

Полученные результаты можно использовать при разработке высокоактивного отечественного катализатора процесса скелетной изомеризации *n*-бутенов, применение которого повысит эффективность производства изобутена.

Литература

1. Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Гильмуллин Р.Р. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 18.
2. Чертов В.М., Зеленцов В.И. // Коллоидный журнал. 1973. № 4. С. 805.
3. Цыбуля С.В. Рентгеноструктурный анализ нанокристаллов, развитие методов и структуры метастабильных состояний в оксидах металлов нестехиометрического состава: Дис. докт. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2005.
4. Плясова Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов: Уч. пособие. Новосибирск: Изд-во Института катализа им. Г.К. Берескова СО РАН, 2001.
5. Ferreira M.L., Rueda E.H. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2002. Vol. 178. P.147.
6. Perot G., Guisnet M., Maurel R. // Ibid. 1976. Vol. 41. P. 14.
7. Guisnet M., Lemberton J., Maurel R., Perot G. // Ibid. 1977. Vol. 48. P. 166.
8. Dent A.L., Kokes R.J. // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75. P. 487.
9. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992.

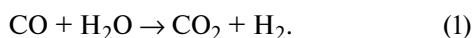
УДК 66.097.3

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НИТРАТА И ФОРМИАТА ЦЕЗИЯ НА СВОЙСТВА Cu–Zn–Al-КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ СО

© 2011 г. О.Л. Овсиенко

Технологический институт Восточно-Украинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк

Катализатор конверсии оксида углерода применяется в ряде химических производств: аммиака, водорода, защитных газовых сред. В присутствии катализатора идет реакция:



Помимо основной (1), идут побочные реакции образования метанола:



Присутствие в конвертированном газе метанола нежелательно: во-первых, на его образование рас-

ходуется водород; во-вторых, присутствие метанола ухудшает качество технологического конденсата, используемого в производственном цикле; в-третьих, содержание метанола в технологическом газе увеличивает степень экологической опасности производства. Поэтому актуальна разработка катализатора низкотемпературной конверсии СО, обеспечивающего минимальную концентрацию метанола как побочного продукта реакции.

Известно, что катализаторные компании, такие, как «Haldor Topsoe», «Süd-Chemie», активно работают над созданием низкометанольных катализаторов конверсии СО, но публикаций, касающихся способов и механизмов ингибирования образования CH_3OH , практически нет. Анализ опубликованных результатов исследований показывает, что в качестве добавок, снижающих выход метанола в реакции

Овсиенко О.Л. – канд. хим. наук, зам. директора по научной и воспитательной работе. Тел.: +38(064) 522-78-02. E-mail: ovsienko@sti.lg.ua

конверсии CO, могут использоваться щелочные металлы [1–7]. Ингибирующее влияние щелочных добавок связывают с их основностью, которая возрастает в ряду: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$.

В данной работе исследовано влияние добавок Cs в виде CsNO_3 и CsCOOH , вводимых на разных стадиях приготовления катализатора низкотемпературной конверсии CO, на его каталитические и физико-химические свойства в рамках решения задачи создания высокоактивной модификации, обеспечивающей минимальное образование побочного метанола; охарактеризованы степень влияния Cs на активность катализатора в отношении синтеза метанола и основного процесса — паровой конверсии CO; опробованы два варианта внесения промоторов: в готовую прокаленную катализаторную массу перед ее таблетированием и в полупродукт производства катализатора — гидроксокарбонатную массу.

Методики эксперимента

Приготовление образцов

Образцы Cu–Zn–Al катализатора состава 1 CuO/1 ZnO/0,16 Al_2O_3 готовили осаждением нитратного Cu–Zn–Al раствора (соотношение металлов в пересчете на оксиды — 1 CuO : 1 ZnO : 0,08 Al_2O_3) раствором Na_2SO_3 с последующей добавкой в суспензию порошкообразного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ промышленного производства ($S_{\text{БЭТ}} \approx 230 \text{ м}^2/\text{г}$) в количестве 50 % от общего содержания в образце. Полученную суспензию отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали. Из прокаленной массы прессовали таблетки с добавлением графита. Фракции таблеток тестировали на каталитическую активность. Добавки цезия вводили в образцы катализатора на разных стадиях их приготовления: в образцы первой группы — в прокаленную катализаторную массу перед операцией таблетирования, в образцы второй группы — в полупродукт (карбонатную массу — отмытые от нитрата натрия смешанные гидроксокарбонаты меди и цинка).

Щелочную добавку в обоих случаях вносили мокрым смешением (влажность массы $\approx 65\%$) с последующей сушкой массы, которую затем прокаливали 3 ч при 180°C для разложения гидроалюминатов.

В каждую серию был включен «холостой» образец, приготовленный с соблюдением вышеописанных условий технологии без добавки щелочного металла.

Исследование активности и физико-химических свойств

Активность катализаторов в реакции конверсии CO определяли при атмосферном давлении на лабораторной установке с объемом загрузки катализатора 3 см^3 (фракция 0,5–1,0 мм) при 180°C в соответствии с методикой ГТУ У 6-04687873.047–2000. Восстанавливали катализатор водородом 3 ч в токе реакционной смеси при $200\text{--}220^\circ\text{C}$. Объемная скорость парогазовой реакционной смеси во время испытаний — 5000 ч^{-1} при соотношении пар : газ = 0,7 : 1; содержание CO в смеси с азотом — 10 об.%. Для определения стабильности катализатора проводили его перегрев 3 ч при 350°C в реакционных условиях.

Активность в реакции образования метанола изучали на лабораторной установке при давлении 3 МПа, составе реакционного газа, об. %: 3 CO; 12 CO_2 ; 20 N_2 ; ост. H_2 ; соотношении пар : газ = 1 : 3; температуре испытаний 220°C ; объем загрузки катализатора 6 см^3 (фракция 2–3 мм); восстанавливали катализатор азотоводородной смесью. Содержание метанола в конденсате определяли хроматографически. Анализ повторяли 4 раза с 1-ч интервалом, в качестве сравнительной характеристики образцов брали среднее арифметическое значение.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-7 с высокотемпературной камерой-приставкой в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Размер кристаллитов меди в восстановленных образцах определяли *in situ* с использованием программного комплекса PDWin.

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q-1500 D в воздушной среде при непрерывном подъеме температуры от 20 до 1000°C со скоростью 10 град/мин. Масса навески 200 мг.

Поверхность меди определяли хроматографически по низкотемпературной хемосорбции кислорода.

Содержание цезия в катализаторе контролировали методом рентгеноспектрального анализа.

Экспериментальные результаты

Результаты испытаний промотированных цезием образцов катализатора в реакции образования метанола представлены на рис. 1.

Влияние щелочной добавки 0,5 % Cs проявляется в уменьшении количества образующегося метанола с 0,45 до 0,3–0,4 % по сравнению с образцом без до-

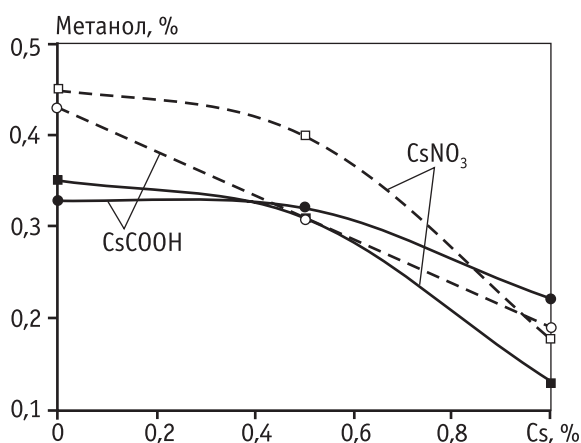


Рис. 1. Активность катализатора в побочной реакции образования метанола (3 МПа; 220 °С; пар : газ = 1 : 3; состав сухого газа, об. %: 3 CO, 12 CO₂, 20 N₂, ост. H₂; кривые: сплошные – оксидная масса, штриховые – карбонатная)

бавки. С увеличением содержания цезия до 1 % выход метанола снижается до 0,12–0,2 %. Значительных отличий в характере влияния Cs, внесенного в катализатор в форме нитратного и формиатного химических соединений, не наблюдается. Отметим, что процедура обработки оксидной катализаторной массы водой (0 % Cs) снижает активность катализатора в реакции образования CH₃OH.

Результаты испытаний образцов с добавкой Cs в реакции конверсии CO показывают, что внесение Cs негативно влияет на каталитическую активность в основной реакции (рис. 2). Кривые отражают общую тенденцию изменения активности. Сравнивая образцы, промотированные нитратом и формиатом цезия, можно отметить несколько меньшее негативное влияние формиата. Более существенные расхождения обусловлены технологией промотирования. Внесение в карбонатную массу (0,5 % Cs) в виде нитрата или формиата не снижает активность катализатора в основной реакции. При внесении 1 % Cs в карбонатную массу степень конверсии CO уменьшается незначительно: от 93 до 88–91 %. Промотирование оксидной массы цезием (0,5 %) приводит к такому же снижению активности катализатора, как промотирование 1 % Cs карбонатной массы (на 3–5 % относительных), а внесение 1 % Cs в оксидную массу в виде нитрата или формиата снижает степень конверсии CO до недопустимо низкого уровня – 75 % (в соответствии с ТУ У 6-04687873.047–2000 этот показатель должен быть не менее 92 % [8]).

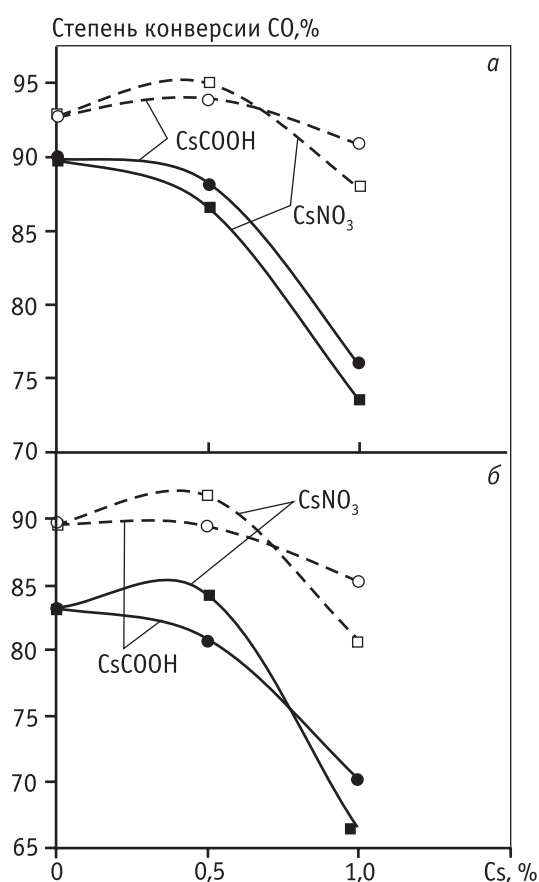


Рис. 2. Активность катализатора с различным содержанием Cs в реакции конверсии CO (0,1 МПа, 180 °С, пар : газ = 0,7 : 1; состав сухого газа, об. %: 10 CO, ост. N₂) а – до перегрева; б – после перегрева в реакционных условиях; кривые: сплошные – оксидная масса, штриховые – карбонатная

Результаты испытаний промотированных образцов после их перегрева при 350 °С в реакционных условиях представлены на рис. 2, б. Воздействие высокой температуры, превышающей температуру эксплуатации (200–250 °С), с некоторым приближением моделирует состояние катализатора после его продолжительного пробега и позволяет провести сравнительную оценку стабильности.

Как видно, характер зависимостей активности образцов до и после их перегрева идентичен (рис. 2). На основании полученных данных можно утверждать, что внесение 0,5 % Cs не оказывает значительного негативного влияния на активность катализатора. Более того, промотирование катализаторной массы нитратом цезия на 2–3 % повышает степень конверсии CO. Присутствие 1 % Cs резко снижает активность образцов (особенно тех, в которые добавка вводилась в оксидную массу: их степень конверсии уменьшается до 67–70 %). В соответствии с

ТУ У 6-04687873.047–2000 [8] допускается снижение степени конверсии после перегрева не более чем на 10 %. Отметим качественное различие влияния нитрата и формиата цезия. При концентрации 0,5 % Cs наблюдается слабое негативное влияние при его внесении в катализатор в виде CsCOOH и полное отсутствие негативного влияния при его внесении в виде CsNO₃, а концентрация 1 % Cs обуславливает негативное влияние цезия Cs, проявляемое в большей мере в случае его внесения в виде CsNO₃ (см. рис. 2, а).

Для образцов, подвергшихся воздействию высоких температур в реакционных условиях, негативное влияние промотора в значительной степени зависит от способа введения добавки. Степень конверсии образцов с 0,5 % Cs, внесенными в оксидную массу, на ~ 10 % ниже, чем образцов с таким же содержанием Cs, но внесенным в карбонатную массу (см. рис. 2, б). При содержании 1 % Cs эта разница усиливается: степень конверсии СО образцов, промотированных на разных стадиях приготовления катализатора, отличается на 15–20 %.

После перегрева образцов при 350 °С в реакционных условиях отчетливым становится негативное влияние процедуры обработки оксидной катализа-

торной массы водой (см. рис. 2, б, 0 % Cs). Происходит существенное (до 10 %) снижение активности катализатора. Аналогичный эффект наблюдается для побочной реакции синтеза метанола (см. рис. 1).

Удельная поверхность меди. Активным компонентом Cu–Zn–Al-катализаторов конверсии СО является медь, удельная поверхность которой, как правило, коррелирует с активностью катализатора.

Добавки Cs снижают величину удельной поверхности Cu (рис. 3, а): при содержании 0,5 % Cs — на ~10 %, при содержании 1 % Cs — на 20–25 %. Можно отметить несколько меньшее негативное влияние Cs в случае его внесения в катализатор в виде формиатного соединения по сравнению с нитратным. В значительно большей степени на поверхность меди влияет способ введения добавки. Добавка 1 % Cs в оксидную массу приводит к уменьшению удельной поверхности меди с 27–28 до 21–23 м²/г, а в карбонатную массу — до 25 м²/г. Данные по удельной поверхности активного медного компонента катализатора с добавками Cs хорошо согласуются с данными по активности.

Результаты измерений удельной поверхности меди образцов, которые подверглись воздействию высокой температуры и реакционных условий в испытаниях по определению степени конверсии СО, приведены на рис. 3, б.

После перегрева более отчетливо проявляется меньшее негативное влияние Cs в случае его внесения в катализатор в виде формиата. Наибольшее негативное влияние Cs на поверхность меди оказывается при его внесении в виде нитратного соединения в оксидную катализаторную массу.

Кристаллическая структура. Исходный коммерческий катализатор низкотемпературной конверсии СО представляет собой смесь высокодисперсных оксидов меди и цинка. Кроме оксидов в катализаторе содержатся небольшие количества недоразложившихся при прокаливании смешанных гидроксокарбонатных соединений основных компонентов, выявляемые термографией. Размер кристаллитов оксида цинка близок к рентгеноаморфности (2–3 нм). Размер кристаллитов оксида меди несколько выше (3–4 нм).

На рис. 4 приведены зависимости среднего размера кристаллитов активного медного компонента катализатора от содержания промотора.

Размер кристаллитов связан обратно пропорциональной зависимостью с площадью поверхности катализатора. С увеличением содержания Cs кристалличность CuO возрастает (см. рис. 4). Негативное

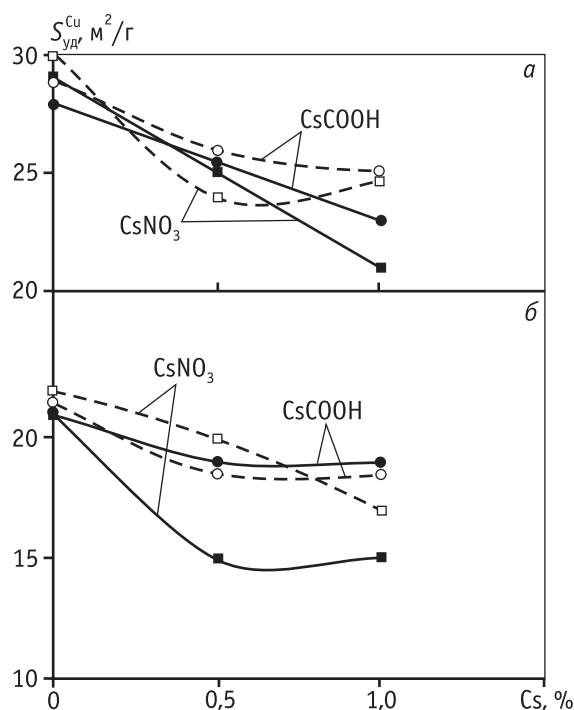


Рис. 3. Удельная поверхность меди катализатора а – в исходном состоянии; б – после воздействия реакционных условий при испытании активности в реакции конверсии СО; сплошные кривые – оксидная масса, штриховые – карбонатная

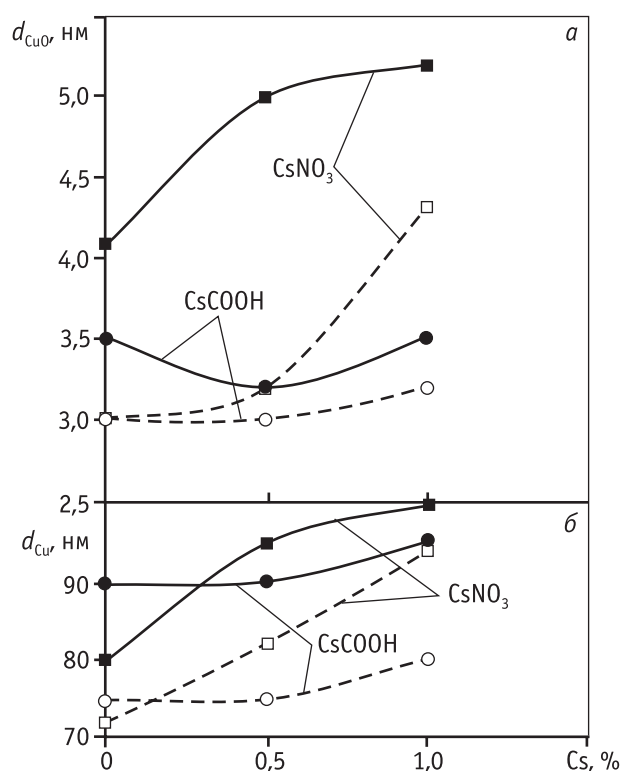
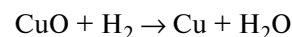


Рис. 4. Средний размер кристаллитов медного компонента катализатора в исходном состоянии (а) и после воздействия реакционных условий (б)

Сплошные кривые – оксидная масса, штриховые – карбонатная

влияние Cs слабее в случае исходного формиатного соединения. Внесение 0,5 % Cs в виде CsCOOH на кристалличность CuO практически не влияет.

Характер влияния Cs на кристаллическую структуру сохраняется после того, как катализатор переводится из оксидного состояния в активированное (восстановленное) (рис. 4, б). Во время активации идет восстановление меди:



с образованием фазы мелкокристаллической меди.

Присутствие 0,5 % Cs не влияет на кристалличность Cu в случае внесения промотора в виде формиатного соединения. Внесение 1 % Cs в виде формиата увеличивает размер кристаллитов Cu всего на 5 % по сравнению с непромотированными образцами, а внесение 1 % Cs в виде нитрата увеличивает размер кристаллитов меди на 20 %.

На кристалличность медного компонента образцов распространяется закономерность более негативного влияния промотора при его внесении в прокаленную массу по сравнению с внесением в карбонатную массу (рис. 4, б).

Из-за высокой дисперсности ZnO (близкой к рентгеноморфности) выявить влияние промотора на этот компонент катализатора методом рентгенографии не удастся.

Результаты термогравиметрического анализа образцов катализатора

Масса	Cs, %	H ₂ O		ГА		ГО		ДГЦ		ДМ		АІ		С		Σ, мас.%
		<i>t</i> _{т-эфф.} , °С	мас. %	<i>t</i> _{т-эфф.} , °С	мас. %	<i>t</i> _{т-эфф.} , °С	мас. %	<i>t</i> _{т-эфф.} , °С	мас. %	<i>t</i> _{т-эфф.} , °С	мас. %	<i>t</i> _{т-эфф.} , °С	мас. %	<i>t</i> _{т-эфф.} , °С	мас. %	
CsNO ₃																
Оксидная	0	90	3,5	180	1,5	260	2,0	290	2,0	370	3,0	500	2,5	740	2,7	15,0
	0,5	100	3,8	180	1,5	240	2,5	290	3,5	360	3,0	500	2,2	740	2,7	17,5
Карбонатная	1	100	3,5	180	1,5	—	—	290	5,2	350	3,0	490	2,0	740	2,7	16,0
	0	100	3,0	180	2,1	—	—	290	4,0	380	3,2	520	2,5	740	2,5	19,6
	0,5	95	4,0	180	3,5	230	1,2	290	3,5	380	3,5	510	3,0	740	2,7	22,1
	1	90	3,0	170	4,0	—	—	290	3,2	370	3,0	510	3,0	740	2,7	19,4
CsCOOH																
Оксидная	0	100	2,5	170	3,0	260	2,0	290	2,0	370	3,0	520	1,0	740	2,4	16,8
	0,5	100	2,5	170	2,7	240	2,5	290	3,5	370	2,1	530	1,2	740	2,5	17,9
	1	100	3,0	180	2,2	—	—	290	5,2	360	2,5	530	1,0	740	2,2	17,3
Карбонатная	0	100	3,5	180	1,5	—	—	290	5,2	370	3,0	520	2,0	740	2,4	18,0
	0,5	90	2,7	180	1,5	240	1,2	300	3,2	370	2,5	510	3,0	740	2,7	17,1
	1	90	3,0	170	4,0	—	—	300	3,5	370	2,6	510	3,0	740	2,7	19,4

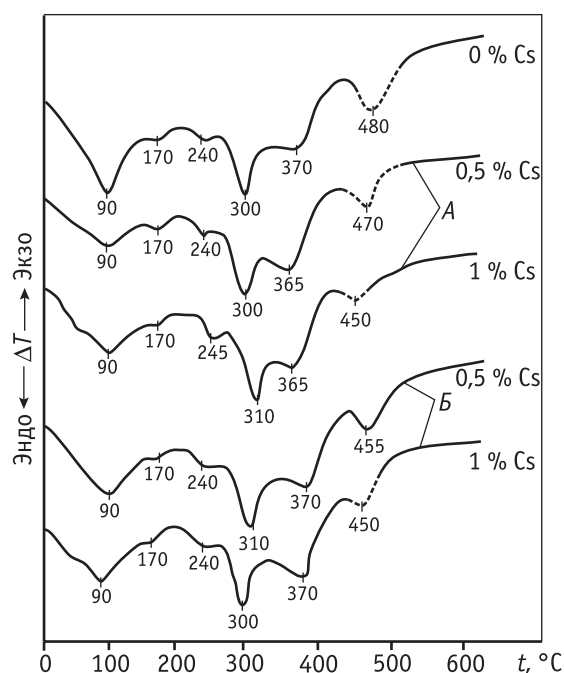


Рис. 5. Кривые ДТА промотированной цезием карбонатной катализаторной массы: А – CsNO_3 , Б – CsCOOH

Фазовый состав. С целью выяснения механизмов действия Cs было проведено изучение фазового состава всех экспериментальных образцов методом термогравиметрии (см. таблицу).

Данные исследований показывают, что в состав образцов катализатора, кроме основных фаз CuO и ZnO , входят: влага (H_2O) гидроалюминат цинка (ГА), гидроксид алюминия (ГО), деформированный гидроцинкит (дГЦ), деформированный малахит (дМ), графит (С), которые идентифицируются по термическим эффектам разложения соответственно при t , °С: 90–100, 170–180, 230–260, 290–300, 350–380 и 740 [9, 10]. Эндотермический эффект при 490–530 °С относится к фазовому переходу $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что Cs негативно влияет на количество и термоустойчивость фазы деформированного малахита (твёрдого раствора цинка в гидроксокарбонате меди), определяющей в значительной мере активность катализатора [9]. По мере увеличения количества цезия термический эффект разложения твёрдого раствора несколько смещается в низкотемпературную область: с 370–380 до 350–360 °С. Это свидетельствует о снижении растворимости цинка в гидроксокарбонате меди [9, 10]. Негативное воздействие CsNO_3 проявляется в

большей степени, чем CsCOOH . Внесение Cs в карбонатную массу предпочтительнее его внесения в оксидную массу.

Кроме того, эндотермический эффект в области 500–530 °С (перехода $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в Cs-содержащих образцах смещается на 10 °С. Что касается других фаз, то системных расхождений не наблюдается.

Для подтверждения полученных данных было проведено термографирование образцов, высушенных после внесения добавки в карбонатную массу, но не доведенных до готового состояния (без прокаливания при 300 °С) (рис. 5). Для карбонатных оксидных образцов также наблюдается некоторое снижение температуры максимума разложения фазы деформированного малахита и эндотермического эффекта перехода $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Выводы

1. Добавки 1 % Cs в виде нитрата или формиата позволяют снизить активность катализатора конверсии CO в реакции образования метанола в 2,5–3 раза. Добавки 0,5 % Cs менее эффективны, поскольку уменьшают выход метанола не более чем на 30 %.

2. Добавка цезия в полупродукт производства катализатора — карбонатную массу предпочтительнее по сравнению с оксидной массой, поскольку приводит к большему снижению выхода побочного метанола и оказывает меньшее негативное влияние на активность в основной реакции, термостабильность, фазовый состав, кристалличность и удельную поверхность активного компонента катализатора.

3. При внесении в катализатор 1 % Cs в виде CsCOOH наблюдается меньшее негативное влияние на основные характеристики катализатора (активность в основной реакции конверсии CO, поверхность активного медного компонента, термостабильность кристаллической структуры), чем при внесении того же количества Cs в виде CsNO_3 .

4. Цезий оказывает спекающее действие на кристаллическую структуру катализатора, способствует рекристаллизации основных фаз. Увеличение размеров кристаллитов с увеличением содержания Cs обуславливает уменьшение удельной поверхности активного медного компонента.

5. Добавка цезия влияет на фазовый состав катализатора, уменьшая количество фазы деформированного малахита и снижая ее термостабильность. Кроме того, присутствие Cs изменяет состояние фа-

зы γ -AlOOH — температура дегидратации смещается в область более низких температур (на $\approx 10^\circ\text{C}$).

Литература

1. Pat. 2490215 (Fr). Procédé pour la préparation de mélanges de méthanol et d'alcools supérieurs et mélanges ainsi obtenus / A. Paggini, V. Lagana, G. Manara, V. Fattore. 1982.
2. Pat. 2110558 (GB). Catalyst and its use for producing methanol/higher alcohol mixtures / V. Fattore, B. Notary, A. Paggini, V. Lagana. 1983.
3. Pat. 5530168 (USA). Process for synthesis of C.sub.2+Aliphatic alcohol in a slurry reactor comprising an in-situ catalyst impregnation step / R.P. Underwood, B.A. Toseland, T.A. Dahl, J.F. Hugo. 1996.
4. Муренкова А.А., Маркова А.С., Литовченко Н.Н. и др. Влияние калия на структуру и каталитические свойства Zn—Cr—K катализатора синтеза смеси спиртов C₁—C₅ // Сб. «Технология синтетического метанола», М.: НИИТЭХИМ, 1989.
5. Курина Л.Н., Итина Г.В., Леонов В.С., Суцкая Л.Э. Физико-химическое изучение катализаторов синтеза метанола и совместного синтеза метанола и высших спиртов // Физико-химические основы синтеза метанола «Метанол-3» // Тез. докл. III Всесоюзн. совещ. Новомосковск, 1986.
6. Костров В.В., Морозов Л.Н., Борисов А.С., Титова Л.Н. Твердофазное взаимодействие при термообработке нанесенных катализаторов CuO, ZnO, K₂O/Al₂O₃ // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1988. Т. 31, № 1. С. 62
7. Бремер Г., Вендлант К.П. Введение в гетерогенный катализ. М.: Мир, 1981.
8. Катализатор медь-цинк-алюминиевый (СНМ-У, СНК-2). ТУ У 6-04687873.047—2000.
9. Овсиенко О.Л., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. Методики тестирования и их использование для исследования медьсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности. 2004. № 2. С. 27.
10. Овсиенко О.Л., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. Медь-цинк-алюминиевые катализаторы синтеза метанола // Украинский химический журнал. 1998. № 7—8. С. 97.

UDK 662.769

H₂ PRODUCTION BY STEAM REFORMING OF BIOETHANOL

© 2011 г. **Cesare Biffi,**
Ilenia Rossetti

Dip. Chimica Fisica ed Elettrochimica,
Università degli Studi di Milano, Italy

Introduction

In situ H₂ production to be applied to fuel cell systems seems to be a promising way to exploit the potentialities of H₂ as an energy vector, so avoiding the problem of its storage and delivery. Many ways are proposed to produce clean H₂, i.e. without a net emission of CO₂, such as water electrolysis, photo-promoted water splitting. However, the

most mature technology nowadays seems the reforming of biomass derived substrates, such as bioethanol [1—5].

Three different series of Ni-based catalysts were here synthesised. Al₂O₃, TiO₂ and La₂O₃ were chosen as supports and the Ni loading was varied between 5 and 15 wt.% for each set of samples. Metallic Ni was chosen as cheaper active phase with respect to noble metals [6, 7] due to its good C—C bond breaking activity.

Ni supported on Al₂O₃ was prepared at first, because it is the most common SR catalyst commercially available [8] and it was here assumed as reference material. The big problem when using alumina as support is extensive

Biffi Cesare — Ph.D. student, Dip. Chimica Fisica ed Elettrochimica, Università degli Studi di Milano. v. C. Golgi 19, I-20133 Milano, Italy.
Tel.: +39-02-503-142-56. E-mail: cesare.biffi@unimi.it

Ilenia Rossetti — PhD, Senior researcher, Dip. Chimica Fisica ed Elettrochimica, Università degli Studi di Milano. v. C. Golgi 19, I-20133 Milano, Italy.
Tel.: +39-02-503-140-59. E-mail: ilenia.rossetti@unimi.it