inferiore a quella degli altri elementi appartenenti al gruppo VIII, generalmente noti per la buona attività verso la rottura del legame C-C (Capitolo 2.2). Questo risultato è stato inaspettato poiché Dumesic, basandosi sui risultati precedentemente ottenuti da Sinfelt^[140], aveva ipotizzato che l'attività dell'Ir verso la rottura del legame C-C sarebbe stata elevata (Figura 2.10)^[6]; la metanazione inoltre avrebbe dovuto essere fortemente limitata^[141]. L'incapacità, sperimentalmente registrata, dell'Ir nel catalizzare la reazione di APR è stata attribuita da Dumesic alla sua scarsa attitudine verso la WGS, già registrata da Grenoble^[47]. WGS che, come precedentemente descritto (Capitolo 2.1.2), è fondamentale per la reazione di APR.

L'aggiunta all'Ir di un secondo metallo che andasse ad incrementare la WGS, permettendo un miglioramento complessivo nell'attività di reforming, è stata testata in precedenti studi come soluzione alla bassa attività del monometallo (Capitolo 2.1.2). Nonostante i miglioramenti registrati con alcuni metalli (Re, Mo, Ni), le performance di reazione sono comunque risultate molto scarse.

Tra i diversi metalli risulta molto interessante l'aggiunta del Cu. Questo dovrebbe presentare attività catalitica nulla nei confronti della metanazione e della rottura del legame C-C^[6], mentre la WGS dovrebbe essere particolarmente pronunciata. L'elevata attività verso la WGS dei catalizzatori a base Cu è ben nota^[47] e i benefici conseguenti alla migliore WGS, derivante dall'aggiunta del Cu in composizioni bimetalliche, sono stati più volte confermati (soprattutto Ni-Cu). Approfondire gli effetti derivanti dall'aggiunta di due metalli (Ir e Cu) aventi proprietà catalitiche differenti (rottura C-C e WGS, rispettivamente), ma entrambe necessarie per favorire la reazione complessiva di APR, può permettere una migliore comprensione del comportamento dei due metalli e della loro ottimizzazione.

Catalizzatori Ir-Cu su CeO₂ e La₂O₃ sono già stati studiati^[100] (Capitolo 2.2.4.1) e i risultati ottenuti hanno mostrato una minore produzione di H₂ in seguito all'addizione del Cu. Tuttavia, nessuna indicazione relativa alla composizione della fase liquida e nessuna caratterizzazione del catalizzatore è stata riportata. Per questo motivo, in questo capitolo si è scelto di studiare le differenze presenti nell'utilizzo dei catalizzatori monometallici Ir, Cu e del bimetallico Ir-Cu (avente pari concentrazione massica di Ir e Cu dei due monometallici) attraverso la caratterizzazione delle fasi gassose e liquide generate da test catalitici. Sulla base di queste informazioni risulta poi possibile comprendere effettivamente come l'aggiunta del Cu possa regolare l'attività catalitica dell'Ir. Volendo concentrare l'attenzione sulle fasi attive, si è scelto di depositare i metalli su carboni attivi (CA) per limitare l'influenza del supporto stesso nei percorsi reattivi.

4.1 Metodi e materiali

4.1.1 Materiali

I precursori chimici utilizzati sono cloruro di iridio idrato (IrCl₄ \cdot xH₂O), nitrato rameico (Cu(NO₃)₂) e carbone attivo come supporto. I reagenti sono stati acquistati da Sigma-Aldrich.

4.1.2 Sintesi catalizzatori

I catalizzatori supportati su carbone attivo sono stati sintetizzati tramite *wet impregnation*. Il supporto è stato prima essiccato a 105 °C in forno statico per 16 hr. Successivamente, una certa quantità di supporto è stata posta in un *vial* e agitata insieme a una soluzione dei precursori metallici. Questa fase di impregnazione è durata 4 hr. Al termine la sospensione è stata posta in forno statico a 105 °C per 16 hr per rimuovere la soluzione in eccesso. I catalizzatori così impregnati sono stati ridotti con un flusso di 30% H₂/Ar per 2 hr a 300° C. La sintesi dei catalizzatori bimetallici ha seguito una procedura analoga, per cui, una volta sintetizzato il catalizzatore monometallico, si è proceduto a un'ulteriore step di impregnazione con il precursore del secondo metallo, seguito da essiccamento e riduzione.

4.1.3 Tecniche analitiche

4.1.3.1 Micro-GC

La gascromatografia si basa sulla ripartizione dei composti gassosi tra una fase stazionaria (riempimento della colonna cromatografica) e una fase mobile (gas inerte) in cui è diluito il campione. L'affinità tra i composti da individuare e la fase stazionaria deve essere abbastanza elevata da permettere una effettiva separazione dei componenti a un differente tempo di ritenzione. Il tipo di colonna cromatografica deve essere scelta in funzione dei composti da individuare.

Il gascromatografo utilizzato è un SRA Micro-GC equipaggiato con due diverse colonne, in virtù delle differenti capacità di separazione:

- Colonna Molsieve 5A: capace di separare H₂, O₂, N₂, CH₄, CO in corrente di Ar. (T colonna: 85°C; T iniezione: 100°C; P in testa alla colonna: 28 psi).
- Colonna PoraPLUT U: capace di separare CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, H₂O in corrente di He. (T colonna: 80°C; T iniezione: 90°C; P in testa alla colonna: 30 psi).

Il detector utilizzato è a conducibilità termica (TCD): le differenze di conducibilità tra l'effluente gassoso della colonna e un riferimento costituito dal solo carrier viene convertito tramite ponte di Wheatstone in un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione del campione. Tramite retta di calibrazione è possibile convertire direttamente l'area di ciascun picco presente nel gascromatogramma in concentrazioni molari; il tempo di ritenzione permette invece di individuare la natura del composto.

Per ogni campione vengono svolte almeno tre misurazioni e la media di queste viene utilizzata per la composizione finale.

4.1.3.2 HPLC

Similarmente alla Micro-GC, l'HPLC permette la separazione dei componenti di una fase liquida tra una fase stazionaria e una fase mobile (solvente) tramite l'utilizzo di elevate pressioni.

L'HPLC usato è della Shimadzu e contiene una colonna Rezex ROAG.Organic acid H⁺ (8%) con diametro 7,8 mm e altezza 300mm. La fase mobile è costituita da H₂SO₄ 5mM con portata 0,7 mL/min. La temperatura del forno è pari a 50°C e il volume di iniezione è pari a 10 μ L.

Il detector di cui è fornita l'apparecchiatura è un *refractive index detector* (RID). Questo si basa sulle differenze nell'indice di rifrazione di una sorgente luminosa tra una cella contenete i composti da analizzare e una cella di riferimento contente la sola fase mobile.

L'apparecchiatura restituisce i cromatogrammi dei campioni analizzati e tramite software di rielaborazione è possibile integrare l'area sottesa a ciascun picco. I composti di interesse per gli esperimenti di questa Tesi sono stati precedentemente analizzati in correnti mono-componente in maniera da ricavare per ciascuno di questi il tempo di ritenzione e la retta di calibrazione. Basandosi su queste calibrazioni è quindi possibile ottenere la composizione delle correnti liquide.

4.1.3.3 TOC

Il carbonio totale (TC) è stato valutato tramite Shimadzu TOC-V_{CSH} munito di rilevatore ad infrarossi non dispersivo (NDIR). Il principio di funzionamento dell'apparecchiatura si basa su una combustione catalitica a 680°C che permette la completa combustione di tutto il C presente in $CO_2^{[142]}$. La CO₂ prodotta viene valutata quantitativamente dal detector NDIR tramite la misurazione dell'assorbimento che la corrente combusta esercita nei confronti di una sorgente infrarossa; l'energia assorbita risulta proporzionale alla concentrazione di CO₂ e di conseguenza può ricavarsi la concentrazione di C^[143].

4.1.4 Descrizione test catalitici

I test catalitici sono stati condotti in un reattore batch Parr 4560 series mini bench top con controllore 4848 model reactor (Parr).

Le prove hanno previsto l'utilizzo di 75 mL di soluzione acquosa contenenti 4 g di glicerolo (5,3wt%) e 0,2 g di catalizzatore. Il campione inserito all'interno del reattore è stato pressurizzato una prima volta con azoto a 7 barg e lasciato a tale pressione per 15 min per verificare la tenuta del sistema; successivamente si sono svolte ulteriori tre pressurizzazioni con azoto per spurgare l'ossigeno contenuto nel reattore. La pressione iniziale è quindi stata fissata pari a 2 barg e, dopo aver impostato la velocità della girante a 400 rpm, si è innalzata la temperatura al valore di esercizio (270°C), tramite azione del controllore sul calore fornito dalla camicia riscaldante. Il raggiungimento del valore di temperatura desiderato ha richiesto 1 hr e tale variabile operativa è stata mantenuta costante per ulteriori 2 hr. La pressione non è stata regolata ma ha assunto il valore di equilibrio termodinamico. Dopo le 2 hr di reazione la produzione di gas, indagata tramite il profilo temporale di pressione, risulta trascurabile, per cui può ritenersi concluso l'esperimento. La camicia di riscaldamento viene quindi rimossa e, tramite l'ausilio di un loop interno di raffreddamento ad acqua, la temperatura viene abbassata al valore ambientale.

La pressione registrata dal trasduttore a temperatura ambiente permette di valutare la differenza di pressione rispetto ai 2 barg iniziali e tramite la legge dei gas perfetti è possibile ricavare le moli gassose generate. Un campione della fase gassosa viene estratto con siringa dal volume del reattore per poi essere inviato al Micro-GC. La gascromatografia permette di ottenere la composizione della fase gassosa analizzata, fornendo contemporaneamente informazioni qualitative e quantitative: qualitativamente si può ricavare la composizione del gas formato sottraendo matematicamente la quota parte di N_2 e O_2 e normalizzando i composti rimanenti; quantitativamente si può ricavare l'ammontare delle moli gassose generate conoscendo la percentuale di N_2 presente nella gas finale (tenendo inoltre conto delle possibili infiltrazioni d'aria tramite sottrazione dell' N_2 in misura stechiometrica all' O_2 individuato). Questa

informazione quantitativa è utilizzata come controllo rispetto alle moli individuate tramite la pressione del trasduttore; la differenza tra i due valori è sempre rimasta in un range del $\pm 6\%$.

La fase liquida residua viene pesata e, successivamente alla filtrazione per la rimozione del catalizzatore, viene analizzata con cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC) e analisi del carbonio organico totale (TOC). Grazie alla HPLC è possibile ottenere la composizione della fase liquida; il TOC permette invece di ricavare la quantità di C contenuto nel liquido e tale valore e utilizzato per il bilancio al carbonio finale. Tale bilancio è necessario per verificare che effettivamente il C inizialmente presente nel glicerolo si sia trasferito nella fase gassosa o nella fase liquida e che non sia andato perso (per errori sperimentali o deposizione sul catalizzatore). Il C finale è sempre risultato superiore al 94% del C inizialmente registrato.

Il catalizzatore recuperato in seguito a filtrazione viene riscaldato a 105°C per una notte, quindi recuperato e pesato.

4.2 Risultati

4.2.1 Ir-Cu

In figura 4.1 e 4.2 vengono riportate le performance di reazione dei catalizzatori Ir/CA, Cu/CA e Ir-Cu/CA con differenti ordini di impregnazione (l'asterisco indica l'elemento impregnato per primo). Inoltre, sono riportate le performance registrate in assenza di catalizzatore.



Figura 4.1: X glicerolo (rombi neri), CtoG (colonne azzurre) e APR-Y_{H2} (colonne rosse) per catalizzatori 2%Ir/CA, 2,5%Cu/CA, 2%Ir*-2,5%Cu/CA (Ir depositato per primo), 2%Ir-2,5%Cu*/CA (Cu depositato per primo), senza catalizzatore e con solo supporto in carboni attivi (CA).



Figura 4.2: APR-S_{H2} (colonne grigie) GD_{H2} (colonne verdi) per catalizzatori 2%Ir/CA, 2,5%Cu/CA, 2%Ir*-2,5%Cu/CA (Ir depositato per primo), 2%Ir-2,5%Cu*/CA (Cu depositato per primo) senza catalizzatore e con solo supporto in carboni attivi (CA).

Dal confronto tra i due monometalli, Ir e Cu, si nota che effettivamente il primo presenta una maggiore attività: maggiore conversione del glicerolo (+210%) e una maggiore conversione in fase gassosa (+370%). La differenza nella resa ad idrogeno risulta invece meno marcata poiché entrambe presentano valori molto ridotti (<0,8%).

La fase gassosa che è stata generata nel test con Cu/CA non è però attribuibile all'azione del catalizzatore, in quanto la CtoG e la resa ad H₂ hanno presentato valori paragonabili a quelli registrati in assenza di catalizzatore. Per questo motivo, la scissione del glicerolo è da imputarsi alle condizioni operative di pressione e temperatura piuttosto che ad una certa attività catalitica del Cu.

Nonostante la scarsa attività, il Cu ha comunque permesso un miglioramento nella selettività relativamente alla GD_{H2} rispetto all'assenza di catalizzatore, probabilmente grazie ai miglioramenti nella reazione di WGS. L'Ir invece presenta selettività peggiore rispetto all'assenza di catalizzatore e al Cu. Tuttavia, è possibile che tali differenze siano dovute al diverso grado di conversione del substrato poiché è noto che la selettività ad H₂ tende a peggiorare all'aumentare della conversione.

La presenza del solo supporto ha presentato simile attività rispetto all'assenza di catalizzatore ma differente selettività, per cui è possibile che questo influisca parzialmente nella reazione.

I test condotti con le composizioni bimetalliche Ir-Cu non hanno portato ad una sensibile variazione nella quantità di glicerolo convertito rispetto alle composizioni monometalliche, mentre la conversione a fase gas e la produzione di H_2 hanno registrato un peggioramento. L'aggiunta del Cu all'Ir non sembra quindi favorire la produzione di una corrente gassosa ricca in H_2 ma contrariamente sembra andare ad ostacolarne la già limitata attività.

L'ordine di deposizione dei due metalli nell'Ir-Cu ha mostrato una certa influenza sulle performance di reazione, con il Ir(primo)-Cu(secondo) favorito sul Ir(secondo)-Cu(primo). Le differenze tra i due risultano comunque essere secondarie rispetto alla basse performance

registrate dal bimetallo. Per questo motivo, si è scelto di riportare successivamente solo i risultati ottenuti con l'Ir*-Cu.

La resa in H₂ dai catalizzatori Ir, Cu e Ir-Cu è molto ridotta (<0,8%) rispetto ai valori solitamente registrati dai catalizzatori. Per confronto, si riportano in Tabella 4.1 i risultati ottenuti tramite test con catalizzatori commerciali (5%Pt/CA e 1%Pt/Al₂O₃) alle stesse condizioni operative.

	Xglicerolo	CtoG	APR-Y _{H2}	APR-SH2	GD _{H2}
5%Pt/CA	71,7%	37,3%	19,2%	68,2%	71,8%
1%Pt/Al ₂ O ₃	22,0%	4,0%	3,2%	96,3%	85,8%

 Tabella 4.1: performance con catalizzatori commerciali a 270°C per 2 hr.

Il 5%Pt/CA registra un'attività decisamente migliore rispetto ai catalizzatori Ir e Cu precedentemente testati, rendendo evidente la scarsità delle loro performance. Inoltre, anche la selettività risulta essere superiore, per cui ci si può aspettare che i percorsi reattivi siano differenti tra Pt e Ir.

Anche l'1%Pt/Al₂O₃ ha mostrato un miglioramento nella CtoG e nella resa ad H₂ (+30% e +300% rispetto al 2%Ir/CA), attestandosi comunque su valori non troppo elevati, probabilmente a causa di un limitato carico metallico. Come con il 5%Pt/CA, anche l'1%Pt/Al₂O₃ ha mostrato un'incrementata selettività, che è risultata superiore anche al Pt/CA presumibilmente grazie ad una minore conversione che favorisce la migliore selettività.

Per comprendere meglio da dove derivino le differenti selettività dei catalizzatori Ir, Cu, Ir-Cu sono di seguito riportate le composizioni delle fasi gassose (Figura 4.3) per questi tre catalizzatori, per i due catalizzatori di riferimento a base Pt, senza l'utilizzo di alcun catalizzatore e con il solo supporto.



Figura 4.3: Composizione molare della fase gassosa per i catalizzatori: 2%Ir/CA, 2,5%Cu/CA, 2%Ir*-2,5%Cu/CA (Ir depositato per primo), senza catalizzatore, con solo carboni attivi (CA), 5%Pt/CA (Pt) e 1%Pt/Al₂O₃ (Pt/Al₂O3).

Osservando la composizione della fase gassosa, si nota subito la non indifferente percentuale di CO registrata. La quantità di CO presente nel gas può essere utilizzata come indicatore della capacità di WGS del catalizzatore e solitamente si attesta su valori molto bassi (<<1%), come si può notare anche dai due catalizzatori di riferimento in Pt (5%Pt/CA e 1%Pt/Al₂O₃), i quali non producono CO. Mentre però con l'Ir/CA (5,2%) è possibile aspettarsi una maggiore concentrazione di CO, data la sua ipotizzata bassa attitudine verso la WGS, con il Cu/CA (3,9%) ci si sarebbero aspettati dei valori inferiori. Anche l'Ir-Cu ha registrato la stessa concentrazione di CO del Cu (3,9%) per cui si può concludere che effettivamente il Cu non contribuisce a incrementare la WGS né da solo, né in combinazione con l'Ir.

Con i campioni sintetizzati è risultata elevata anche la quantità di idrocarburi, la quale giustifica i ridotti valori di GD_{H2} ottenuti. In particolare, rispetto ai campioni di riferimento è particolarmente importante la quota parte di idrocarburi C2, che arrivano a superare in numero di moli il più stabile CH₄. Questi sono costituiti da etano ed etilene che possono essere il risultato di reazioni di Fischer-Tropsch o derivare direttamente da rotture del legame C-O nella fase liquida. I C3 sono anche registrati ma in quantità esigua (<0,5%).

Le distribuzioni dei composti gassosi di Ir e Ir-Cu risultano comparabili e ciò suggerirebbe che effettivamente l'Ir rappresenti il sito attivo per il reforming regolante i percorsi reattivi. Tuttavia, anche in assenza di catalizzatori i composti gassosi vengono ripartiti in egual misura, per cui è possibile che l'Ir vada ad incrementare i percorsi reattivi che si andrebbero normalmente a manifestare, senza mediarne il comportamento.

Il solo supporto porta soprattutto ad un incremento della CO₂ rispetto all'assenza di catalizzatori. Ciò nonostante, la distribuzione dei gas senza catalizzatore è molto più simile a quello di Ir, Cu e Ir-Cu di quanto non lo sia la distribuzione dei CA. Questa minima influenza del supporto sembra perdersi in seguito alla deposizione della fase attiva.

La teoria secondo la quale l'Ir andrebbe a favorire i percorsi di reazione indotti dalle condizioni operative è rafforzata dallo studio della composizione della fase liquida, al netto del glicerolo non convertito (Figura 4.4).



Figura 4.4: Distribuzione del C nei vari prodotti liquidi al netto del glicerolo non convertito. Catalizzatori: 2%Ir/CA, 2,5%Cu/CA, 2%Ir*-2,5%Cu/CA (Ir depositato per primo), senza catalizzatore, con solo carboni attivi (CA), 5%Pt/CA (Pt) e 1%Pt/Al₂O₃ (Pt/Al₂O3).

Le distribuzioni dei prodotti liquidi con Ir, Cu, Ir-Cu e senza catalizzatore sono molto simili: tutti i principali prodotti individuati sono infatti riconducibili alla rottura del legame C-O e ad una elevata attività disidratante (Figura 4.5), le quali permetterebbero di spiegare la grande quantità di idrocarburi registrata. Il composto maggiormente presente è infatti l'idrossiacetone, il quale deriva dalla disidratazione del glicerolo e, come spiegato nel Capitolo 2.1.1, è tipicamente il primo prodotto del percorso di disidratazione-idrogenazione.

Come ipotizzato precedentemente, i catalizzatori studiati presentano quindi gli stessi precorsi reattivi presenti anche in assenza di catalizzatore. Mentre i prodotti generati con il solo Cu sono riconducibili unicamente all'azione di pressione e temperatura, non avendo il Cu mostrato un incremento nella produzione di gas (Figura 4.1), l'Ir sembra effettivamente incrementare tali percorsi, avendo registrato un aumento della produzione gassosa ed un eguale distribuzione dei prodotti liquidi e gassosi.

I prodotti generati dalla rottura del legame C-C (glicole etilenico, metanolo) non sono presenti o sono presenti in concentrazioni bassissime con l'Ir e Ir-Cu. Può quindi ipotizzarsi che l'Ir non presenti effettivamente attività nei confronti di tali reazioni.

Le differenze tra i prodotti liquidi senza catalizzatore e con il solo supporto sono minime per cui anche l'influenza del CA può ritenersi ridotta sui percorsi reattivi.

Le distribuzioni dei catalizzatori al Pt mostrano il diverso comportamento catalitico che questi possiedono. Con il Pt infatti aumentano i prodotti generati dalla rottura del legame C-C, mostrando una maggiore attitudine verso il ricercato percorso deidrogenazione-decarbonilazione. Nonostante ciò, la quota parte di composti generati dal percorso disidratazione-idrogenazione risulta ancora molto elevata, per cui può ipotizzarsi la catalisi in parallello dei due percorsi.



Figura 4.5 tratta da [26] con modifiche : Percorsi reattivi proposti

4.3 Conclusioni

L'Ir, nonostante una modesta conversione, ha mostrato delle basse selettività verso la produzione di H_2 ed elevate selettività verso l'idrossiacetone e i prodotti liquidi a tre atomi di carbonio. Questi risultati confermano le performance descritte nel recente studio di Espinosa-Moreno^[100], nel quale alle alte conversioni registrate con l'Ir sono corrisposte bassissime produzioni di H_2 .

L'aggiunta del Cu all'Ir non ha mostrato un miglioramento delle performance per mezzo di una benefica sinergia tra i due metalli, ma piuttosto ha condotto ad un loro peggioramento. La deposizione successiva del Cu potrebbe avere coperto l'Ir precedentemente depositato, portando alla diminuzione delle performance, la quale tuttavia è risultata ancora più pronunciata in seguito alla deposizione del Cu precedente all'Ir.

Il Cu potrebbe inoltre non essere effettivamente attivo verso la WGS, come suggerito dall'elevato quantitativo di CO registrato con il Cu/CA. Il miglioramento che è spesso registrato in catalisi in seguito all'aggiunta del Cu potrebbe quindi essere ricondotto a delle modifiche

strutturali che vengono a manifestarsi sul metallo a cui questo è accoppiato, piuttosto che essere dovuto a delle proprietà intrinseche del Cu.

Bibliografia

- [1] United Nations, UN-FCCC, 1998, Kyoto Protocol to The United Nations Framework Convention on Climate Change, Articolo 3 Paragrafo 1.
- [2] Aristei L., 2017, "L'Accordo di Parigi: obiettivi e disciplina". *Rivista Quadrimestrale Di Diritto dell'Ambiente*, G. Giappichelli editore, Milano, 73-78.
- [3] IPCC, 2014, Summary for Policymakers, in "Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change". [O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlomer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx, Eds.), Chap.1, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 1-30.
- [4] BP Statistical Review of World Energy 2020. [Online]. Available: https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energyeconomics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf, consultato il 12/09/2020.
- [5] CO₂ Ice Core Data. [Online]. Available: https://www.co2.earth/co2-ice-core-data, consultato il 12/09/2020.
- [6] Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D. and Dumesic J.A., 2005, A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueousphase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**(1), 171–186.
- [7] Coronado I., Stekrova M., Reinikainen M., Simell P., Lefferts L. and Lehtonen J., 2016, A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(26), 11003-11032.
- [8] Cortright R.D., Davda R.R. and Dumesic J.A., 2002, Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, **418**, 964–967.
- [9] Shabaker J.W., Davda R.R., Huber G.W., Cortright R.D., and Dumesic J.A., 2003, Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. *Journal of Catalysis*, **215**(2), 344-352.
- [10] Rahman M.M., Church T.L., Minett A.I., and Harris A.T., 2013, Effect of CeO₂ Addition to Al₂O₃ supports for Pt catalysts on the Aqueous-Phase Reforming of Glycerol. *ChemSusChem* 6(6), 1006-1013.
- [11] Subramanian N.D., Callison J., Catlow C.R.A., Wells P.P. and Dimitratos N., 2016, Optimised hydrogen production by aqueous phase reforming of glycerol on Pt/Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(41), 18441-18450.
- [12] Pan G., Ni Z., Cao F. and Li X., 2012, Hydrogen production from aqueous-phase reforming of ethylene glycol over Ni/Sn/Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Clay Science*, 58, 108-113.

- [13] Shabaker J.W., Huber G.W. and Dumesic J.A., 2004, Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, 222(1), 180-191.
- [14] Kim T., Kim M., Yang Y., Kim J., Jeong S. and Kim C., 2015, Hydrogen production via the aqueous phase reforming of polyols over CMK-9 mesoporous carbon supported platinum catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(44), 15236-15243.
- [15] Kirilin A.V., Tokarev A.V., Manyarb H., Hardacreb C., Salmia T., Mikkolaa, J.P. and Murzina D.Y., 2014, Aqueous phase reforming of xylitol over Pt-Re bimetallic catalyst: Effect of the Re addition. *Catalysis Today*, 223, 97-107.
- [16] Wen G., Xu Y., Xu Z. and Tian Z., 2009, Characterization and Catalytic Properties of the NiAl₂O₃ Catalysts for Aqueous-phase Reforming of Glucose. *Catalysis Letters*, **129**(1), 250-257.
- [17] Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A., Jentys A., Lemonidou A.A. and Lercher J.A., 2010, Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol. *Journal of Catalysis*, **269**(2), 411-420.
- [18] Zhang Y. and Chen W.-T., 2018, Hydrothermal liquefaction of protein-containing feedstocks, in "Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications", (L. Rosendahl, Eds.), Chap. 5, Elsevier Inc., Cambridge, pp. 127-168. [ISBN 978-008-101029-7].
- [19] Pipitone G., Zoppi G., Ansalonia S., Bocchini S., Deorsola F.A., Pirone R. and Bensaid S., 2019, Towards the sustainable hydrogen production by catalytic conversion of C-laden biorefinery aqueous streams. *Chemical Engineering Journal*, 377
- [20] Kim M., Kim T., Kim H., Kim C. and Bae J.W., 2016, Aqueous phase reforming of polyols for hydrogen production using supported Pt-Fe bimetallic catalysts. *Renewable Energy*, 95, 396-403.
- [21] Guo Y., Liu X., Azmat M.U., Xu W., Ren J., Wang Y. and Lu G., 2012, Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-B catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 227-234.
- [22] Cespi D., Passarini F., Mastragostino G., Vassura I., Larocca S., Iaconi A., Chieregato A., Dubois J.-L. and Cavani F., 2015, Glycerol as feedstock in the synthesis of chemicals a life cycle analysis for acrolein production. *Green Chemistry*, 17(1), 343-355.
- [23] de Vlieger D.J.M., Mojet B.L., Lefferts L. and Seshan K., 2012, Aqueous Phase Reforming of ethylene glycol – Role of intermediates in catalyst performance. *Journal of Catalysis*, 292, 239-245.
- [24] Verma A. M. and Kishore N., 2018, Decomposition of acetic acid over Ru/MgO catalyst clusters under DFT framework. *Chemical Physics Letters*, **711**, 156-165.
- [25] Esteves L.M., Brijaldo M.H. and Passos F.B., 2016, Decomposition of acetic acid for hydrogen production over PdTiO₂: Influence of metal precursor. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 422, 275-288.
- [26] Callison J., Subramanian N.D., Rogers S.M., Chutia A., Gianolio D., Catlow C.R.A., Wells P.P. and Dimitratos N., 2018, Directed aqueous-phase reforming of glycerol through tailored platinum nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238, 618-628.

- [27] Godina L.I., Tokarev A.V., Simakova I.L., Mäki-Arvela P., Kortesmäki E., Gläsel J., Kronberg L., Etzold B. and Murzin D.Yu., 2018, Aqueous-phase reforming of alcohols with three carbon atoms on carbon-supported Pt. *Catalysis Today*, **301**, 78-89.
- [28] Nozawa T., Yoshida A., Hikichi S. and Naito S., 2014, Effects of Re addition upon aqueous phase reforming of ethanol over TiO₂ supported Rh and Ir catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**(11), 4129-4140.
- [29] Tanksale A., Wong Y., Beltramini J.N. and Lu G.Q., 2008, Hydrogen generation from liquid phase catalytic reforming of sugar solutions using metal-supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(6), 717-724.
- [30] Remón J., Ruiz J., Oliva M., García L. and Arauzo J., 2016, Effect of biodiesel-derived impurities (acetic acid, methanol and potassium hydroxide) on the aqueous phase reforming of glycerol. *Chemical engineering journal*, **299**, 431-448.
- [31] Remón J., Jarauta-Córdoba C., García L. and Arauzo J., 2017, Effect of acid (CH₃COOH, H₂SO₄ and H₃PO₄) and basic (KOH and NaOH) impurities on glycerol valorisation by aqueous phase reforming. *Applied catalysis. B, Environmental*, **219**, 362-371.
- [32] King D.L., Zhang L., Xia G., Karim A.M., Heldebrant D.J., Wang X., Peterson T. and Wang Y., 2010, Aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt–Re supported on carbon. *Applied Catalysis B, Environmental*, 99(1), 206-213.
- [33] Liu J., Chu X., Zhu L., Hu J., Dai R., Xie S., Pei Y., Yan S., Qiao M. and Fan K., 2010, Simultaneous Aqueous-Phase Reforming and KOH Carbonation to Produce CO_x-Free Hydrogen in a Single Reactor. *ChemSusChem*, 3(7), 803-806.
- [34] van Haasterecht T., Ludding C.C.I., de Jong K.P. and Bitter J.H., 2014, Toward stable nickel catalysts for aqueous phase reforming of biomass-derived feedstock under reducing and alkaline conditions. *Journal of Catalysis*, **319**(C), 27-35.
- [35] He C., Zheng J., Wang K., Lin H., Wang J. and Yang Y., 2015, Sorption enhanced aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt-Ni supported on multi-walled carbon nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **162**, 401-411.
- [36] So J., Chung Y., Sholl D.S. and Sievers C., 2019, In-situ ATR-IR study of surface reaction during aqueous phase reforming of glycerol, sorbitol and glucose over Pt/γ-Al₂O₃. *Molecular Catalysis*, 475.
- [37] El Doukkali M., Iriondo A., Cambra J.F., Gandarias I., Jalowiecki-Duhamel L., Dumeignil F. and Arias P.L., 2014, Deactivation study of the Pt and or Ni-based-Al₂O₃ catalysts used in the aqueous phase reforming of glycerol for H₂ production. *Applied Catalysis A, General*, 472, 80-91.
- [38] Li D., Li Y., Liu X., Guo Y., Pao C., Chen J., Hu Y. and Wang Y., 2019, NiAl₂O₄ Spinel Supported Pt Catalyst: High Performance and Origin in Aqueous-Phase Reforming of Methanol. ACS Catalysis, 9(10), 9671-9682.
- [39] Dietrich P., Lobo-Lapidus R., Wu T., Sumer A., Akatay M., Fingland B., Guo N., Dumesic J., Marshall C., Stach E., Jellinek J., Delgass W., Ribeiro F. and Miller Jeffrey, 2012, Aqueous Phase Glycerol Reforming by PtMo Bimetallic Nano-Particle Catalyst: Product Selectivity and Structural Characterization. *Topics in Catalysis*, 55(1), 53-69.
- [40] Godina L.I., Kirilin A.V., Tokarev A.V. and Murzin D.Yu., 2015, Aqueous Phase Reforming of Industrially Relevant Sugar Alcohols with Different Chiralities. ACS Catalysis, 5(5), 2989-3005.

- [41] Huber G.W., Shabaker J.W., Evans S.T. and Dumesic J.A., 2005, Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B, Environmental*, **62**(3), 226-235.
- [42] Guo Y., Azmat M.U., Liu X., Wang Y. and Lu G., 2012, Effect of support's basic properties on hydrogen production in aqueous-phase reforming of glycerol and correlation between WGS and APR. *Applied Energy*, 92, 218-223.
- [43] Stekrova M., Rinta-Paavola A. and Karinen R., 2018, Hydrogen production via aqueousphase reforming of methanol over nickel modified Ce, Zr and La oxide supports. *Catalysis Today*, **304**, 143-152.
- [44] Jeon S., Park Y. M., Saravanan K., Han G.H., Kim B., Lee J. and Bae J.W., 2017, Aqueous phase reforming of ethylene glycol over bimetallic platinum-cobalt on ceria-zirconia mixed oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9892-9902.
- [45] Larimi A.S., Kazemeini M. and Khorasheh F., 2016, Highly selective doped Pt-MgO nanosheets for renewable hydrogen production from APR of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(39), 17390-17398.
- [46] Kim H.D., Park H.J., Kim T.W., Jeong K.E., Chae H.J. and Jeong S.Y., 2012, Hydrogen production through the aqueous phase reforming of ethylene glycol over supported Pt-based bimetallic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(10), 8310-8317.
- [47] Grenoble D.C., Estadt M.M. and Ollis D.F., 1981, The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts. *Journal of Catalysis*, **67**(1), 90-102.
- [48] Ciftci A., Ligthart D.A.J.M., Sen A.O., van Hoof A.J.F., Friedrich. H. and Hensen E.J.M., 2014, Pt-Re synergy in aqueous-phase reforming of glycerol and the water–gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, **311**, 88-101.
- [49] Ciftci A., Ligthart D.A.J.M. and Hensen E.J.M., 2015, Influence of Pt particle size and Re addition by catalytic reduction on aqueous phase reforming of glycerol for carbon-supported Pt(Re)catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **174-175**, 126-135.
- [50] Guo Y., Liu X. and Wang Y., 2019, Catalytic and DRIFTS Studies of Pt-Based Bimetallic Alloy Catalysts in Aqueous-Phase Reforming of Glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**(8), 2749-2758.
- [51] Gogoi P., Kanna N., Begum P., Deka R.C., Satyanarayana C.V. and Raja T., 2020, Controlling and Stabilization of Ru Nanoparticles by Tuning the Nitrogen Content of the Support for Enhanced H2 Production through Aqueous-Phase Reforming of Glycerol. ACS Catal., 10(4), 2489–2507.
- [52] Ricote S., Jacobs G., Milling M., Ji Y., Patterson P.M. and Davis B.H., 2006, Low temperature water–gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt. *Applied Catalysis A: General*, **303**(1), 35-47.
- [53] Wang X., Rodriguez J.A., Hanson J.C., Gamarra D., Martínez-Arias A. and Fernández-García M., 2006, In Situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction over Cu-CeO2Catalysts: Complex Interaction between Metallic Copper and Oxygen Vacancies of Ceria. *The journal of physical chemistry*. *B*, **110**(1), 428-434.
- [54] Koichumanova K., Vikla A.K.K., de Vlieger D.J.M., Seshan K., Mojet B.L. and Lefferts L., 2013, Towards Stable Catalysts for Aqueous Phase Conversion of Ethylene Glycol for Renewable Hydrogen. *ChemSusChem*, 6(9), 1717-1723.

- [55] Dietrich P.J., Sollberger F.G., Akatay M.C., Stach E.A., Delgass W.N., Miller J.T. and Ribeiro F.H., 2014, Structural and catalytic differences in the effect of Co and Mo as promoters for Pt-based aqueous phase reforming catalysts. *Applied Catalysis. B, Environmental*, **156-157**, 23-248.
- [56] Tanksale A., Beltramini J.N., Dumesic J.A. and Lua G.Q.,2008, Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts—A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry. *Journal of Catalysis*, 258(2), 366-377.
- [57] Zhao Z., Zhang L., Tan Q., Yang F., Faria J. and Resasco D., 2019, Synergistic Bimetallic Ru–Pt Catalysts for the Low-Temperature Aqueous Phase Reforming of Ethanol. *AIChE Journal*, 65(1), 151-160.
- [58] Kunkes E.L., Simonetti D.A., Dumesic J.A., Pyrz W.D., Murillo L.E., Chen J.G. and Buttrey D.J., 2008, The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum–rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*, **260**(1), 164-177.
- [59] Xie T., Bodenschatz C. J., and Getman R.B., 2018, Insights into the Roles of Water on the Aqueous Phase Reforming of Glycerol. *Reaction Chemistry & Engineering*, 4(2), 383-392.
- [60] Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D. and Dumesic J.A., 2003, Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B, Environmental*, **43**(1), 13-26.
- [61] El Doukkali M., Iriondo A., Miletic N., Cambra, J.F. and Arias P.L., 2017, Hydrothermal stability improvement of NiPt-containing-Al₂O₃ catalysts tested in aqueous phase reforming of glycerol water mixture for H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37), 23617-23630.
- [62] Godina L.I., Kirilin A.V., Tokarev A.V., Simakova I.L. and Murzin D.Y., 2018 Sibunit-Supported Mono- and Bimetallic Catalysts Used in Aqueous-Phase Reforming of Xylitol. *Industrial & engineering chemistry research*, 57(6), 2050-2067.
- [63] Larimi A. and Khorasheh F., 2019, Renewable hydrogen production over Pt/Al₂O₃ nanocatalysts: Effect of M-promoting (M-Pd, Rh, Re, Ru, Ir, Cr). *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16), 8243-8251.
- [64] Chen A., Chen P., Cao D. and Lou H., 2015, Aqueous-phase reforming of the low-boiling fraction of bio-oil for hydrogen production: The size effect of Pt/Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(43), 14798-14805.
- [65] Barbelli M.L., Pompeo F., Santori G.F. and Nichio N.N., 2013, Pt catalyst supported on α-Al2O3 modified with CeO₂ and ZrO₂ for aqueous-phase-reforming of glycerol. *Catalysis Today*, 213, 58-64.
- [66] Larimi A., Kazemeini M. and Khorasheh F., 2016, Aqueous phase reforming of glycerol using highly active and stable Pt_{0.05}Ce_xZr_{0.95-x}O₂ ternary solid solution catalysts. *Applied Catalysis A, General*, **523**, 230-240.
- [67] Kim Y., Kim M., Jeong H., Kim Y., Choi S.H., Ham H.C., Lee S.W., Kim J.Y., Song K.H., Yoon C.W., Jo Y.S. and Sohn H., 2020, High purity hydrogen production via aqueous phase reforming of xylose over small Pt nanoparticles on a γ-Al₂O₃ support. *International Journal* of Hydrogen Energy, 45(27), 13848-1386.
- [68] Lehnert K. and Claus P., 2008, Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. *Catalysis Communications*, **9**(15), 2543-2546.

- [69] Kirilin A.V., Hasse B., Tokarev A.V., Kustov L.M., Baeva G.N., Bragina G.O., Stakheev A.Y., Rautio A., Salmi T., Etzold B.J.M., Mikkola J. and Murzin D.Y., 2014, Aqueous-phase reforming of xylitol over Pt/C and Pt/TiC-CDC catalysts: catalyst characterization and catalytic performance. *Catalysis Science and Technology*, 4(2), pp. 387-401.
- [70] Wang X., Li N., Pfefferle L.D. and Haller G.L., 2009, Pt–Co bimetallic catalyst supported on single walled carbon nanotube: XAS and aqueous phase reforming activity studies. *Catalysis Today*, 2009, **146**(1), 160-165.
- [71] Dietrich P.J., Akatay M.C., Sollberger F.G., Stach E.A., Miller J.T., Delgass W.N. and Ribeiro F.H., 2013, Effect of Co Loading on the Activity and Selectivity of PtCo Aqueous Phase Reforming Catalysts. ACS Catalysis, 4(2), 480-491.
- [72] Jeon S., Ham H., Suh Y. and Bae Y.W., 2015, Aqueous phase reforming of ethylene glycol on Pt/ CeO₂–ZrO₂: effects of cerium to zirconium molar ratio. *RSC Advances*, 5, 54806– 54815.
- [73] Kim H., Kim T., Park H.J., Jeong K., Chae H., Jeong S., Lee C. and Kim C., 2012, Hydrogen production via the aqueous phase reforming of ethylene glycol over platinumsupported ordered mesoporous carbon catalysts: Effect of structure and frameworkconfiguration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 12187-12197.
- [74] Sakamoto T., Morishima H., Yoshida A. and Naito S., 2009, Marked Effect of Mo and Fe Addition Upon Liquid Phase Methanol Reforming with Water Over Al₂O₃ Supported Pt Catalysts. *Catalysis Letters*, **131**(3), 419-424.
- [75] Sakamoto T., Kikuchi H., Miyao T., Yoshida A. and Naito S., 2010, Effect of transition metal element addition upon liquid phase reforming of methanol with water over TiO₂ supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A, General*, **375**(1), 156-162.
- [76] Dietrich P., Wu T., Sumer A., Dumesic J., Jellinek J., Delgass, W., Ribeiro F. and Miller J., 2013, Aqueous Phase Glycerol Reforming with Pt and PtMo Bimetallic Nanoparticle Catalysts: The Role of the Mo Promoter. *Topics in Catalysis*, 56(18), 1814-1828.
- [77] Sakamoto T., Miyao T., Yoshida A. and Naito S., 2010, Effect of Re and Mo addition upon liquid phase methanol reforming with water over SiO₂, ZrO₂ and TiO₂ supported Ir catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**(12), 6203-6209.
- [78] Simonetti D.A., Kunkes E.L. and Dumesic, J.A., 2007, Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum-rhenium catalysts. *Journal* of Catalysis, 247(2), 298-306.
- [79] Zhang L., Karim A.M., Engelhard M.H., Wei Z., King D.L., and Wang L., 2012, Correlation of Pt–Re surface properties with reaction pathways for the aqueous-phase reforming of glycerol. *Journal of Catalysis*, **287**, 37-43.
- [80] Critical Raw Materials. [Online]. Available: https://www.crmalliance.eu/critical-raw-materials, consultato il 12/09/2020.
- [81] Rare Earth Elements-Critical Resources for High Technology. [Online]. Available: https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/, consultato il 12/09/2020.
- [82] Rynkowski J.M., Paryjczak T. and Lenik M., 1993, On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A, General*, **106**(1), 73-82.
- [83] Morales-Marín A., Ayastuy J.L., Iriarte-Velasco U., Gutiérrez-Ortiz M.A. and Chemical Technologies for the Environmental Sustainability Group (Corporate Author), 2019, Nickel
aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, **244**, 931-945.

- [84] Md Radzi M.R., Azizan M.T., Daud N.F.D.M., Topek M.A. and Abidin S.Z., 2018, Aqueous phase reforming of sorbitol over Ca doped Ni/Al₂O₃ for value-added chemicals production. *Materials Today: Proceedings*, 5(10), 21728-21736.
- [85] Manfro R., Da Costa A.F., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M, 2011, Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂. *Fuel Processing Technology*, **92**(3), 330-335.
- [86] Tao J., Hou L., Yan B., Chen G., Li W., Chen H., Cheng Z. and Lin F., 2020, Hydrogen Production via Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol over a Nickel–Iron Alloy Catalyst: Effect of Cobalt Addition. *Energy & Fuels*, 34(2), 1153-1161.
- [87] Huber G.W., Shabaker J.W. and Dumesic J.A., 2003, Raney Ni-Sn Catalyst for H₂ Production from Biomass-Derived Hydrocarbons. *Science (New York, N.Y.)*, **300**(5628), 2075-2077.
- [88] Shabaker J.W., Huber G.W. and Dumesic J.A., 2004, Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, 222(1), 180-191.
- [89] Shabaker J.W., Simonetti D.A., Cortright R.D. and Dumesic J.A., 2005, Sn-modified Ni catalysts for aqueous-phase reforming: Characterization and deactivation studies. *Journal* of Catalysis, 231(1), 67-76.
- [90] Xie F., Chu X., Hu H., Qiao M., Yan S., Zhu Y., He H., Fan K., Li H., Zong B. and Zhang X., 2006, Characterization and catalytic properties of Sn-modified rapidly quenched skeletal Ni catalysts in aqueous-phase reforming of ethylene glycol. *Journal of Catalysis*, 241(1), 211-220.
- [91] Wen G., Xu Y., Liu Q., Wang C., Liu H. and Tian Z., 2011, Preparation of Ce-modified Raney Ni Catalysts and Their Application in Aqueous-Phase Reforming of Cellulose. *Catalysis Letters*,141(12), 1851-1858.
- [92] Coronado I., Stekrova M., García Moreno L., Reinikainen M., Simell P., Karinen R., and Lehtonen J., 2017, Aqueous-phase reforming of methanol over nickel-based catalysts for hydrogen production. *Biomass and Bioenergy*, **106**, 29-37.
- [93] Li X., Yan B., Zhang J., Xu N., Tao J., Zhang R., Liu B., Sun Z. and Chen G., 2018, Hydrogen production by aqueous phase reforming of phenol derived from lignin pyrolysis over NiCe/ ZSM-5 catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(2), 649-658.
- [94] Tuza P.V., Manfro R.L., Ribeiro N.F.P. and Souza M.M.V.M, 2013, Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors. *Renewable Energy*, **50**, 408-414.
- [95] Manfro R.L., Pires T.P.M.D., Ribeiro N.F.P. and Souza M.M.V.M., 2013, Aqueous-phase reforming of glycerol using Ni–Cu catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors. Catalysis Science & Technology, 3(5), 1278-1287.
- [96] Rahman M.M., 2015, H₂ production from aqueous-phase reforming of glycerol over Cu-Ni bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(43), 14833-14844.
- [97] Rahman M.M., 2020, Aqueous-Phase Reforming of Glycerol over Carbon-Nanotube-Supported Catalysts. *Catalysis Letters*, **150**(9), 2674-2687.

- [98] Tanksale A., Zhou C., Beltramini J. and Lu G., 2009, Hydrogen production by aqueous phase reforming of sorbitol using bimetallic Ni–Pt catalysts: metal support interaction. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **65**(1), 83-88.
- [99] Rahman M.M., Church T.L., Variava M.F., Harris A.T. and Minett A.I., 2014, Bimetallic Pt–Ni composites on ceria-doped alumina supports as catalysts in the aqueous-phase reforming of glycerol. *RSC Advances*, 4(36), 18951-18960.
- [100] Espinosa-Moreno F., Balla P., Shen W., Chavarria-Hernandez J.C., Ruiz-Gómez M. and Tlecuitl-Beristain S., 2018, Ir-Based Bimetallic Catalysts for Hydrogen Production through Glycerol Aqueous-Phase Reforming. *Catalysts*, 8(12), 613.
- [101] Nozawa T., Mizukoshi Y., Yoshida A. and Naito S., 2014, Aqueous phase reforming of ethanol and acetic acid over TiO₂ supported Ru catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **146**, 221-226.
- [102] Waheed A., Wang X., Maeda N., Naito S. and Baiker A., 2019, Surface processes occurring during aqueous phase ethanol reforming on Ru/TiO₂ tracked by ATR-IR spectroscopy. *Applied Catalysis A, General*, **581**, 111-115.
- [103] Luo N., Ouyang K., Cao F. and Xiao T., 2010, Hydrogen generation from liquid reforming of glycerin over Ni–Co bimetallic catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 34(4), 489-495.
- [104] Chu X., Liu J., Sun B., Dai R., Pei Y., Qiao M. and Fan K., 2011, Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on Co/ZnO catalysts prepared by the coprecipitation method. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, **335**(1), 129-135.
- [105] Reynoso A.J., Ayastuy J.L., Iriarte-Velasco U., Gutiérrez-Ortiz M.A. and Chemical Technologies for the Environmental Sustainability Group (Corporate Author), 2018, Cobalt aluminate spinel-derived catalysts for glycerol aqueous phase, *Reforming. Applied catalysis. B, Environmental*, **239**, 86-101.
- [106] Menezes A.O., Rodrigues M.T., Zimmaro A., Borges L.E.P. and Fraga M.A., 2011, Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides. *Renewable Energy*, **36**(2), 595-599.
- [107] Wen G., Xu Y., Ma H., Xu Z. and Tian Z., 2008, Production of hydrogen by aqueousphase reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6657-6666.
- [108] Ravenelle R.M., Copeland J.R., Kim W.G., Crittenden J.C., and Sievers C., 2011, Structural Changes of γ -Al₂O₃-Supported Catalysts in Hot Liquid Water. *Acs Catalysis*, 1(5), 552-561.
- [109] Van Cleve T., Underhill D., Veiga R., Mariana, Sievers C., Medlin J. W., 2018, Enhanced Hydrothermal Stability of γ-Al₂O₃ Catalyst Supports with Alkyl Phosphonate Coatings. *Langmuir*, 34(12), 3619-3625.
- [110] Liu F., Okolie C., Ravenelle R.M., Crittenden J.C., Sievers C., Bruijnincx P.C.A. and Weckhuysen B.M., 2018, Silica deposition as an approach for improving the hydrothermal stability of an alumina support during glycerol aqueous phase reforming. *Applied Catalysis A, General*, **551**, 13-22.
- [111] Ciftci A., Peng B., Jentys A., Lercher J.A. and Hensen E.J.M., 2012, Support effects in the aqueous phase reforming of glycerol over supported platinum catalysts. *Applied Catalysis A, General*, **431-432**, 113-119.

- [112] Koichumanova K., Vikla A.K.K., Cortese R., Ferrante F., Seshan K., Duca D. and Lefferts L., 2018, In situ ATR-IR studies in aqueous phase reforming of hydroxyacetone on Pt/ZrO₂ and Pt/AlO(OH) catalysts: The role of aldol condensation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 232, 454-463.
- [113] Zhang J., Xu N., 2020, Hydrogen Production from Ethylene Glycol Aqueous Phase Reforming over Ni–Al Layered Hydrotalcite-Derived Catalysts. *Catalysts*, **10**(1), 54.
- [114] Fasolini A., Cespi D., Tabanelli T., Cucciniello R. and Cavani F., 2019, Hydrogen from Renewables: A Case Study of Glycerol Reforming. *Catalysts*, 9(9), 722.
- [115] Bastan F., Kazemeini M., Larimi A. and Maleki H., 2018, Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(2), 614-621.
- [116] Homsi D.H., 2012, Steam reforming of methane and ethanol over Co_xMg_{6-x}Al₂, Ru/Co_xMg_{6-x}Al₂ and Cu/Co_xMg_{6-x}Al₂ catalysts. Ph.D. Thesis, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France.
- [117] Boga D.A., Oord R., Beale A.M., Chung Y., Bruijnincx P.C.A. and Weckhuysen B.M., 2013, Highly Selective Bimetallic Pt-Cu/Mg(Al)O Catalysts for the Aqueous-Phase Reforming of Glycerol. *CHEMCATCHEM*, 5(2), 529-537.
- [118] Shabaker J.W., Huber G.W., Davda R.R., Cortright, R.D. and Dumesic J.A., 2003, Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported platinum catalysts. *Catalysis Letters*, **88**(1), 1-8.
- [119] Kaya B., Irmak S., Hasanoğlu A. and Erbatur O., 2015, Developing Pt based bimetallic and trimetallic carbon supported catalysts for aqueous-phase reforming of biomass-derived compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**(10), 3849-3858.
- [120] Kim T., Kim H., Jeong K., Chae H., Jeong S., Lee C. and Kim C., 2011, Catalytic production of hydrogen through aqueous-phase reforming over platinum/ordered mesoporous carbon catalysts. *Green Chemistry*, **13**, 1718-1728.
- [121] Goma D., Delgado J.J., Lefferts L., Faria J., Calvino J.J. and Cauqui M.Á., 2019, Catalytic Performance of Ni/CeO₂/X-ZrO₂ (X = Ca, Y) Catalysts in the Aqueous-Phase Reforming of Methanol. *Nanomaterials*, 9(11), 1582.
- [122] Iriondo A., Cambra J.F., Barrio V.L., Guemez M.B., Arias P.L., Sanchez-Sanchez M.C. Navarro R.M. and Fierro J.L.G., 2011, Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures. *Applied Catalysis B, Environmental*, **106**(1), 83-93.
- [123] Lee H., Shin G. and Kim Y., 2015, Characterization of supported Ni catalysts for aqueous-phase reforming of glycerol. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(7), 1267-1272.
- [124] Mehrabadi B.A.T., Eskandari S., Khan U., White R.D. and Regalbuto J.R., 2017, Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. *Advances in Catalysis*, 61, 1-35.
- [125] Knowles W.V., Nutt M.O. and Wong M.S., 2006, Supported Metal Oxides and the Surface Density Metric, in "*Catalyst Preparation: Science and Engineering*", (J.R. Regalbuto, Eds.), Chap. 11, CRC Press, Boca Raton, pp. 251-282. [ISBN 978-0849-37088-5].

- [126] Schüth F. and Unger K., 1997, Precipitation and coprecipitation, in "Handbook of heterogeneous catalysis", Vol. 1, (G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhein, pp. 72–86. [ISBN 978-3527-31913-8].
- [127] Louis C., 2006, Deposition-Precipitation Synthesis of Supported Metal Catalysts, in "Catalyst Preparation: Science and Engineering", (J.R. Regalbuto, Eds.), Chap. 14, CRC Press, Boca Raton, pp. 319-340. [ISBN 978-0849-37088-5].
- [128] de Jong K.P., 2009, *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhein, Germany.
- [129] Mäki-Arvela P. and Murzin D.Y., 2013, Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size. *Applied Catalysis A: General*, **451**, 251-281.
- [130] Mehrabadi B.A.T, Eskandari S., Khan U., White R.D. and Regalbuto J.R., Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts, in "Advances in Catalysis, Volume 61", (D.D.Eley, H. Pines and P.B. Weisz, Eds.), Chap.1, Elsevier Inc., Cambridge, pp. 1-35. [ISBN 978-0128-12078-1].
- [131] Esposito S., 2019, "Traditional" Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. *Materials*, **12**(4), 668.
- [132] El Doukkali M., Iriondo A., Arias P.L., Requies J., Gandarías I., Jalowiecki-Duhamel L. and Dumeignil F., 2012, A comparison of sol-gel and impregnated Pt or/and Ni based γalumina catalysts for bioglycerol aqueous phase reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 516-529.
- [133] Schubert U., 2015, Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process, in "The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications", Vol.1, First Edition, (Levy D. and Zayat M., Eds.), Chap.1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhein, pp.1-27. [ISBN 978-3527-33486-5].
- [134] El Doukkali M., Iriondo A., Cambra J.F., Jalowiecki-Duhamel L., Mamede A.S., Dumeignil F. and Arias P.L., 2013, Pt monometallic and bimetallic catalysts prepared by acid sol-gel method for liquid phase reforming of bioglycerol. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 368-369, 125-136.
- [135] Regalbuto J.R., 2006, Strong Electrostatic Adsorption of Metals onto Catalyst Supports, in "Catalyst Preparation: Science and Engineering", (J.R. Regalbuto, Eds.), Chap. 13, CRC Press, Boca Raton, pp. 297-318. [ISBN 978-0849-37088-5].
- [136] Zhong C. J. and Regalbuto J.R., 2013, Metal Nanoparticle Synthesis, in "Comprehensive Inorganic Chemistry II", (J. Reedijk and R.K. Poeppelmeier, Eds.), Chap. 7.04, Elsevier Inc., Cambridge, pp 75–102. [ISBN 978-0080-96529-1].
- [137] Wong A., Liu Q., Griffin S., Nicholls A. and Regalbuto J.R., 2017, Synthesis of ultrasmall, homogeneously alloyed, bimetallic nanoparticles on silica supports. *Science* (*New York, N.Y.*), **358**(6369), 1427-1430.
- [138] Feltes T.E., Espinosa-Alonso L., Smit E., D'souza L., Meyer R.J., Weckhuysen B.M. and Regalbuto J.R., 2010, Selective adsorption of manganese onto cobalt for optimized Mn/Co/TiO₂ Fischer–Tropsch catalysts. *Journal of catalysis*, 270(1), 95-102.
- [139] Cho H., Regalbuto J.R., 2015, The rational synthesis of Pt-Pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption. *Catalysis today*, **246**, 143-153.
- [140] Sinfelt J.H., 1973, Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals. *Advances in Catalysis*, **23**, 91-119.

- [141] Vannice V.M., 1977, The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the Group VIII metals. V. The catalytic behaviour of silica-supported metals. *Journal of Catalysis*, **50**(2), 228-236.
- [142] SHIMADZU ON-LINE TOC-VCSH. [Online]. Available: https://www.shimadzu.com/an/toc/lab/tocv-csh.html, consultato il 12/09/2020.
- [143] Vigna F., 2011, Studio, sviluppo e verifica sperimentale di sistemi per l'analisi della combustione e la misura delle emissioni inquinanti di un motore Diesel multijet. Tesi Magistrale. Università di Bologna, Bologna, Italia.

Ringraziamenti

A conclusione di questi cinque anni di università è imprescindibile un ringraziamento alla mia famiglia. Grazie per avere sempre appoggiato ogni mia decisione, per essere stata fonte di consigli nei momenti di bisogno e per avere garantito quella serenità personale che ha permesso di giungere a questo significativo traguardo.

Un enorme grazie agli amici che mi hanno accompagnato in questo percorso e, tra questi, grazie soprattutto ai compagni di avventure di via Sank. Senza di voi, questo bel capitolo della mia vita non sarebbe stato altrettanto piacevole. Il raggiungimento di questo traguardo è, senza alcuna ombra di dubbio, anche merito vostro.

Desidero ringraziare anche il professor Pirone e il professore Bensaid per la fiducia che hanno risposto in me, per i consigli dati e la comprensione che hanno avuto nei miei confronti in questo periodo.

Un grande grazie deve essere doverosamente rivolto anche a Peppe e Giulia che, nonostante le numerosissime difficoltà ed incertezze che hanno caratterizzato la vita e il lavoro di tutti negli ultimi mesi, sono riusciti a guidarmi e a consigliarmi con una encomiabile disponibilità.