



Ricerca di Sistema elettrico

Studio della reazione della reazione di “Dry Reforming of Methane” su catalizzatore di Ni/SiC

Silvera Scaccia, Giuseppina Vanga, Stefano Stendardo

STUDIO DELLA REAZIONE DELLA REAZIONE DI “DRY REFORMING OF METHANE” SU CATALIZZATORE DI Ni/SiC

Silvera Scaccia, Giuseppina Vanga, Stefano Stendardo - ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici a Energia Quasi Zero (nZEB)

Obiettivo: Parte A - c.2 - Applicazione del processo di 'calcium looping' nell'industria di potenza ed 'energy intensive'

Task c.2.1 - Sperimentazione e simulazione di processi di Cattura della CO₂ in precombustione: Studio della reazione di “Dry Methane Reforming” su catalizzatore di Ni/SiC

Responsabile del Progetto: Franca Rita Picchia, ENEA

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
2 Parte sperimentale	5
2.1 Materiali	5
2.2 Preparazione del catalizzatore	5
2.3 Caratterizzazione del catalizzatore.....	6
2.3.1 Analizzatore termogravimetrico TG-FTIR	6
2.3.2 Tecnica X-Ray Diffraction.....	6
2.3.3 N ₂ -fisisorbimento	6
2.3.4 Caratterizzazione attraverso la tecnica della temperatura di riduzione programmata (TPR)	6
2.4 Test sperimentali di Dry Reforming Methane	7
2.5 Caratterizzazione Post-Test	7
3 Risultati e discussione.....	7
3.1 Analizzatore termogravimetrico TG-FTIR	7
3.2 Tecnica X-Ray Diffraction.....	8
3.3 N ₂ -Fisisorbimento	8
3.4 Risultati ottenuti attraverso la tecnica della temperatura di riduzione programmata (TPR)	9
3.5 Test sperimentali di Dry Reforming Methane	9
3.6 Analisi post-test	10
4 Conclusioni	10
Riferimenti bibliografici	10

Sommario

Le tecnologie CCU (Carbon Capture and Utilization) stanno riscuotendo molto interesse sia in ambito accademico che industriale a causa dei benefici ambientali ottenuti dall'utilizzo della CO₂ come materia prima. Nel presente lavoro è stata studiata la reazione di reforming del metano con CO₂, chiamata anche reazione di Dry Reforming of Methane (DRM), con lo scopo di ottenere un syngas idoneo per la produzione di idrocarburi e nel contempo ridurre le emissioni di gas serra (CH₄ e CO₂) nell'atmosfera. Un catalizzatore Ni/SiC è stato preparato in casa mediante la tecnica di impregnazione (10% Ni) su un supporto commerciale di SiC. Successivamente, il catalizzatore è stato calcinato a 500°C in aria e caratterizzato mediante le tecniche TG-FTIR, XRD, BET e TPR. La reazione di DRM è stata condotta in un microreattore a pressione atmosferica in un flusso di 10CH₄/10CO₂/80N₂. Inoltre, è stato studiato l'effetto della temperatura di reazione (550-800°C) sulla resa di H₂. Sebbene, la reazione DRM con il catalizzatore di Ni/SiC presenta una resa di H₂ bassa (intorno al 30% vol. su base secca e priva di gas inerte di N₂) a temperatura di esercizio di 800°C, la tendenza alla deposizione di carbonio (coke) durante 10 h di utilizzo è risultata essere notevolmente ridotta (intorno al 2%) rispetto ad un catalizzatore tradizionale di Ni/γ-Al₂O₃ consentendo, quindi, l'aumento della vita utile del catalizzatore.

1 Introduzione

Negli ultimi anni, la reazione del CH₄ riformato con CO₂ anche nota come reforming a secco del metano “*Dry reforming of methane DRM*” (reazione 1), sta emergendo come un'alternativa promettente al reforming con vapore del metano per la produzione di gas di sintesi (H₂+CO) [1] in accordo alla reazione di seguito riportata:



La reazione DRM è endotermica ed è favorita ad alta temperatura e pressione. La DRM è considerata benigna per l'ambiente e può portare a un ulteriore intervento per limitare le emissioni di CO₂. Inoltre, questa reazione è in grado di produrre una syngas con un basso rapporto di H₂/CO (rapporto stechiometrico uguale a 1), il quale è idoneo per la sintesi di idrocarburi a catena superiore e di derivati ossigenati. Tuttavia, la DRM non è ancora stata industrialmente implementata in quanto non esistono catalizzatori commerciali che possono funzionare senza subire disattivazioni a causa della deposizione di carbonio (coke) sulle particelle di catalizzatore. Molti metalli depositati su diversi supporti sono stati testati come catalizzatori per la reazione di riforma a secco. Metalli nobili come Rh, Pt, Ru o Ir hanno mostrato la migliore attività catalitica e il più basso grado di suscettibilità alla formazione di coke [2]. Tuttavia il catalizzatore di Ni è di solito preferito per la sua elevata disponibilità e basso costo [3]. Diversi materiali sono stati valutati come supporti, compresi gli ossidi inorganici. Un catalizzatore di nickel supportato su SiC è stato anche valutato nel processo di reforming a secco del metano (DRM). IL carburo di silicio (SiC) è spesso descritto come un materiale con una buona stabilità alle alte temperature e resistenza all'ossidazione o corrosione chimica. Inoltre, ha una alta resistenza meccanica e buona conducibilità termica [4]. A tale scopo sono stati fatti sforzi per introdurre una porosità nel SiC per ottenere campioni con aree superficiali elevate. Queste caratteristiche sono vantaggiose per l'applicazione del SiC come supporto del catalizzatore per disperdere il materiale attivo su di esso. Nel presente lavoro si riportano i risultati della reazione di dry reforming impiegando come catalizzatore NiO supportato su materiale non-poroso di SiC. Nanoparticelle di nichel sono state ben formate sulla superficie di bassa porosità di SiC con metodi convenzionali di impregnazione. La reazione DRM è stata condotta a 800°C e pressione atmosferica, utilizzando un microreattore a letto fisso alimentato con una miscela di 10% vol CH₄, 10% vol CO₂ e 80% vol N₂. La conversione di CH₄ e CO₂ ha raggiunto il 30 e il 35%, rispettivamente durante tempi di reazione di 2h ore. L'acqua come sottoprodotto potrebbe essere quantificata lungo la reazione catalitica indicando l'implicazione della reazione di inversione del gas d'acqua inversa. L'analisi post-test mediante TG del catalizzatore dopo il test catalitico ha mostrato che la deposizione di coke è stata assente in accordo con il basso tasso di conversione del CH₄. I risultati ottenuti sono molto promettenti per la progettazione di un efficiente sistema catalitico per il processo DRM.

2 Parte sperimentale

2.1 Materiali

Come materiale di supporto è stata impiegata polvere fine di carburo di silicio (RS07, purezza del 99%). Ni(NO₃)₂·6H₂O (p.a Aldrich) è stato usato come precursore del catalizzatore di nichel.

2.2 Preparazione del catalizzatore

Il catalizzatore di nichel supportato su SiC è stato preparato come di seguito descritto: un grammo di SiC è stato trasferito in pallone tarato da 50 mL contenente 25 mL di una soluzione acquosa di Ni(NO₃)₂·6H₂O, la soluzione è stata vigorosamente agitata tutta la notte. Quindi, il solvente acquoso è stato evaporato in un mantello riscaldante a 110°C. La pasta risultante è stata ripresa con 10 mL di 2-propanolo, sottoposto a evaporazione sotto riflusso per due giorni ed essiccato a 110°C. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, il campione essiccato è stato accuratamente macinato e una aliquota conservato in essiccatore prima di ulteriore caratterizzazione mediante TG-FTIR. Infine, il campione essiccato è stato trasferito in una navicella di allumina ed inserita in un tubo di quarzo (30 mm e 250 mm di lunghezza) con un tappo di teflon in cui è stato alloggiato un tubo di allumina contenente una termocoppia di tipo K per il monitoraggio della

temperatura del campione. Il tubo di quarzo è stato fissato saldamente nella linea centrale di un forno tubolare orizzontale e riscaldato a 500°C a velocità di riscaldamento di 10°C min⁻¹ in aria statica. Il campione calcinato di catalizzatore di NiO/SiC è stato conservato in essiccatore prima di procedere ad ulteriori caratterizzazioni mediante XRD, TG-FTIR, BET, TPR, e DRM test.

2.3 Caratterizzazione del catalizzatore

2.3.1 Analizzatore termogravimetrico TG-FTIR

È stato utilizzato un analizzatore termogravimetrico Mettler-Toledo TGA / DSC1 Star System. La massa del campione è stata collocata in crogioli cilindrici di allumina aperti (30 µL). L'azoto è stato usato come gas di copertura a 30 mL min⁻¹ per proteggere la termobilancia. Un campione di 10 mg è stato riscaldato da temperatura ambiente a 900 ° C a velocità di riscaldamento di 20 ° C min⁻¹ in atmosfera di aria e ad una velocità di flusso di 150 mL min⁻¹. Sono state eseguite misure di bianco per correggere l'effetto buoyancy. Le misure di TG sono state ripetute almeno due volte. L'analisi dei gas di evoluzione durante il riscaldamento in termobilancia è stata eseguita mediante uno spettrometro a infrarossi a trasformata di Fourier (FTIR Varian 640) dotato di rilevatore MTC (tellurico al mercurio al mercurio criogenico) e raffreddato con azoto liquido. Sono state utilizzate le finestre di KBr. Una linea di trasferimento riscaldata in acciaio inossidabile (lunghezza 1m e diametro interno di 3.175mm) con controllo della temperatura impostabile fino a 300°C (Pike Technologies Inc) e dotata di un percorso di 100 mm cella a gas infrarossa di lunghezza (volume cellulare 38,5 mL, Pike Technologies Inc.) sono state usate. Le misurazioni FTIR sono state registrate nella regione da 4000-400 cm⁻¹ con una risoluzione e sensibilità rispettivamente di 4 e 1,5 cm⁻¹. Gli spettri FTIR sono stati identificati sulla base degli spettri di riferimento FTIR disponibili sul World Wide Web nelle biblioteche di spettro pubblico del NIST [5]. Le curve di evoluzione dinamica dei gas emessi sono state costruite come assorbanza (assorbanza integrata) rispetto al tempo misurato a una data banda caratteristica. La temperatura della cella a gas e della linea di trasferimento IR è stata impostata a 200 ° C per evitare la condensazione del gas. Un tempo di ritardo di 60 s è stato scelto come inizio dell'analisi FTIR, che era il tempo necessario per il trasporto di volatili e gas dal termobilancia per riempire la cella a gas IR.

2.3.2 Tecnica X-Ray Diffraction

Lo spettro di diffrazione a raggi X (XRD) del catalizzatore NiO supportato su SiC è stato analizzato utilizzando un diffrattometro a raggi X di polveri PANalytical BV con radiazione Cu Ka (1.5406 Å) e una velocità di scansione dell'angolo di Bragg di 2 ° min⁻¹, da 10 a 70°. Lo spettro XRD è stato confrontato con quelli del database International Center for Diffraction Data (ICDD). La dimensione media dei cristalliti di ossido di nichel è stata calcolata utilizzando l'equazione di Scherrer [6] $D_m = 0.9\lambda / \beta_{2\theta} \cos\theta_{max}$ [], basato su dati XRD (metà larghezza della linea di diffrazione NiO (200) a 43.5 gradi).

2.3.3 N₂-fisisorbimento

Un apparecchio di adsorbimento Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Co., USA) è stato utilizzato per misure di isoterme di adsorbimento / desorbimento in N₂ liquido a -196 ° C. I campioni sono stati degassati a 300 ° C sotto vuoto per almeno 3 ore prima dell'analisi. L'area superficiale specifica è stata determinata dal metodo dell'equazione BET nell'intervallo lineare di pressione relativa (p/p₀) di 0,07-0,3, mentre la distribuzione delle dimensioni dei pori è stata calcolata dai rami di desorbimento mediante il metodo BJH [7].

2.3.4 Caratterizzazione attraverso la tecnica della temperatura di riduzione programmata (TPR)

La riducibilità dei campioni è stata determinata nell'intervallo di temperatura 25-800°C mediante la tecnica TPR (temperature programmed reduction) utilizzando uno strumento Micromeritics AutoChem 2950. Circa 100 mg di campione sono stati trasferiti in un reattore a forma di U contenente lana di quarzo e pretrattati passando una corrente di gas di Argon alla velocità di flusso di 50 ml min⁻¹ attraverso il letto di catalizzatore per 30 min a 300°C e raffreddato poi a temperatura ambiente. Una corrente gassosa costituita da 5% H₂/Ar è stata fatta passare attraverso il letto del catalizzatore a velocità di flusso di 250 ml min⁻¹, mentre la temperatura è stata aumentata fino a 800°C a velocità di riscaldamento di 30°Cmin⁻¹. Il segnale è stato

registrato mediante un rivelatore TCD (thermal conductivity detector). E' stata utilizzata una trappola fredda per condensare il vapore formato evitando così che entri nel rivelatore.

2.4 Test sperimentali di Dry Reforming Methane

Il test DRM è stato condotto utilizzando un sistema di caratterizzazione del catalizzatore automatico Microchemics AutoChem 2950 HP, che consente di studiare reazioni isotermiche catalitiche. Tipicamente, il catalizzatore (100 mg) è stato trasferito in un reattore in acciaio inossidabile a forma di U e tenuto in posizione da due dischi di lana di quarzo. La temperatura di reazione è stata monitorata da una termocoppia di nichel-cromo situata al centro del letto di catalizzatore. Il catalizzatore è stato pre-ridotto a 700°C come descritto per le misure di TPR. Quindi, il gas reagente CH₄: CO₂: N₂ (10:10:80 v/v) (99,9% Air Liquide, Francia) è stato attivato quando è stata raggiunta la temperatura operativa desiderata. La portata del gas reagente è stata impostata a 100 mL min⁻¹ corrispondente alla velocità spaziale di 60000 mL h⁻¹ g⁻¹. L'intervallo di temperatura era 700-800° C a una pressione specificata (0.1-1.0 MPa). È stato considerato un tempo complessivo in streaming di 24 ore. L'effluente è stato periodicamente campionato attraverso una gas-bag e analizzato da un gascromatografo GC Agilent 6850 dotato di un rivelatore TCD e due colonne in serie per il rilevamento di CH₄, H₂ e CO (colonna Molesieve 5Å) e di CO₂ (colonna Hayesep Q). Il GC è stato calibrato con gas di riferimento (Air Liquid, Francia) fornito da cilindri ad alta pressione. Il rapporto tra l'area del picco del campione e i picchi di riferimento del bracketing viene utilizzato per calcolare il volume del gas %. Le prove in bianco sono state eseguite prima del test catalitico e la conversione del metano è risultata trascurabile. La conversione di CO₂ e CH₄ e anche la selettività di H₂ e CO sono stati calcolati come segue:

$$X_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} - n_{CO_2}^{out}}{n_{CO_2}}$$

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4} - n_{CH_4}^{out}}{n_{CH_4}}$$

$$Y_{H_2} = \frac{n_{H_2}^{out}}{2n_{CH_4}}$$

$$Y_{CO} = \frac{n_{CO}^{out}}{n_{CH_4} + n_{CO_2}}$$

2.5 Caratterizzazione Post-Test

La quantità di carbonio depositato sulla superficie del catalizzatore esausto è stata valutata mediante analisi termogravimetrica (TGA) in atmosfera d'aria fino a 800°C a velocità di riscaldamento di 10 ° Cmin⁻¹ su analizzatore termogravimetrico Mettler-Toledo TGA / DSC1 Star System.

3 Risultati e discussione

3.1 Analizzatore termogravimetrico TG-FTIR

Le curve TG/DTG del SiC impregnato con soluzione di nitrato di nickel ottenute a velocità di riscaldamento di 20 ° C min⁻¹ in aria a 180 mL sono mostrate in Fig.1. La curva TG mostra una piccola perdita di massa tra temperatura ambiente e 100 ° C dovuta da una debole adsorbimento di acqua sul campione. Con l'aumentare della temperatura si osservano due forti incrementi di perdita di massa tra 200 e 400°C, con picchi DTG situati a 250 e 330 ° C. Un ulteriore aumento della temperatura non fa registrare ulteriori perdite di massa. Questi risultati evidenziano chiaramente che alla temperatura di calcinazione del campione il nitrato di nickel impregnato su SiC si decomponeva completamente per formare NiO. I diagrammi di evoluzione dei gas in funzione della temperatura ad una certa fissata lunghezza d'onda sono mostrati anche in Figura 1. Come si può vedere l'evaporazione di acqua fisicamente legata avviene in un processo a due fasi compreso tra 150 e 350 ° C. La decomposizione termica del nitrato di nickel inizia con il rilascio dei gruppi NO₂ a 290 e 340°C. L'emissione di HNO₃ avviene con doppio picco a 250 e 330 ° C. L'acido nitrico è stato formato per idrolisi dei nitrati in presenza di vapore. E' probabile che l'acidità sviluppata durante la decomposizione termica del precursore del catalizzatore di nickel possa assistere in qualche misura

l'interazione del catalizzatore con il supporto non-poroso. Come si può notare vi è una buona sovrapposizione della curva DTG con le curve di evoluzione dei gas.

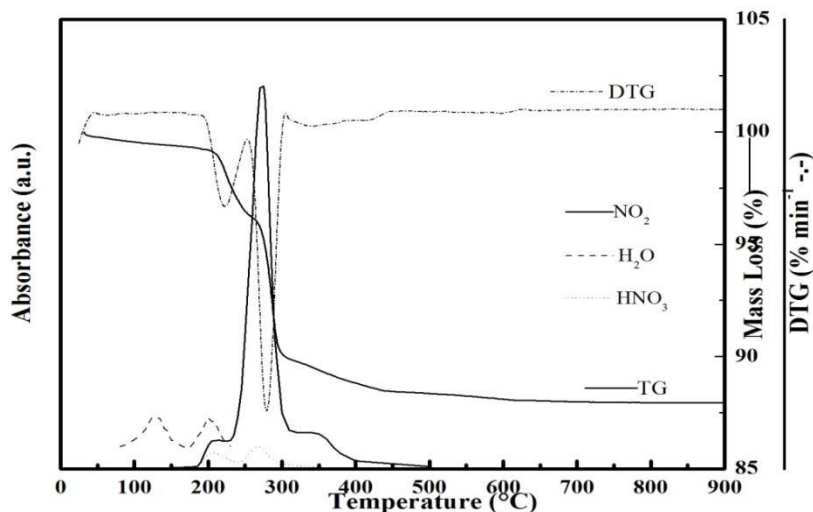


Figura 1. TG-FTIR di campione essiccato e impregnato con precursore ($Ni(NO_3)_2$) di catalizzatore di Ni.

3.2 Tecnica X-Ray Diffraction

Lo spettro XRD del catalizzatore di NiO supportato su SiC ottenuto mediante calcinazione a 500 ° C in aria statica del supporto impregnato con il precursore del catalizzatore è illustrato in Fig. 2. Nello spettro XRD di NiO/SiC vengono identificate le fasi SiC (ICDD 01-072-0018) e SiC Moissanite 15R (ICDD 98-002-4168), ad indicare che la struttura del supporto è rimasta invariata dopo le fasi di impregnazione/calcinazione del campione. I picchi di diffrazione di NiO a $2\theta = 37.3, 43.5, 62.8$ e 76.3° (ICDD98- 009-2131) indicano la presenza di composti del nichel sul materiale di supporto. Pertanto, viene confermata la conversione completa del nitrato di nichel impregnato su SiC nel suo ossido alla temperatura di calcinazione prescelta. La dimensione media dei cristalliti di ossido di nichel sul catalizzatore NiO/SiC è sono risultato essere circa 80nm.

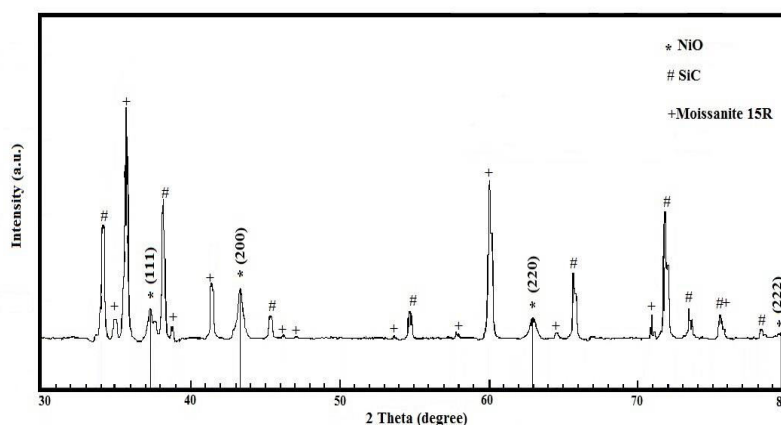


Figura 2. Spettro XRD di catalizzatore calcinato di NiO/SiC.

3.3 N2-Fisisorbimento

In Fig. 3 sono riportate le curve di adsorbimento/desorbimento ottenute isotermicamente in N_2 e la distribuzione delle dimensioni dei pori del catalizzatore di NiO/SiC e del supporto di SiC. Secondo la classificazione IUPAC le isoterme del catalizzatore hanno forma di tipo III con associato un ciclo di isterisi di tipo H_2 , le quali indicano presenza di mesopori. La distribuzione dei pori indica mesopori nell'intervallo 6-25 nm per il catalizzatore, mentre una totale assenza è stata osservata per il supporto in accordo con il carattere non-poroso del SiC. L'area superficiale specifica del catalizzatore è risultata essere uguale a $7.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mentre il supporto aveva una area superficiale specifica $<1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

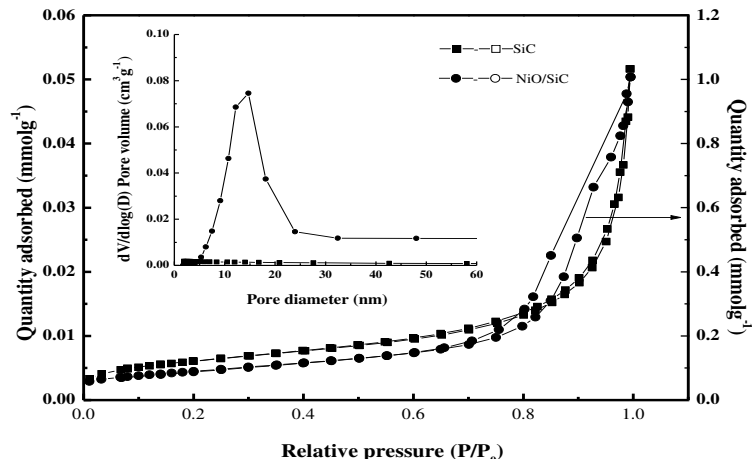


Figura 3. Isotherme di adsorbimento/desorbimento e distribuzione media delle particelle di supporto SiC e di catalizzatore di NiO/SiC.

3.4 Risultati ottenuti attraverso la tecnica della temperatura di riduzione programmata (TPR)

L'analisi H₂-TPR del catalizzatore supportato consente di comprendere il grado di interazione del supporto del metallo durante il processo di riduzione. Tipiche curve H₂-TPR di NiO non supportato e catalizzatore di NiO supportato su SiC sono mostrati in Fig. 4. Il profilo H₂-TPR di NiO non supportato mostra un ampio picco riducibile simmetrico situato tra 300 e 500°C con picco centrato a 375°C. La curva H₂-TPR del catalizzatore NiO supportato sui SiC mostra un doppio picco di riduzione, a 385 e 429°C. In condizioni di calcinazione di aria stagnante, i prodotti gassosi derivanti dalla decomposizione di nitrato di nichel, sulla base della loro natura acida come HNO₃, possono attivare siti superficiali di SiC e favorire l'interazione chimica tra NiO e supporto, portando alla formazione di catalizzatore di NiO supportato. E' bene ricordare che l'ossidazione in aria ad alta temperatura facilita l'ancoraggio di particelle di NiO sulla superficie di SiC ossidato [8].

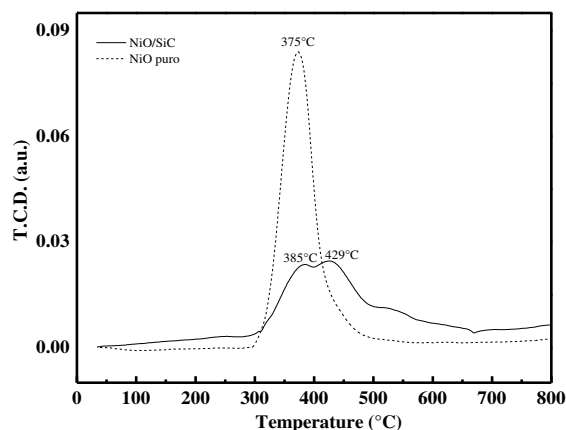


Figura 4. Curva TPR del catalizzatore di NiO/SiC. La curva di riduzione di NiO puro è stata riportata per confronto.

3.5 Test sperimentali di Dry Reforming Methane

L'attività catalitica del catalizzatore Ni/SiC nella produzione di idrogeno attraverso la DRM è stata studiata in funzione della temperatura nell'intervallo di temperatura 500-800°C. La temperatura è stata aumentata di 50°C in presenza del gas di trasporto N₂ alla velocità di riscaldamento di 5°Cmin⁻¹. Un aumento della resa di H₂ (dati non mostrati qui) in funzione della temperatura. La percentuale di H₂ prodotta su base secca e libera da gas inerte sia superiore al 30% Alla temperatura di esercizio di 800°C. La conversione del metano a CO e CO₂ è selettiva e la produzione di H₂ in un periodo di 5 ore è visualizzata in Fig. 5.

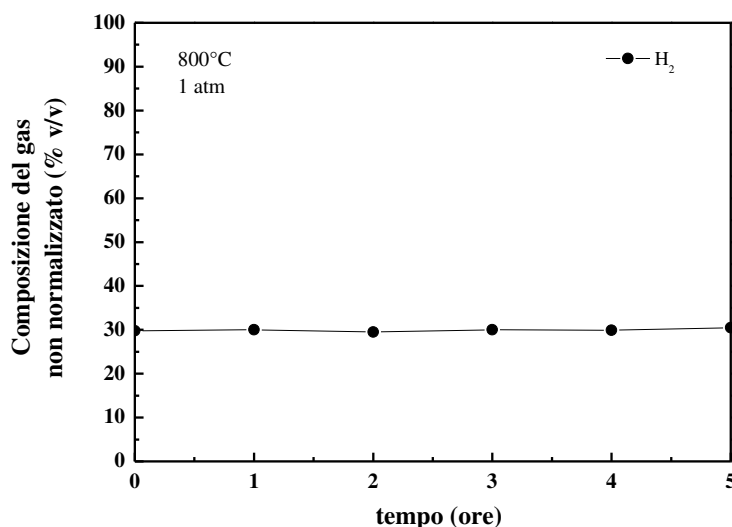


Figura 5. Composizione del gas in funzione del tempo durante il test DRM con catalizzatore di 10%NiO/SiC a 800°C.

3.6 Analisi post-test

La quantità di carbone depositata sul catalizzatore NiO/SiC dopo DRM test è stata valutata mediante analisi termogravimetrica in aria. La curva TG mostrava una leggera perdita di massa nell'intervallo di temperatura 400-800°C dovuta ad ossidazione del carbone depositato. Questo basso valore è attribuito alla bassa attività del catalizzatore 10%NiO/SiC alla temperatura di esercizio di 800°C.

4 Conclusioni

Un catalizzatore di NiO supportato su un materiale di SiC con bassa porosità è stato preparato mediante un metodo di impregnazione convenzionale e testato in un processo DRM. Il catalizzatore è attivo nella reazione DRM a 800°C anche se la conversione di CH₄ è risultata essere bassa (30% su base secca e priva di inerte). Tuttavia la deposizione di coke sul catalizzatore di NiO è stata notevolmente ridotta rispetto ad un catalizzatore tradizionale di NiO/γ-Al₂O₃. Ulteriori ricerche saranno effettuate nella prossima annualità per modificare la superficie non-porosa del supporto di SiC al fine di ottenere un forte ancoraggio con il catalizzatore di NiO e aumentare la sua attività catalitica.

Riferimenti bibliografici

1. M. Usman, W.W. Daud, H.F. Abbas, Dry reforming of methane: influence of process parameters—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45 (2015)710-744.
2. D. Pakhare, J. Spivey, A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 7813-7837.
3. A. Gil, A. Diaz, L.M. Gandia, M. Mantes, Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts, *Applied Catalysis A: General* 109 (1994) 167-179.
4. P. Nguyen, D. Edouard, J.M. Nhut, M.J. Ledoux, Ch. Pham, C. Pham-Huu, High thermal conductive β-SiC for selective oxidation of H₂S: A new support for exothermal reactions, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 300-310.
5. NIST Chemistry Webbook Standard Reference Database No. 69, March 2006 Release, <http://webbook.nist.gov/chemistry>

6. P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloid- teilchen mittels Röntgenstrahlen, Gottingen Nachrichten 2 (1918) 98.
7. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, San Diego, 1999.
8. M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, Silicon carbide a novel catalyst support for heterogeneous catalysis, CATTECH 5 (2001) 226-246.