Materiali

RICERCA E PROSPETTIVE TECNOLOGICHE ALLE SOGLIE DEL 2000

MILANO, 10-14 NOVEMBRE 1997

SETTIMANA TECNOLOGICA
NELL'AMBITO DEL PROGRAMMA
100 ANNI FAST

APPLICAZIONE DI CATALIZZATORI DI TIPO PEROVSKITICO PER L'ABBATTIMENTO DI VOC CLORURATI

A.A. Barresi, A. Delmastro, P. Piccinini, L. Paglicci and G. Baldi

Vol. 1, 775-782

ATTI DEL CONVEGNO-ESPOSIZIONE

Volume 1

COMITATO PROMOTORE

Presidente:
WALTER NICODEMI, Fast, Federazione delle associazioni scientifiche e tecniche, Milano

GIAN NICOLA BABINI, Irtec, Istituto ricerca tecnologie ceramiche, Faenza (Ra)
ERMANNO BARNI, Aictc, Associazione italiana di chimica tessile e coloristica, Milano
CLAUDIO BATTISTONI, Ct-Cnr, Comitato tecnologico Consiglio nazionale delle ricerche, Roma
GIAN FILIPPO BOCCHINI, esperto, Rapallo (Ge)
PIERLUIGI BONORA, Università di Trento
ERBERTO BOTTI, Sig, Società italiana gallerie, Milano
EDOARDO BREGANI, Ciam, Collegio degli ingegneri e architetti di Milano
ROBERTO BRUNO, Csm, Centro sviluppo materiali, Roma
PIERO BUFALINI, Aim, Associazione italiana di metallurgia, Milano
SANDRO BUZZI, Aitec, Associazione italiana tecnico economica del cemento, Roma
FRANCESCO CANNATA, Csa-Cnr, Comitato scienze agrarie Consiglio nazionale delle ricerche, Porano (Tr)
FABIO CARASSITI, Ct-Cnr, Comitato tecnologico Consiglio nazionale delle ricerche, Roma
LUIGI CASSAR, Ctg, Centro tecnico di gruppo, Italcementi group Bergamo
RANIERI CIGNA, Università La Sapienza di Roma
ROMANO CIPOLLINI, Csc-Cnr, Comitato scienze chimiche Consiglio nazionale delle ricerche, Roma
PIERFRANCO CISELLI, Fiat Dapi, Direzione ambiente e politiche industriali, laboratori centrali, Torino
MARIO COLLEPARDI, Università di Ancona
ROBERTO CONTRO, Politecnico di Milano
GUIDO CORBELLA, Istituto italiano imballaggio, Milano
IGNAZIO CRIVELLI VISCONTI, Università di Napoli
GABRIELE DI CAPRIO, Consigliere Fast
GIACOMO ELIAS, Uni, Ente italiano di unificazione, Milano
DANTE GATTESCHI, Incm, Consorzio interuniversitario nazionale per la chimica dei materiali, Firenze
FRANCESCO JOVANE, Politecnico di Milano
ANDREA LAPICCIRELLA, Pf materiali speciali Consiglio nazionale delle ricerche, Roma
BRUNO MARCANDALLI, Stazione sperimentale per la seta, Milano
SERGIO MERIANI, Università di Trieste
LUIGI NICOLAIS, Università di Napoli
ANDREA PAVAN, Politecnico di Milano
GIOVANNI PONTINI, Teksid, Torino
RUGGERO REVELLI, Istituto italiano del rame, Milano
DAVID G. RICKERBY, Ccr, Centro comune di ricerca, Ispra (Va)
CARLO RIZZUTO, Infm, Istituto nazionale fisica della materia, Genova
GIUSEPPE SIRONI, Federchimica, Federazione nazionale delle industrie chimiche, Milano
GIACINTO SPEGIORIN, Aei, Associazione elettrotecnica ed elettronica italiana-Ufficio centrale, Milano
MARGHERITA SUPERCHI, Cisgem-Cciaa, Centro informazione e servizi gemmologici-Camera di commercio industria e artigianato, Milano
STANISLAO VALOTI, Anipla, Associazione nazionale italiana per l'automazione-sezione di Milano
CORRADO VENOSTA, Istituto italiano dei plastici, Milano
GIUSEPPE VISCIGLIO, Aictc, Associazione italiana di chimica tessile e coloristica, Milano
SESTO VITICOLI, Cnr-Miter, Consiglio nazionale delle ricerche-Istituto nazionale materiali innovativi e relative tecnologie, Roma
MARIA LUISA VITOBELLO, Defop, Disegno e fabbricazione oggetti preziosi, Milano
LUIGI ZERILLI, Sci, Società chimica italiana-sezione Lombardia, Milano

APPLICAZIONE DI CATALIZZATORI DI TIPO PEROVSKITICO PER L'ABBATTIMENTO DI VOC CLORURATI

Antonello A. Barresi*, Alessandro Delmastro, Paola Piccinini, Luigi Paglicci, Giancarlo Baldi

Dip. Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino

Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino
fax: +39-11-5644699; e-mail: barresi@polchi1.polito.it

Sommario - E' stata studiata l'attività catalitica del $LaCr_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ nella combustione di composti clorurati in fase gassosa, utilizzando 1,1,2-tricloroetano e 1,1,2-tricloroetilene come composti test. Nel campo di temperature studiate la reazione procede con meccanismo omogeneo-eterogeneo. Il catalizzatore riduce la selettività verso composti di combustione parziale, aumentando quella verso la formazione di CO_2 e Cl_2.

Abstract - The catalytic activity of $LaCr_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ in the combustion of chlorinated compounds in the gas phase has been investigated; 1,1,2-trichloethane and 1,1,2-trichloroethylene have been considered as test compounds. It the temperature range considered the reaction proceeds trough an homogeneous-heterogeneous mechanism. The catalyst reduces the selectivity towards the formation of PICs, increasing that toward CO_2 e Cl_2.

1. INTRODUZIONE

Ossidi del tipo ABO_3 a struttura perovskitica, con i cationi nei siti di tipo B (metalli di transizione) circondati ottaedricamente da ossigeno ed i cationi nei siti di tipo A (metalli delle terre rare o alcalino terrosi) localizzati nelle cavità formate da questi ottaedri, sono già da tempo oggetto di particolare interesse per le loro potenziali proprietà catalitiche nei processi di combustione a bassa temperatura, nel controllo delle emissioni contenenti NO_x, etc. Recentemente è stata riservata particolare attenzione a questi composti, come catalizzatori per ossidazione completa, soprattutto in considerazione della loro elevata stabilità termica e meccanica; particolarmente interessante è per esempio la possibilità di impiego in nuove applicazioni quali ad esempio le turbine a gas, che richiedono temperature di esercizio decisamente superiori a quelle dei combustori catalitici tradizionali (Tejuca *et al.*, 1989; Seiyama, 1992; Zwinkels *et al.*, 1993).

Tali composti presentano spesso la possibilità di variare reversibilmente il loro contenuto di ossigeno ($ABO_{3+\delta}$) per la presenza di elementi in grado assumere vari stati di ossidazione in funzione della temperatura e della pressione parziale di ossigeno nella fase gassosa.

Gli ossidi di tipo perovskitico con i siti A e/o B parzialmente sostituiti sono inoltre in grado di adsorbire e desorbire grandi quantità di ossigeno; in realtà gran parte dell'ossigeno è non solo adsorbito superficialmente ma assorbito all'interno del reticolo (Seiyama *et al.*, 1985). E' stato messo in evidenza che a temperatura superiore a 800°C l'ossigeno che si libera (ossigeno β) proviene dal reticolo, ed è imputabile ad una parziale riduzione dei cationi presenti nei siti di tipo B; il contributo di questo ossigeno nelle reazioni di ossidazione diviene importante solo ad alta temperatura (*intrafacial reactions*), e per reazioni di ossidazione parziale (Shimizu, 1992).

L'ossigeno maggiormente attivo a temperature relativamente basse, e responsabile di reazioni di combustione completa (*suprafacial reactions*), è quello di tipo α. In esperimenti TPD si libera a temperature inferiori a 800°C; esso è sostanzialmente ossigeno

precedentemente adsorbito in modo dissociativo e accomodato nelle lacune presenti nel reticolo. La sostituzione del catione presente nei siti A con uno a grado di ossidazione minore provoca infatti la formazione di lacune di ossigeno e/o l'aumento del grado di ossidazione di una frazione dei cationi B; gli atomi di ossigeno in prossimità di questi cationi, più debolmente legati, possono desorbire come ossigeno α. L'adsorbimento ed il desorbimento di questo ossigeno è naturalmente accompagnato da una variazione del grado di ossidazione del catione B, e quindi le reazioni di ossidazione completa procedono secondo un meccanismo redox.

E' possibile provocare il passaggio di una parte dei cationi B ad un grado di ossidazione maggiore, aumentando quindi l'attività catalitica della perovskite, anche per mezzo di una sostituzione parziale dei cationi B con altri di grado di ossidazione inferiore: si è visto, ad esempio, che la sostituzione del Cr^{3+} con Mg^{2+} provoca il passaggio di una uguale frazione di Cr(III) allo stato di ossidazione (IV), con conseguente aumento dell'attività catalitica nella combustione di idrocarburi (Ronchetti *et al.*, 1996; Saracco *et al.*, 1996; Geobaldo *et al.*, 1997).

Recentemente è stato proposto l'uso di catalizzatori di tipo perovskitico per il trattamento di effluenti gassosi contenenti idrocarburi clorurati, e si è iniziato a studiare l'influenza della natura dei cationi in posizione A e B sia sull'attività e selettività del catalizzatore, sia sulla sua resistenza all'avvelenamento ad opera dell'acido cloridrico formato (Sinquin *et al.*, 1995; Schneider *et al.*, 1995a; 1995b; 1996). In alcuni casi l'attività dei catalizzatori perovskitici è risultata simile a quella di catalizzatori a base di platino; va però messo in evidenza che l'attività è strettamente legata alla superficie specifica, e questa per le perovskiti, pur essendo fortemente influenzata dalle modalità di preparazione, è in genere ancora decisamente inferiore a quella dei normali catalizzatori commerciali.

In questo lavoro verranno discussi i risultati preliminari ottenuti nello studio della distruzione in fase gassosa di composti clorurati saturi ed insaturi su catalizzatori a base di cromito di lantanio parzialmente sostituito con magnesio ($LaCr_{0.6}(III)Cr_{0.2}(IV)Mg_{0.2}O_3$). L'obiettivo della ricerca è lo studio dell'effetto sull'attività catalitica e sulla stabilità e resistenza ai veleni della sostituzione parziale del catione B con un elemento a grado di ossidazione inferiore, ed in particolare con il magnesio: le due serie $LaCr_{1-x}Mg_xO_3$ (a simmetria ortorombica) e $LaMn_{1-x}Mg_xO_{3+\delta}$ (a simmetria romboedrica) verranno esaminate in dettaglio.

Il cromito di lantanio è stato prescelto, nonostante l'attività del composto non sostituito sia inferiore a quella delle corrispondenti perovskiti di manganese e cobalto, in considerazione della sua stabilità ad alta temperatura e nei processi ossidoriduttivi e soprattutto perché, mentre i catalizzatori commerciali a base di ossido di cromo supportato, pur mostrando un'attività superiore a quella di tutte le perovskiti testate, si avvelenano velocemente in conseguenza della formazione di ossicloruro di cromo, il $LaCrO_3$ mantiene inalterata la sua attività (Sinquin *et al.*, 1995). Si vuole verificare se, mediante la parziale sostituzione Mg-Cr, è possibile ottenere un catalizzatore con buona attività catalitica mantenendo le caratteristiche di stabilità e resistenza ai veleni; proprio per evitare la presenza di ossidi di cromo la cui attività catalitica fosse soggetta a variazioni nel tempo è stato preparato un catalizzatore in cui fosse presente solo la fase perovskitica.

2. APPARATO SPERIMENTALE

2.1. Preparazione e caratterizzazione del catalizzatore

I campioni sono stati preparati a partire da miscele di opportuna composizione dei nitrati di cromo, magnesio e lantanio, alle quali è stato aggiunto circa il 10% in peso di glicerina come riducente. Le miscele così ottenute sono state riscaldate fino a completa dissoluzione dei sali e

quindi versate rapidamente in una capsula di porcellana tenuta a 250 °C. Tale trattamento provoca un notevole rigonfiamento di tutta la massa, con grande sviluppo di gas (H_2O, CO_2, NO_x). Dopo circa 1 h a 250°C i prodotti, vetrosi e friabilissimi, sono stati finemente macinati e sottoposti ad un successivo riscaldamento in aria per 10 h alla temperatura finale di 1100°C. Tutti i campioni sono stati infine temprati in aria e sottoposti, a temperatura ambiente, ad analisi XRD su polveri. La caratterizzazione di area superficiale BET, e la relativa distribuzione dei pori, è stata successivamente effettuata usando azoto come adsorbato su campioni preventivamente degasati per 12 h a 200°C.

L'alta temperatura di calcinazione (1100°C) richiesta per evitare la formazione di fasi estranee contenenti Cr a grado di ossidazione maggiore di (IV) (ad esempio La_2CrO_6) (vedi figura 1) ha inevitabilmente abbattuto i valori di area BET, con forte diminuzione della microporosità dei campioni, che presentano infatti un profilo della curva di distribuzione dei pori pressoché uniformemente distribuito nell'intervallo da 0 a 300 Å.

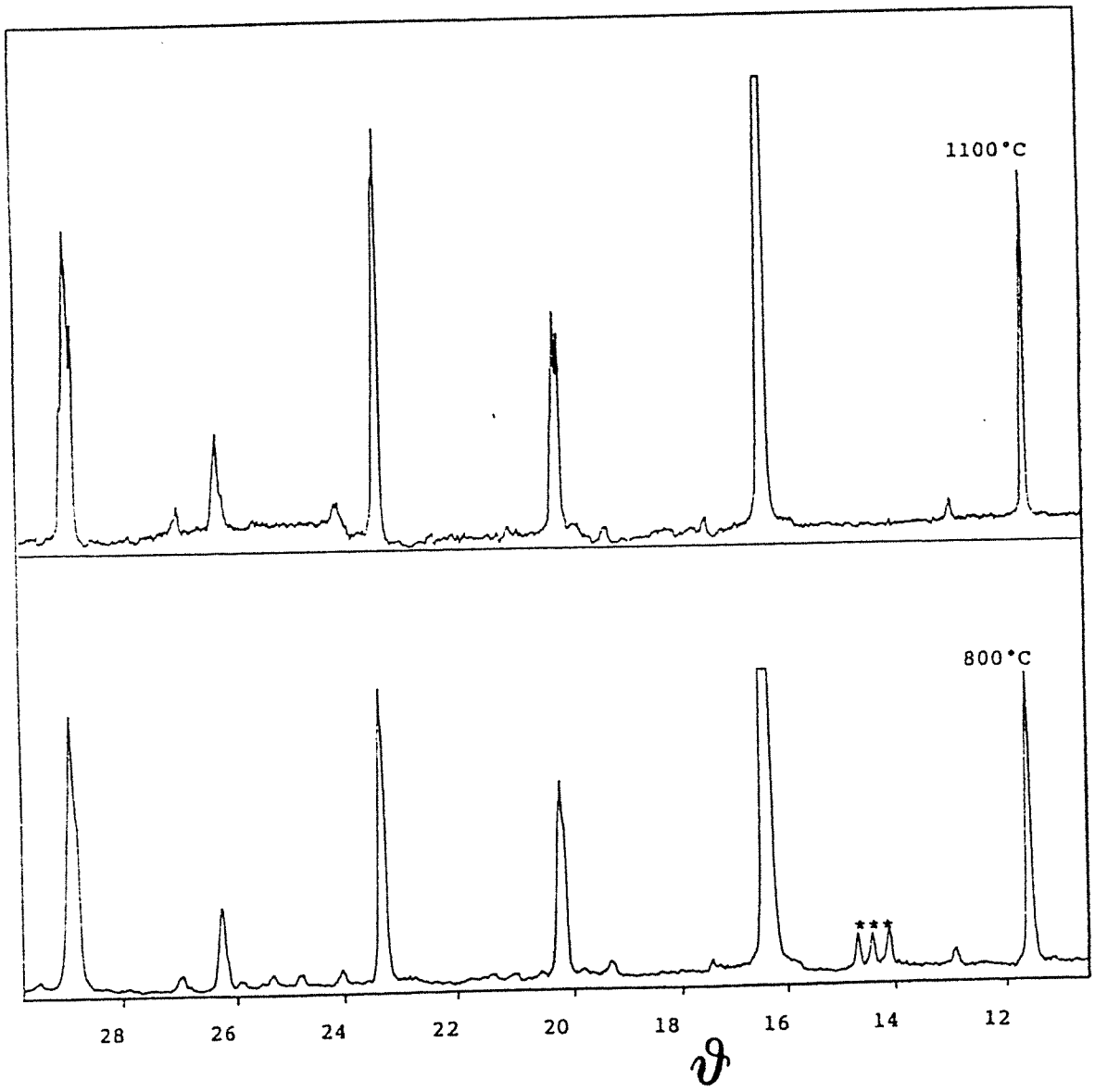

Figura 1 - Spettri XRD del campione $LaCr_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ ottenuto per trattamento termico a 800°C e 1100°C. A 800°C sono ancora evidenti i riflessi più intensi della fase $La_2Cr(VI)O_{6-}$, contassegnati con *.

La sostituzione parziale del Cr con il Mg determina comunque un significativo aumento dell'area superficiale, che passa da 0.4 m^2/g nel $LaCrO_3$ a 3.3 m^2/g nel $LaCr_{0.8}Mg_{0.2}O_3$, studiato in questo lavoro.

2.2. Valutazione dell'attività catalitica

E' stato utilizzato un microreattore tubolare, operante in continuo in condizioni stazionarie, inserito in una fornace tubolare dotata di regolazione della temperatura; la temperatura all'ingresso ed all'uscita della sezione catalitica è stata misurata usando due termocoppie di tipo K, ma la variazione di temperatura è sempre stata contenuta al massimo in pochi gradi.

E' stato utilizzato in tutte le prove un grammo di catalizzatore; le polveri finissime ottenute colla procedura precedentemente descritta sono state pressate e setacciate in modo da ottenere una granulometria compresa fra 250 e 425 μm che ne permettesse la manipolazione, e tenute in posizione con due batuffoli di lana di silice. Per confronto sono state condotte anche prove nelle stesse condizioni operative ma in assenza di catalizzatore, per valutare la distruzione puramente termica dei composti clorurati; il tempo di permanenza dei gas nella sezione di linea riscaldata all'interno della fornace (calcolato in condizioni normali) è di circa 2.5 s.

E' stata studiata la distruzione di 1,1,2-tricloroetilene (trielina) e 1,1,2-tricloroetano in aria secca; sono state utilizzate bombole contenenti la miscela di VOC in aria alla concentrazione di 500 ppm in volume, dalle quali i gas sono stati alimentati al reattore attraverso un controllore di flusso alla portata di 7.5 Nl/h (corrispondente ad una velocità spaziale di 10^4 h^{-1}). Sono stati appositamente scelti come composti test un idrocarburo clorurato saturo ed uno insaturo per valutare l'effetto del catalizzatore sulla selettività verso la formazione di HCl e Cl_2 nei due casi: nel caso del tricloroetano è infatti stechiometricamente possibile la formazione di solo HCl, mentre con la trielina l'idrogeno presente nella molecola è solo un terzo di quello necessario alla formazione di HCl.

La concentrazione dei VOC residui e dei composti di decomposizione formatisi è stata misurata con un gas cromatografo HP 6890 dotato di valvola campionatrice e collegato on-line, utilizzando una colonna capillare HP-5 e detettore a ionizzazione di fiamma. I composti sono stati identificati per confronto con standard e utilizzando un gas cromatografo HP 5890 con detettore di massa. Per separare eventuali idrocarburi leggeri non clorurati è stato utilizzato un Gas Analyzer Varian 3400 con colonna impaccata Supelco 1% SPM-1000 su 60/80 Carbopack B; questi composti non sono però mai stati osservati in quantitativi misurabili.

La concentrazione di CO e CO_2 è stata misurata utilizzando un fotometro NDIR URAS 10E collegato on-line.

L'impianto dispone inoltre di una serie di bottiglie Drechsel in parallelo per l'assorbimento e la misura di Cl_2, HCl e fosgene. Il cloro è stato determinato fotometricamente con il metodo del metil-arancio (Taras, 1947), per poter rilevare anche concentrazioni di pochi ppm; l'HCl è stato misurato mediante assorbimento in una soluzione basica, utilizzando un elettrodo selettivo per i cloruri (e sottraendo il contributo del cloro); il fosgene è stato misurato spettrofotometricamente mediante assorbimento in anilina (Crummett, 1956).

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Il catalizzatore, nonostante la superficie specifica molto piccola, ha mostrato una discreta attività catalitica. In figura 2 è riportata la conversione misurata nel reattore catalitico per i due idrocarburi clorurati; sono anche mostrate le rese dei principali prodotti di combustione incompleta: questi sono essenzialmente prodotti di decomposizione, con piccole quantità di

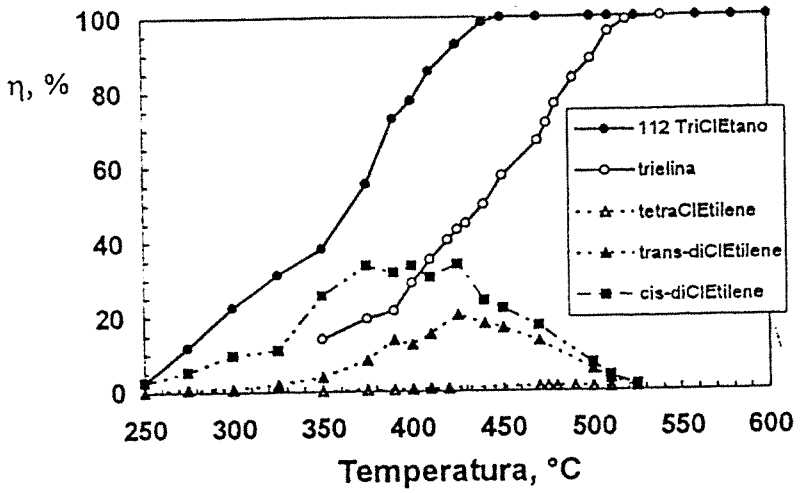

Figura 2 - Conversione e resa nei principali prodotti di combustione parziale di tricloroetano (simboli pieni; PIC: *cis-* e *trans*-dicloroetilene) e trielina (simboli vuoti; PIC: tetracloroetilene); con catalizzatore.

composti che hanno subito una ulteriore clorurazione e, ad alta temperatura, composti aromatici clorurati, mentre non sono stati identificati composti ossigenati.

Per interpretare correttamente i dati si deve tenere conto che nell'intervallo di temperature considerato ha luogo anche l'ossidazione termica dei VOC, ed il reattore si comporta pertanto come un combustore ibrido termico-catalitico. Si può osservare che la trielina è molto più resistente alla distruzione termica del tricloroetano, e che la presenza del catalizzatore ne fa aumentare il valore della efficienza di distruzione maggiormente di quanto accada con quest'ultimo composto. I valori di T_{50}, la temperatura in corrispondenza della quale si ottiene la scomparsa del 50% del VOC primario, sono riportati in tabella 1 per confronto; alle temperatura per quale la conversione con catalizzatore è del 50%, la distruzione puramente termica è del 14% per la trielina e di ben il 29% per il tricloroetano.

Tabella 1 - Confronto fra le temperature di distruzione del 50% del VOC

T_{50}, °C	termico-catalitico	termico
Tricloroetano	368	397
Tricloroetilene	440	503

Il comportamento dei due composti nei confronti della formazione di PIC è completamento diverso. Nella combustione della trielina si forma principalmente tetracloroetilene, sempre però in percentuali molto piccole: la selettività massima è infatti di circa 0.07 senza catalizzatore e di 0.02 con catalizzatore; sono state inoltre identificate tracce di 1,1,2,2-tetracloroetano e pentacloroetano.

Nella combustione del 1,1,2-tricloroetano si formano invece principalmente 1,2-dicloroetilene, sia nella forma *cis-* sia *trans-*; la selettività verso questi prodotti raggiunge il 70 % circa come valore massimo con catalizzatore, ed è ancora superiore nel caso di distruzione termica. In figura 3 sono confrontate le efficienze di distruzione del tricloroetano e la formazione di prodotti di distruzione parziale nei due casi. Il catalizzatore non fa solo diminuire la formazione di PIC in generale e di dicloroetilene, in particolare, ma modifica anche il valore del rapporto *cis/trans* a favore di questa seconda forma.

Gli altri composti che sono stati osservati nei prodotti di combustione, con concentrazioni massime di pochi ppm, sono: diclorometano, 1,1-dicloroetilene, 1,1,2-tricloroetilene, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano. Ad alte temperature si formano anche dei composti aromatici: sono stati identificati 4-clorotoluene, *o*-diclorobenzene, 1,2,3-triclorobenzene, 1,2,4-triclorobenzene.

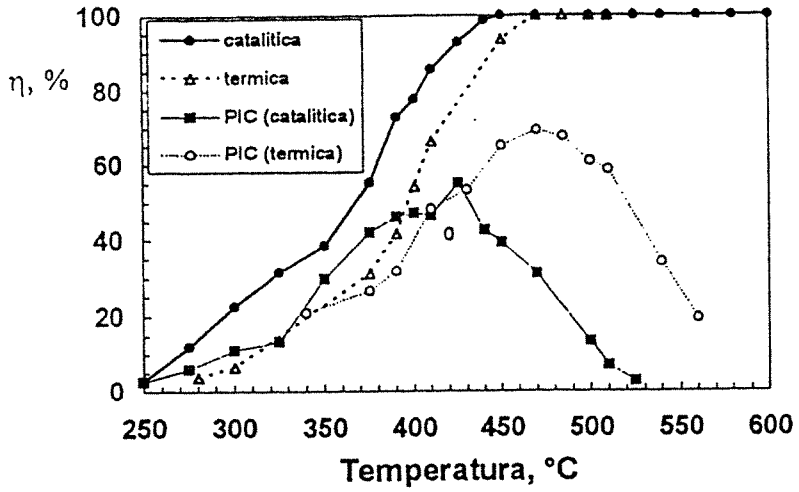

Figura 3 - Conversione e resa in composti di distruzione parziale (PIC) del tricloroetano con e senza catalizzatore.

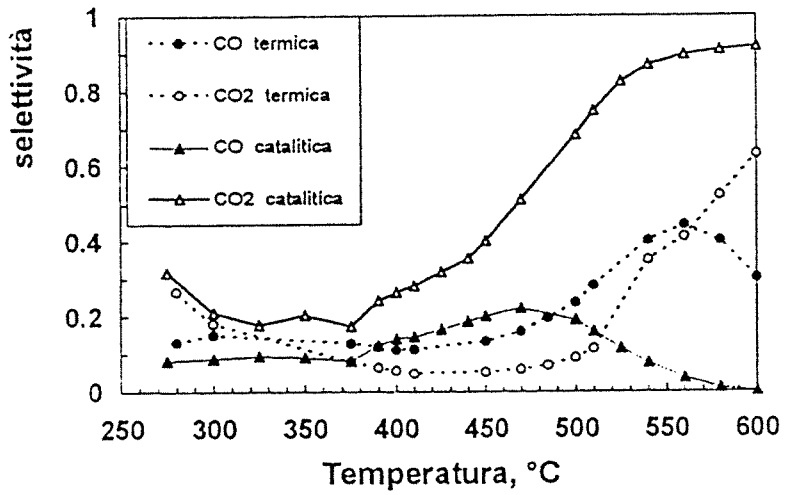

Figura 4 - Selettività verso la formazione di CO e CO_2 nella combustione di tricloroetano con e senza catalizzatore.

In figura 4 è mostrata la selettività verso la formazione di CO e CO_2, definita come (moli formate)/(2·moli di VOC convertito). Si può vedere che nel caso di distruzione puramente termica questo valore è molto basso, e per di più prevale decisamente la formazione di CO; questo è normale, in quanto è stato accertato che nella combustione di idrocarburi clorurati si ha dapprima la decomposizione ossidativa veloce del composto con la formazione di CO, HCl e Cl_2, seguita dalla ossidazione del CO a CO_2 inibita dalla presenza di HCl e Cl_2 (Bose e Senkan, 1983). La presenza del catalizzatore fa aumentare di poco la selettività verso CO fra 400 e 500°C, ma fa diminuire sensibilmente quella verso la formazione di PIC, aumentando l'efficienza della combustione, come è evidenziato dall'aumento nettissimo della selettività verso CO_2, che a 600°C supera 0.9; a queste temperature non sono più rilevabili composti C_1 o C_2 clorurati, ma sono presenti composti aromatici.

E' interessante il comportamento osservato nei confronti della formazione di Cl_2 e HCl; si deve considerare che è stata studiata una miscela di VOC in aria secca, quindi in assenza di acqua o idrocarburi che potessero fungere da fonti di idrogeno.

Nella combustione catalitica della trielina si è determinato un valore del rapporto $\frac{2\,Cl_2}{2\,Cl_2 + HCl}$ pari a 0.66±0.01, che corrisponde al valore calcolabile stechiometricamente per la reazione:

$$C_2HCl_3 + 2\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + HCl + Cl_2$$

Nel caso della combustione del tricloroetano, pur essendo presente nella struttura della molecola idrogeno sufficiente a formare solo HCl, si è misurata una concentrazione molto elevata di cloro molecolare (vedi figura 5); la resa in cloro aumenta con la temperatura ed è decisamente superiore in presenza del catalizzatore. Una elevata selettività verso la formazione di cloro è gia stata osservata in passato con catalizzatori a base di Cr_2O_3 o con zeoliti contenenti cromo, ed è spiegabile con l'attività del cromo come catalizzatore per la reazione di

Deacon

$4\ HCl + O_2 \rightarrow 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$

inferiore a quella del rame ma non trascurabile (Weldon e Senkan, 1986; Ramanathan e Spivey, 1989; Greene *et al.*, 1996).

E' stata anche rilevata la presenza di fosgene ($COCl_2$); in presenza di catalizzatore le concentrazioni sono 3-4 volte superiori che in caso di ossidazione termica, passando da 0.8 ppm a 350 °C a 18 ppm a 500°C.

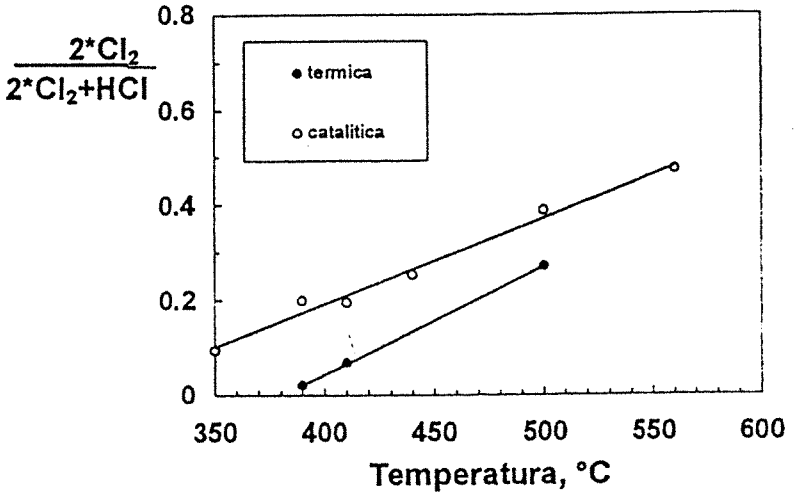

Figura 5 - Selettività verso la formazione di cloro nella combustione di tricloroetano con e senza catalizzatore.

4. CONCLUSIONI

L'attività catalitica del cromito di lantanio parzialmente sostituito con magnesio nella combustione di composti cloruratiè stata valutata usando tricloroetano e tricloroetilene come composti test. I risultati preliminari appaiono incoraggianti, poiché la perovskite studiata, nonostante la ridottissima superficie specifica, mostra una significativa attività catalitica.

Si deve tenere presente che molti composti clorurati si decompongono termicamente con una certa facilità, dando luogo a nuovi composti clorurati che possono essere anche più difficili da distruggere dei composti originari. Anche nel caso studiato, nell'intervallo di temperatura in cui il catalizzatore è attivo, si ha un significativo contributo della reazione omogenea, e pertanto in presenza del catalizzatore si ha una reazione ibrida omogenea-eterogenea. Il catalizzatore determina comunque una significativa riduzione della selettività verso la formazione di composti di combustione intermedia, aumentando al contempo la selettività verso la formazione di CO_2, mentre nel caso di reazione puramente termica prevale la formazione di CO, per l'effetto inibitorio di cloro e HCl sulla reazione di ossidazione di CO a CO_2. Negativo appare invece il fatto che il catalizzatore favorisca la formazione di cloro rispetto a quella di HCl; la presenza di acqua o di idrocarburi dovrebbe però favorire la formazione di HCl.

L'indagine sperimentale è appena iniziata; nel prossimo futuro ci si propone di valutare da una parte l'effetto sulla selettività della presenza di umidità e di altri composti idrocarburici, dall'altra di valutare l'effetto sull'attività catalitica e sulla stabilità della sostituzione Cr-Mg, estendendo l'indagine ad altri composti della serie con sostituzione del cromo compresa fra 0 e 40%, e di confrontare le prestazione dei catalizzatori a base di cromito e di manganito di lantanio. L'obiettivo finale è quello di preparare un catalizzatore supportato di elevata stabilità e con superfici specifiche tali da renderlo competitivo con gli attuali catalizzatori commerciali.

Ringraziamenti - Il lavoro è stato realizzato con il supporto finanziario del C.N.R. (Progetto: Combustione catalitica a fini energetici e ambientali). Si ringrazia lo studente Camelia Tepelus per il contributo alle prove sperimentali, nell'ambito del programma Tempus.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Bose D., Senkan S.M., 1983, On the combustion of chlorinated hydrocarbons. I. Trichloroethylene. *Combust. Sci. Technol.* 35, 187-202.

Crummett W.B., 1956, Ultraviolet spectrophotometric determination of phosgene with aniline. *Anal. Chem.* 28, 410-412.

Geobaldo F., Onida B., Ronchetti S., Vallino M., 1997, Proprietà catalitiche e strutturali della perovskite sostituita $LaCr_{1-x}Mg_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Atti 1° Convegno Nazionale sulla Scienza e Tecnologia dei Materiali*, Lerici (SP), 2-4 Aprile 1997, C56.

Greene H.L., Prakash D.S., Athota K.V., 1996, Combined sorbent/catalyst media for destruction of halogenated VOCs. *Appl. Catal. B* 7, 213-224.

Ramanathan K., Spivey J.J., 1989, Catalytic oxidation of 1,1-dichloroethane. *Combust. Sci. Technol.* 63, 247-265.

Ronchetti S., Onida B., Mazza D., 1996, Attività catalitica del cromito di lantanio Mg-sostituito nell'ossidazione di composti organici volatili. *Atti 3° Congresso Nazionale AIMAT* (C. Colella, Ed.), Napoli, 25-27 Settembre 1996, 938-941.

Saracco G., Scibilia G., Iannibello A., Baldi G., 1996, Methane combustion on Mg-doped $LaCrO_3$ perovskite catalysts. *Appl. Catal. B* 8, 229-244.

Schneider R., Kiessling D., Kraak P., Haftendorn M., Wendt G., 1995a, Totaloxidation chlorierter Kohlenwasserstoffe an perowskit-Katalysatoren. *Chem. Technik* 47, 199-204.

Schneider R., Kiessling D., Haftendorn M., Kraak P., Hackenberger M., Wendt G., 1995b, Total oxidation of chlorinated hydrocarbons on perovskite-type catalysts, in: *Environmental Catalysis* (G. Centi *et al.*, Eds.), SCI Pub., Roma, 587-590.

Schneider R., Kiessling D., Wendt G., 1996, Perovskite-type oxide monolithic catalysts for combustion of chlorinated hydrocarbons. *3rd International Workshop on Catalytic Combustion*, Amsterdam, 23-25 September 1996, abstract P4.14; articolo inviato a *Catal. Today*.

Seiyama T., 1992, Total oxidation of hydrocarbons on perovskite oxides. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 34, 281-300.

Seiyama T., Yamazoe N., Eguchi K., 1985, Characterization and activity of some mixed metal oxide catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24, 19-27.

Shimizu T., 1992, Partial oxidation of hydrocarbons and oxygenated compounds on perovskite oxides. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 34, 355-371.

Sinquin G., Libs S., Gassiot I., Petit C., Hindermann J.P., Kiennemann A., 1995, Catalytic oxidation of chlorinated VOC's on perovskite-type oxides. *Odours&VOC's J.* 1, 157-158.

Taras M., 1947, Colorimetric determination of free chlorine with methyl orange. *Anal. Chem.* 19, 342-343.

Tejuca L.G., Fierro J.-L.G., Tascón J.M.D., 1989, Structure and reactivity of perovskite-type oxides. *Adv. Catal.* 36, 237-328.

Weldon J., Senkan S.M., 1986, Catalytic oxidation of CH_3Cl by Cr_2O_3. *Combust. Sci. Technol.* 47, 229-237.

Zwinkels M.F.M., Järås S.G., Menon P.G., Griffin T.A., 1993, Catalytic materials for high-temperature combustion. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 35, 319-358.