

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Facoltà di Chimica Industriale

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM/71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sviluppo di nuovi sistemi catalitici per la
produzione di idrogeno “on-board”
mediante deidrogenazione di idrocarburi**

Tesi di laurea sperimentale

Presentata da:

Giulia Pavarelli

Relatore:

Dott.ssa Stefania Albonetti

Correlatori:

Dott. Carlo Lucarelli

Prof. Angelo Vaccari

Dott.ssa Diletta Di Domenico

Il Sessione

Anno Accademico 2010-2011

Parole chiave

Idrogeno

Deidrogenazione

Catalizzatori Pt/Sn

Catalizzatori Pd/Pt

Disattivazione

Indice

| | |
|---|----------|
| 1. Scopo del lavoro | 7 |
| 2. Introduzione | 8 |
| 2.1 Idrogeno: politiche, progetti e mercato | 9 |
| 2.2 Produzione di idrogeno | 11 |
| 2.3 Celle a combustibile | 13 |
| 2.4 Stoccaggio dell'idrogeno | 16 |
| 2.4.1 Immagazzinamento fisico | 16 |
| 2.4.2 Immagazzinamento chimico | 18 |
| 2.5 Deidrogenazione | 19 |
| 2.5.1 Aspetti termodinamici e cinetici | 19 |
| 2.6 Deidrogenazione catalitica | 21 |
| 2.6.1 Catalizzatori per la deidrogenazione | 22 |
| 2.6.2 Catalizzatori a base di platino/stagno | 23 |
| 2.6.2.1 Il ruolo dello stagno | 24 |
| 2.6.2.2 Il ruolo del supporto | 25 |
| 2.6.3 Catalizzatori a base di cromo | 26 |
| 2.7 Processi industriali di deidrogenazione | 28 |
| 2.7.1 Tecnologia Oleflex UOP | 28 |
| 2.7.2 Tecnologia Catofin | 29 |
| 2.7.3 Tecnologia STAR | 30 |
| 2.7.4 Tecnologia FBD Snamprogetti | 32 |
| 2.8 Deidrogenazione di idrocarburi per la produzione di idrogeno | 33 |
| 2.8.1 Catalizzatori per la deidrogenazione di idrocarburi ciclici | 35 |
| 2.8.2 Deidrogenazione di cherosene avio (Jet A-1) | 36 |
| 2.8.3 Sommario dell'attività precedente | 38 |
| 2.9 Bibliografia | 44 |

| | |
|---|------------|
| 3. Parte sperimentale | 49 |
| 3.1 Descrizione dell'impianto | 49 |
| 3.2 Prove catalitiche | 53 |
| 3.3 Preparazione dei catalizzatori..... | 54 |
| 3.4 Tecniche di caratterizzazione | 56 |
| 3.4.1 Diffrazione a raggi X | 56 |
| 3.4.2 Analisi TPD/R/O..... | 56 |
| 3.4.4 Spettrometria di massa..... | 57 |
| 3.4.5 Spettrometria Raman | 57 |
| 3.4.6 Microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione..... | 58 |
| 3.5 Elaborazione dei dati sperimentali | 58 |
| 3.6 Bibliografia..... | 60 |
| | |
| 4. Risultati e discussione..... | 61 |
| 4.1 Studio della disattivazione da coke | 63 |
| 4.1.1 Caratterizzazione dei catalizzatori freschi | 64 |
| 4.1.2 Prove catalitiche e studio del coke per molecole modello..... | 73 |
| 4.1.3 Prove catalitiche e studio del coke per miscele complesse..... | 91 |
| 4.1.4 Studio della distribuzione macroscopica del coke | 99 |
| 4.2 Catalizzatori tiorestanti a base di Pd/Pt..... | 103 |
| 4.2.1 Caratterizzazione dei catalizzatori freschi | 108 |
| 4.2.2 Prove catalitiche preliminari con miscela surrogato..... | 117 |
| 4.2.3 Prove catalitiche di resistenza allo zolfo..... | 126 |
| 4.3 Meccanismi di reazione e disattivazione: considerazioni finali..... | 132 |
| 4.4 Possibili strategie per il miglioramento delle prestazioni catalitiche..... | 138 |
| 4.5 Bibliografia..... | 145 |
| | |
| 5. Conclusioni | 147 |

1. Scopo del lavoro

La ricerca è collocata nell'ambito del progetto europeo "GREEN AIR" (7FP – Transport) che è finalizzato alla produzione di idrogeno a bordo di aerei mediante deidrogenazione catalitica di cherosene avio.

La deidrogenazione di molecole organiche volta alla produzione di idrogeno è una reazione poco studiata; in letteratura sono presenti solo esempi di deidrogenazione di molecole singole, tipicamente a basso peso molecolare, per la produzione di olefine. Già per questi substrati la conduzione della reazione risulta molto complessa, quindi l'impiego di frazioni di combustibili reali rende ancora più problematica la gestione del processo. L'individuazione dei parametri operativi e della corretta formulazione del catalizzatore possono essere definiti accuratamente solo dopo un approfondito studio dei meccanismi di reazione e di disattivazione. Pertanto questo lavoro ha come obiettivo lo studio di questi meccanismi partendo da molecole modello per giungere poi a definire la reattività di miscele complesse. Le problematiche principali che si presentano nella conduzione di questa reazione sono la disattivazione da coke e da zolfo. Quindi è evidente che la comprensione dei meccanismi di reazione, di formazione dei depositi carboniosi e dell'avvelenamento da zolfo è uno stadio fondamentale per delineare quali siano i requisiti necessari alla realizzazione del processo.

Il fine ultimo della ricerca è quello di utilizzare le informazioni acquisite dallo studio dei meccanismi coinvolti per arrivare a formulare un catalizzatore capace di soddisfare i requisiti del progetto, sia in termini di produttività di idrogeno sia in termini di tempo di vita, unitamente alla definizione di accorgimenti utili al miglioramento della conduzione della reazione.

2. Introduzione

Nei paesi industrializzati, il consumo energetico e il relativo impatto sull'ambiente sono diventati nell'ultimo decennio un problema di primaria importanza. La riduzione degli effetti ambientali causati dai cicli energetici richiede non solo di aumentare il loro rendimento, ma anche di privilegiare le fonti rinnovabili e i combustibili a basso contenuto di carbonio. Per questo si stanno attuando diverse politiche di sviluppo sostenibile, con aumento dell'interesse verso fonti di energia alternative ai combustibili fossili (energia solare, eolica, idroelettrica, da biocombustibili, etc).

In questo panorama, l'interesse verso l'idrogeno è diventato sempre maggiore; la sua combustione non produce né emissioni inquinanti né gas serra e, pertanto, questo fattore lo rende un vettore energetico ideale. I due principali utilizzi previsti, per cui si sta lavorando attualmente nei laboratori di ricerca applicata, riguardano il suo impiego quale combustibile per la generazione di energia elettrica e per il trasporto. Impianti per la produzione centralizzata di energia elettrica e motori a combustione interna dotati di celle a combustibile alimentate a idrogeno sono già fattibili sulla base delle tecnologie esistenti, anche se devono essere migliorati i rendimenti ed abbassati i costi.

In particolare, l'utilizzo dell'idrogeno nel settore della trazione rappresenta un'importante prospettiva, se si considera che ad oggi circa il 60% del petrolio [1] è utilizzato appunto in questo settore. Per questo, lo sviluppo tecnologico e la ricerca rivestono un ruolo fondamentale nel rendere il più possibile competitive le fonti energetiche non rinnovabili. L'economia basata sull'idrogeno mostra però diversi svantaggi, principalmente legati alla produzione e allo stoccaggio [2]. L'idrogeno in natura si trova combinato insieme ad altri elementi, pertanto è un vettore energetico e non una fonte primaria come il gas naturale o il petrolio, e per questo deve essere prodotto a partire da altre fonti.

Il processo principale per la sua produzione è lo steam reforming del metano, che è attualmente l'unico sistema produttivo che permetta un guadagno netto di energia, sebbene parta da una fonte non rinnovabile e produca emissioni di CO₂. Fortunatamente esistono anche altri metodi di produzione di idrogeno che utilizzano fonti rinnovabili, come l'elettrolisi dell'acqua [3, 4, 5, 6] ed i processi che impiegano l'energia solare [7,

8], le biomasse [9, 10, 11] ed i rifiuti [12]. Questi sistemi però hanno un costo di produzione superiore al guadagno energetico ottenuto dalla combustione dell'idrogeno, e al momento sono in fase di ottimizzazione.

Il secondo problema associato all'utilizzo dell'idrogeno come combustibile è lo stoccaggio [13]; il suo immagazzinamento sia a livello stazionario (stazione di rifornimento), sia a livello di dispositivi in movimento (veicoli) presuppone una tecnologia avanzata e costi notevoli. L'idrogeno può essere immagazzinato come gas compresso in bombole ad alta pressione, come liquido in adatti contenitori criogenici, oppure allo stato solido sotto forma di idruri metallici o altri materiali in grado di adsorbirlo in quantità apprezzabile. Al giorno d'oggi lo stoccaggio come gas compresso risulta essere il più vantaggioso, anche se restano aperte diverse problematiche.

In conclusione l'economia dell'idrogeno resta una promettente strada per lo sviluppo sostenibile, sulla quale la ricerca scientifica e le tecnologie dovranno investire nei prossimi anni.

2.1 Idrogeno: politiche, progetti e mercato

L'importanza dell'idrogeno nel sistema mondiale ha effetti diretti su molti settori: l'ambiente, l'economia e la politica [14]. Intorno all'idrogeno si è, infatti, costruito un vero e proprio mercato che copre una fitta di rete di progetti ed investimenti. I settori di ricerca sono diversi: l'utilizzo di energie rinnovabili nel settore dei trasporti, la riduzione del tenore delle emissioni e dell'inquinamento, l'ottimizzazione delle tecnologie delle celle a combustibile ed, infine, lo stoccaggio.

La produzione di idrogeno nel mondo ammonta a circa 65 milioni di tonnellate/anno e si ottiene per il 48% dal gas naturale, per il 30% dal petrolio e per il 18% dal carbone, mentre il contributo dell'elettrolisi dell'acqua rappresenta solo il 4%. L'idrogeno è un gas di primaria importanza in settori produttivi come la chimica di base e la raffinazione; il suo impiego principale (50%) è nella produzione di ammoniaca (utilizzata nei fertilizzanti) e nei processi di hydrocracking e di idrodesolforazione [15]. A causa delle sempre più stringenti restrizioni nelle normative ambientali in merito al

contenuto di zolfo nelle benzine e nei gasoli, la domanda di idrogeno per processi di raffinaria è cresciuta notevolmente negli ultimi anni. L'idrogeno è inoltre utilizzato per la sintesi del metanolo, per la produzione di idrocarburi da syngas, e in ambito metallurgico come agente riducente nelle saldature. Pertanto si deduce che solo una minima parte dell'idrogeno prodotto a livello mondiale è destinata all'emergente industria delle celle a combustibile. Nonostante ciò, queste tecnologie si identificano in un'industria in forte crescita, in grado di fatturare circa 300 milioni di euro/anno, con investimenti annui in ricerca e sviluppo di 200 milioni di euro e 3.000 occupati (dato 2003-2006) [14]. Le vendite di celle a combustibile alla fine del 2009 risultano pari a 72.000 unità, mentre per il periodo 2010-2012 si attende una crescita annua del 75%.

Un altro segnale di crescita del mercato delle celle a combustibile può essere rappresentato attraverso l'analisi delle dinamiche competitive e cooperative in atto nell'industria (Fig. 2.1). In questo senso, appare interessante esaminare l'aumento degli accordi realizzati da organizzazioni coinvolte nella produzione e distribuzione di queste tecnologie. Sono stati identificati 1.063 accordi (i dati fanno riferimento al periodo 1997-agosto 2009) con una crescita media di 80 intese/anno [14].



Figura 2.1: Accordi stipulati nel mercato delle fuel cells nell'ultimo decennio [14]

2.2 Produzione di idrogeno

I metodi di produzione dell'idrogeno possono essere distinti sulla base della fonte energetica di partenza. Le tecnologie tradizionali e più sviluppate si basano sui combustibili fossili, come gas naturale, petrolio e carbone. I processi principali sono:

- **Steam reforming** [16, 17, 18]

È il processo da cui si produce attualmente l'idrogeno commerciale su larga scala. Consiste nelle reazione tra metano e vapore acqueo, per produrre monossido di carbonio e idrogeno.



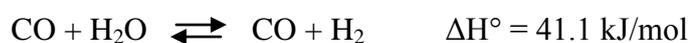
- **Autothermal reforming** [19, 20, 21]

È la principale tecnologia utilizzata per l'alimentazione degli impianti per la sintesi del metanolo o dei combustibili diesel prodotti attraverso la reazione di Fischer-Tropsch. Il gas naturale subisce sia una reazione di ossidazione parziale che un reforming con vapore acqueo.



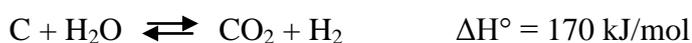
- **Water gas shift** [15, 22, 23]

La reazione permette la conversione di CO in CO₂ utilizzando vapore acqueo ed è generalmente associata ad altri processi che producono miscele di CO e H₂ aumentando il tenore di idrogeno.



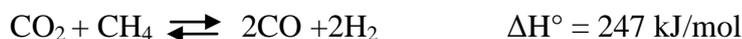
- **Gassificazione del carbone** [15, 24, 25]

La reazione consiste nel trattamento del carbone con vapore acqueo per produrre CO e idrogeno. Il calore viene fornito dalla contestuale reazione esotermica di combustione ottenuta miscelando al vapore acqueo una frazione di ossigeno.



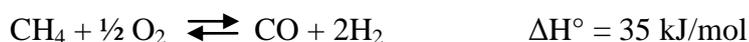
- **Dry reforming** [26, 27, 28]

Si tratta di una reazione di reforming del metano che utilizza CO₂ al posto del vapore acqueo. L'interesse ambientale per questo processo è la produzione di gas di sintesi a partire da un gas serra.



- **Ossidazione parziale** [29, 30, 31]

La reazione consiste nel convertire idrocarburi (gas naturali o frazioni petrolifere leggere) in gas di sintesi, operando in difetto di ossigeno e con elevate velocità spaziali. Il processo può essere catalitico o non catalitico.



I processi innovativi per la produzione di idrogeno si basano, invece, sull'utilizzo di risorse rinnovabili. Queste tecnologie sono molto interessanti non solo perché sono indipendenti dai combustibili fossili, ma anche perché, in alcuni casi, permettono di valorizzare scarti industriali e/o residui dall'agricoltura.

Attualmente sono moltissimi gli studi sui processi alternativi per la produzione di idrogeno:

- Fermentazione catalizzata da batteri [32, 33, 34]
- Produzione fotosintetica da alghe [35]
- Pirolisi di biomasse [36, 37]
- Bioproduzione da rifiuti organici [12]
- Steam reforming di componenti diversi dal metano [38]
- Elettrolisi dell'acqua [3, 4, 5, 6]

Tra questi, il processo di elettrolisi dell'acqua è considerato il più pulito e l'unico con una certa rilevanza pratica. Il processo elettrolitico consiste nel passaggio di una corrente elettrica in grado di decomporre l'acqua in idrogeno ed ossigeno gassosi, che si scaricano rispettivamente al catodo e all'anodo all'interno di una cella elettrolitica. Si tratta di un metodo semplice per produrre idrogeno, anche se ha lo svantaggio che la quantità di gas ottenuta richiede più energia di quanta ne possa fornire. Inoltre, la produzione di idrogeno per elettrolisi richiede l'impiego di energia elettrica e pertanto

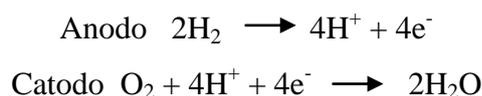
la produzione su larga scala mediante l'impiego di questa tecnica risulta economicamente vantaggiosa solo in quei paesi dove l'elettricità può essere generata a costi relativamente bassi.

In conclusione, al momento non sono ancora disponibili sul mercato processi alternativi per la produzione di idrogeno, se non per una produzione di nicchia. Il motivo principale è che essi non sono ancora economicamente competitivi rispetto allo steam reforming del gas naturale. Per queste tecnologie resta dunque aperto il problema dello sviluppo industriale e dell'applicazione sul mercato.

2.3 Celle a combustibile

Le celle a combustibile sono sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile (in genere idrogeno) direttamente in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termico; pertanto presentano rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali [39, 40, 41]. L'importanza strategica di questi sistemi è dovuta sia alla loro capacità di produrre energia pulita, sia alla loro alta efficienza. L'assenza totale di emissioni inquinanti in atmosfera è infatti possibile perché la cella a combustibile converte per via elettrochimica (senza combustione) l'idrogeno e l'ossigeno dell'aria direttamente in corrente elettrica, generando come sottoprodotti del processo acqua e calore.

Le fuel cells hanno avuto un progresso consistente nell'ultimo decennio, sia per applicazioni nel trasporto [42], che per applicazioni stazionarie. Esistono diverse tecnologie, con diverse caratteristiche e grado di sviluppo. Il meccanismo della reazione elettrochimica coinvolta è il medesimo (vedi Schema 2.3 e Fig 2.3) in ogni tipologia di cella, mentre il fattore che le distingue è l'elettrolita di trasporto.



Schema 2.3: Reazioni elettrochimiche di base coinvolte nel funzionamento di una cella a combustibile [39]

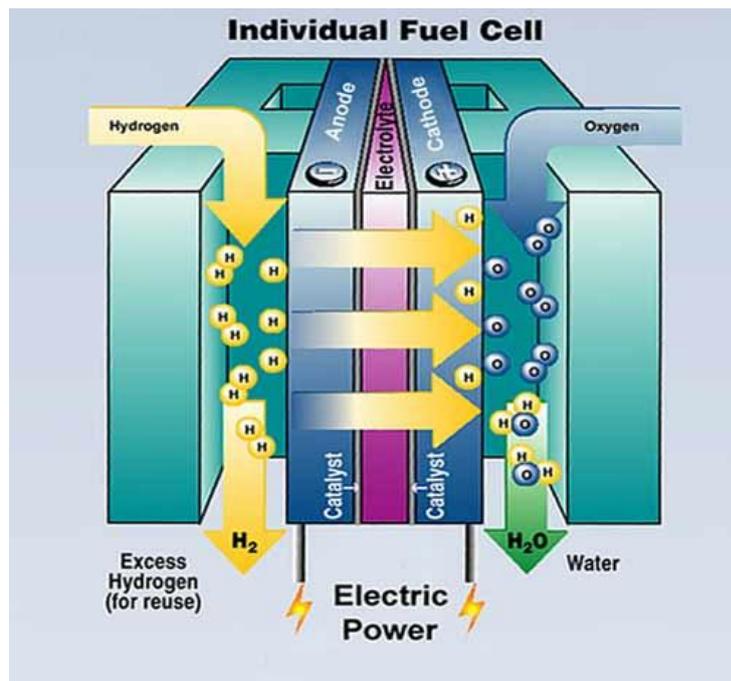


Figura 2.3: Schema di funzionamento di una cella a combustibile [43]

Normalmente le celle vengono classificate sulla base dell'elettrolita utilizzato o della temperatura di funzionamento (celle a bassa e alta temperatura). Di seguito sono riportate le diverse tipologie di celle a combustibile, e le loro diverse caratteristiche sono riassunte in **Tabella 2.3.1**:

- Alcaline (AFC, alkaline fuel cell) [44, 45]
- Ad acido fosforico (PAFC, phosphoric acid fuel cell) [46, 47, 48]
- A membrana a scambio protonico (PEMFC, proton exchange membrane fuel cell) [49, 50]
- A carbonati fusi (MCFC, molten carbonate fuel cell) [51, 52]
- A ossidi solidi (SOFC, solid oxide fuel cell) [53, 54]
- A metanolo (DMFC, direct methanol fuel cell) [55, 56]

| Fuel cell | AFC | PAFC | PEMFC | MCFC | SOFC | DMFC |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|--|--|--|
| Elettrolita | KOH (aq) in matrice | Acido fosforico | Acido poli-perfluoro-solfonico | Soluzione di carbonati | Ittria stabilizzato con zirconia o lantanidi drogati con ceria | Come le PEM |
| Disponibilità | Usato (e ancora il preferito) per missioni nello spazio dalla NASA | Attualmente disponibile | In fase di sviluppo, prototipi funzionanti | In fase di sviluppo, prototipi funzionanti | In fase di sviluppo, prototipi funzionanti | In fase di sviluppo, prototipi funzionanti |
| Temperatura operativa (°C) | 120-250 | 180-230 | 70-90 | 650-700 | 800-1000 | 50-100 |
| Carica trasmessa | OH ⁻ | H ⁺ | H ⁺ | CO ₃ ²⁻ | O ²⁻ | H ⁺ |
| Catalizzatore e anodo | Ni e altri metalli non nobili | Pt | Pt | Ni | Ni | Pt |
| Combustibile | H ₂ | H ₂ | H ₂ | Reformate CO/H ₂ | Reformate CH ₄ CO/H ₂ | Metanolo |
| Rendimento | Fino a 70% | 45%, 85% in caso di cogenerazione | 45% | 65%, 85% in caso di cogenerazione | 65%, 85% in caso di cogenerazione | 40% |

Tabella 2.3.1: Schema riassuntivo delle principali caratteristiche delle diverse tipologie di fuel cells

In virtù delle diverse caratteristiche, alcune tipologie di fuel cells vengono utilizzate principalmente per usi stazionari (centrali elettriche), e altre per usi portatili (tipicamente automobili). Nelle grandi centrali, ad esempio, si predilige l'uso delle PAFCs, delle MCFCs e delle SOFCs; in questi impianti infatti non si hanno né restrizioni in termini di spazio e peso, né problemi nel controllo della temperatura, per questo l'esigenza principale rimane l'elevata durata. Al contrario, nelle automobili si preferiscono sistemi basati sulle PEMFCs in quanto, operando a temperature più basse, riescono a produrre energia elettrica più velocemente, requisito fondamentale nella propulsione a bordo di un mezzo di trasporto. Di seguito in Tabella 2.3.2 sono riportati schematicamente i vantaggi e gli svantaggi associati ai diversi tipi di celle a combustibile.

| Fuel cell | AFC | PAFC | PEMFC | MCFC | SOFC | DMFC |
|------------------|---|--|---|---|-----------|---|
| Vantaggi | L'elettrolita in soluzione acquosa favorisce rapida reazione al catodo ed elevate prestazioni | Può venire utilizzato idrogeno non puro come combustibile Può sopportare fino a 1,5% di CO alla temperatura operativa | Elevata densità di potenza. Gestisce facilmente cambiamenti di carico elettrico. | Elevata temperatura di funzionamento, può quindi operare senza metalli nobili come catalizzatore e usando combustibili economici. | Vedi MCFC | A causa della bassa temperatura operativa, è adatta per dispositivi portatili |
| Svantaggi | Costo elevato | Utilizza Pt come catalizzatore. Corrente relativamente bassa. Dimensioni ingombranti e peso elevato | Sensibile alle impurità del combustibile | L'elevata temperatura di operazione accelera il processo di corrosione dei componenti della cella | Vedi MCFC | Problemi per il combustibile che passa oltre l'anodo |

Tabella 2.3.2: Schema riassuntivo dei principali vantaggi e svantaggi delle diverse fuel cells [39]

2.4 Stoccaggio dell'idrogeno

Il problema principale legato all'utilizzo dell'idrogeno come combustibile per le fuel cells è la scarsa densità energetica su base volumetrica, che comporta notevoli problemi per il suo stoccaggio [13, 57]. Per questo, sebbene l'idrogeno sia considerato il combustibile del futuro, la mancanza di un sistema pratico e sicuro per il suo stoccaggio, rappresenta ad oggi il vero ostacolo per lo sviluppo dell'economia dell'idrogeno. Esistono diversi sistemi di immagazzinamento, distinti in metodi fisici e in metodi chimici.

2.4.1 Immagazzinamento fisico

I principali metodi per lo stoccaggio fisico dell'idrogeno sono i seguenti:

- Gas compresso ad alta pressione [58]
- Idrogeno liquido [13]
- Adsorbimento [59, 60]
- Crioadsorbimento [61, 62, 63]

Attualmente, il sistema più semplice ed economico è l'immagazzinamento dell'idrogeno come gas compresso (350-700 atm) a temperatura ambiente. Per operare a tali pressioni sono, però, necessari serbatoi speciali, il cui peso ed ingombro rappresentano un serio problema per l'integrazione del sistema su un'automobile. Tuttavia, ad oggi questa tecnologia è considerata la migliore, in quanto garantisce un'autonomia di movimento 480 Km, ed inoltre ha il vantaggio che i serbatoi possono essere riempiti completamente in solo tre minuti.

Un altro sistema di immagazzinamento fisico è quello allo stato liquido. In questo caso è possibile concentrare una maggiore massa per unità di volume, ma è necessario lavorare ad una temperatura di - 253 °C e una pressione di 1 atm. Inoltre, le perdite di idrogeno per evaporazione possono essere molto consistenti, se immaginiamo questo sistema applicato ad un veicolo. Oltre agli ovvi problemi di scambio termico, un'automobile infatti ha un funzionamento discontinuo e necessita di periodici rifornimenti. Per questo, le perdite per evaporazione "on-board" unite a quelle nel riempimento del serbatoio risultano complessivamente inaccettabili. Si stima che l'energia richiesta per liquefare l'idrogeno corrisponda a circa il 30% dell'energia chimica immagazzinata, pertanto questo sistema risulta al momento energeticamente poco conveniente.

Ulteriori tipologie di stoccaggio fisico sono l'adsorbimento e il crioadsorbimento. In questo caso l'idrogeno molecolare viene fisioadsorbito su materiali adsorbenti (come zeoliti, carboni, polimeri microporosi) e successivamente rilasciato. Purtroppo a temperatura ambiente e a pressione atmosferica nessun materiale è in grado di raggiungere quantità consistenti di idrogeno adsorbito, motivo per cui viene eseguito il crioadsorbimento. In questo caso, operando a temperature vicine a - 200 °C, è possibile incrementare notevolmente la quantità adsorbita, anche se aumentano notevolmente i

costi per il raffreddamento. Proprio per questo motivo, una tecnologia di questo tipo risulta al momento inapplicabile sui mezzi di trasporto.

2.4.2 Immagazzinamento chimico

A differenza dello stoccaggio fisico in cui è coinvolto sostanzialmente un cambiamento di fase, nell'immagazzinamento chimico si parte da precursori in grado di rilasciare idrogeno attraverso una reazione chimica. I sistemi principali sono:

- Idruri metallici [64]
- Addotti ammino-boranici [13]
- Ammidi e immidi [65]

Gli idruri metallici e gli addotti ammino-boranici liberano facilmente idrogeno per reazione di idrolisi, ma hanno l'inconveniente di non poter essere rigenerati direttamente a bordo di un veicolo, fattore che ne fa aumentare notevolmente i costi. Gli addotti ammino – boranici, sebbene siano materiali con ottime capacità di stoccaggio (si stima circa il 20% in peso), hanno lo svantaggio di liberare insieme all'idrogeno dei prodotti di decomposizione. Per questo, riducendosi la purezza dell'idrogeno, la loro applicazione alle fuel cell diventa meno promettente. Inoltre i processi idrolitici non sono di facile controllo: la produzione di idrogeno da idruri metallici è accompagnata dalla generazione di un solido, il che rappresenta un problema importante nel funzionamento dell'impianto. I sistemi ammidici, invece, nonostante abbiamo una buona capacità di stoccaggio (10.4% wt), hanno bisogno di una temperatura molto elevata (420 °C) per permettere il completo desorbimento dell'idrogeno. Questo fattore, unito allo sviluppo di ammoniaca ad alta temperatura, rende questi sistemi poco promettenti.

2.5 Deidrogenazione

L'idrogenazione e deidrogenazione di composti organici rappresenta un'ulteriore opportunità per lo stoccaggio dell'idrogeno [66, 67]. La deidrogenazione di un idrocarburo consiste nella rottura di due legami C-H con la formazione di idrogeno molecolare e di un doppio legame C=C nella catena idrocarburica. Questa reazione è stata originariamente sviluppata per la produzione di olefine destinate all'industria dei polimeri, e solo negli ultimi anni è diventata oggetto di studio per la produzione di idrogeno. I processi di deidrogenazione più importanti industrialmente sono:

- Deidrogenazione di paraffine leggere (2-5 atomi di carbonio), per la produzione di olefine [68, 69];
- Deidrogenazione ed aromatizzazione di paraffine lineari pesanti, (10-15 atomi di carbonio), per la produzione di alchil-benzeni lineari [70, 71];
- Deidrogenazione di etilbenzene per la produzione di stirene [72, 73], monomero di partenza per la produzione dei polistireni.

In generale, la deidrogenazione è una reazione di tipo endotermico favorita termodinamicamente e cineticamente ad elevata temperatura. Quello che distingue i diversi processi è l'utilizzo di un catalizzatore nella reazione. Nel caso di deidrogenazione non catalitica, detta anche deidrogenazione termica, è sufficiente operare ad alta temperatura per far avvenire la reazione. In questi casi, però, non si riesce a controllare le deidrogenazioni successive, che portano allo sviluppo di una serie di prodotti indesiderati. Per questo, si ricorre alla deidrogenazione catalitica, che permette di operare in condizioni meno drastiche e di controllare più efficacemente le reazioni successive.

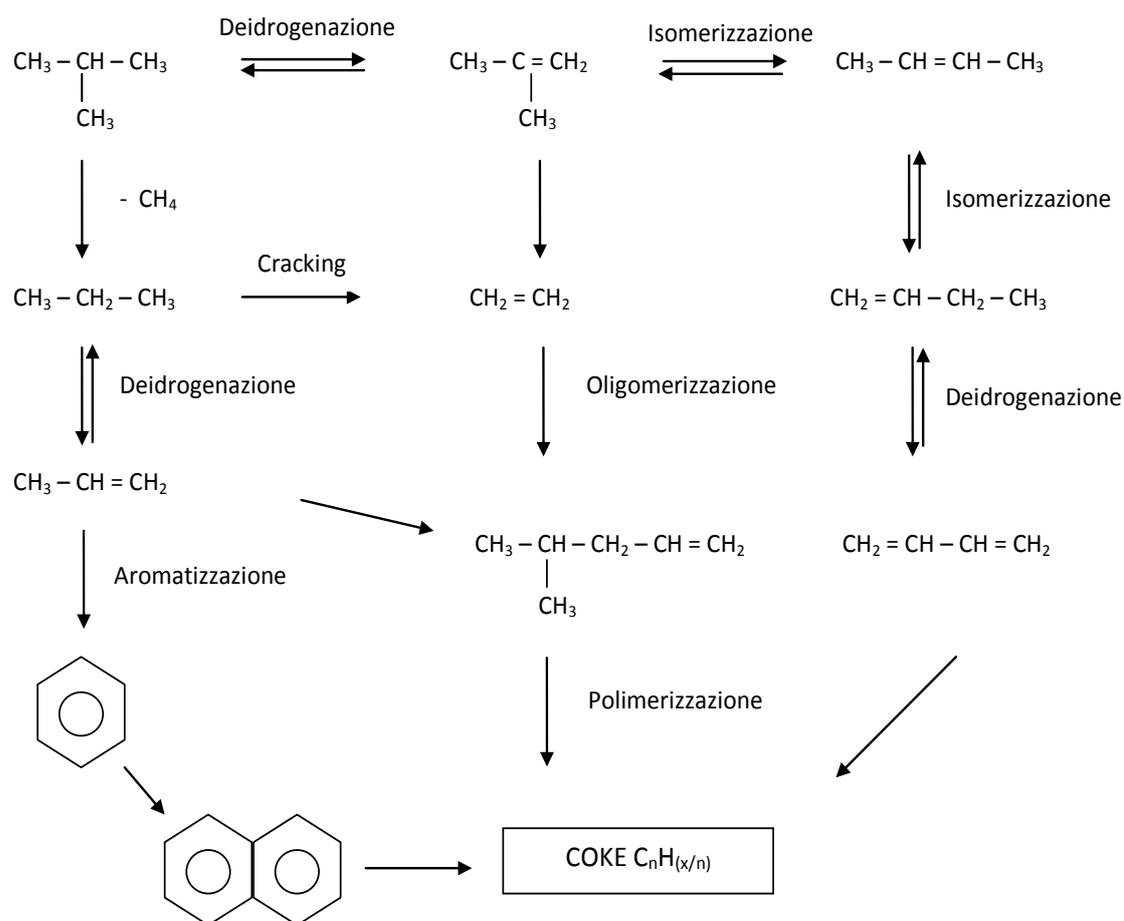
2.5.1 Aspetti termodinamici e cinetici

La deidrogenazione consiste nell'estrazione di idrogeno molecolare da una molecola idrocarburica, con formazione di un doppio legame C=C (vedi Schema 2.5.1.1).

**Schema 2.5.1.1:** Schema della reazione di deidrogenazione

La realizzazione industriale di questo processo non è semplice, in quanto l'equilibrio termodinamico della reazione limita fortemente la conversione dei reagenti, mentre la forte endotermicità richiede un elevato apporto di calore. L'energia richiesta per rimuovere due atomi di idrogeno è indipendente dal peso molecolare della paraffina ed è nell'ordine di 110 – 140 kJ/mol [74, 75]. Inoltre, il controllo della temperatura è reso ancora più difficile dal fatto che è endotermica non solo la reazione principale ma anche le deidrogenazioni successive. Ad esempio, nel caso del propano, una conversione del 25% porta ad un abbassamento di 200 °C in condizioni adiabatiche. Anche se il controllo della temperatura è uno dei problemi principali nella gestione di questi processi, un altro fattore importante è la pressione, che gioca un ruolo negativo sfavorendo la reazione. Lo sviluppo di idrogeno porta infatti ad un aumento del numero di moli gassose, motivo per cui la reazione viene condotta a bassa pressione e in presenza di un diluente.

Per aumentare la produttività del processo occorre incrementare il più possibile la conversione per passaggio, in modo da ridurre il riciclo dei reagenti e, di conseguenza, i costi di separazione. Per raggiungere conversioni elevate è però necessaria una temperatura di 500 - 700 °C: queste temperature, oltre ad essere alquanto proibitive in termini di costi energetici, hanno l'inconveniente di favorire la reazione parallela indesiderata di cracking termico, che riduce drasticamente la selettività e incrementa notevolmente i costi di purificazione. Nello Schema 2.5.1.2 sono riportate le più importanti reazioni secondarie coinvolte (cracking, isomerizzazione, alchilazione, oligomerizzazione, aromatizzazione), nel caso dell'isobutano. La formazione di coke è una caratteristica di tutti i processi di deidrogenazione, termici e catalitici. Nel caso dei processi termici, l'elevata temperatura provoca la formazioni di specie radicaliche, che reagiscono secondo un meccanismo a catena trasformando gli idrocarburi alifatici in ciclici, poi in aromatici e infine in policiclici condensati. La formazione del coke è totalmente incontrollata, e procede con un progressivo aumento del peso molecolare e del grado di aromaticità.



Schema 2.5.1.2: Reazione di deidrogenazione dell'isobutano e reazioni secondarie coinvolte

2.6 Deidrogenazione catalitica

L'utilizzo di catalizzatori nei processi di deidrogenazione è fondamentale per garantire una maggiore selettività. Come si può osservare dallo schema precedente, le reazioni consecutive sono responsabili della formazione di coke, che causa una notevole riduzione della selettività nel prodotto desiderato. Come per la deidrogenazione termica la formazione del coke si verifica anche in presenza di catalizzatori, ma può essere notevolmente limitata scegliendo opportunamente la fase attiva, i promotori e le caratteristiche del supporto. La deposizione di sostanze carboniose sulla superficie è responsabile della graduale disattivazione del catalizzatore, poiché ne blocca i siti attivi e riduce gradualmente l'attività catalitica del sistema [76]. Per questo, nei processi di

deidrogenazione si opera solitamente con una sovrappressione di idrogeno per contrastare la formazione del coke. Sebbene la pressione sfavorisca la reazione, l'effetto positivo sul mantenimento delle prestazioni del catalizzatori è nettamente vantaggioso. Un'altra caratteristica fondamentale nei catalizzatori di deidrogenazione è la loro rigenerabilità, in quanto la deposizione di coke ne rende necessaria una periodica rigenerazione, che normalmente viene eseguita bruciando il coke in corrente di aria diluita ad elevata temperatura. Questi catalizzatori devono essere perciò in grado di supportare cicli ripetuti che alternano atmosfere ossidanti e riducenti.

2.6.1 Catalizzatori per la deidrogenazione

I sistemi catalitici utilizzati nella deidrogenazione di paraffine sono diversi [77]:

- Metalli del VIII gruppo (principalmente platino) supportati su allumina e addizionati di promotori (principalmente stagno) [78, 79]
- Ossidi di cromo, supportati su allumina o zirconia, con aggiunta di promotori [80, 81]
- Ossidi di ferro supportati addizionati di promotori [72]
- Ossido di gallio, come ossido supportato o incluso in strutture zeolitiche [82, 83]
- Rame, per la deidrogenazioni di alcoli ad aldeidi [84, 85].

In realtà i catalizzatori più utilizzati commercialmente sono soltanto una parte, e si differenziano a seconda dei processi:

- Deidrogenazione di paraffine leggere a olefine: Pt/Sn supportato su Al_2O_3 con aggiunta di promotori, o Cr_2O_3 su Al_2O_3
- Deidrogenazione di paraffine a lunga catena per la produzione di alchil benzeni lineari: Pt/Sn supportato su Al_2O_3 con aggiunta di promotori
- Produzione di stirene da etilbenzene: ossidi di ferro con aggiunta di promotori

In sintesi ci sono due tipologie principali di catalizzatori per la deidrogenazione di paraffine (Pt e Cr) che sono state sviluppate in parallelo. Il fattore fondamentale che le distingue sono i trattamenti richiesti per completare la rigenerazione da combustione del coke, ed il tempo di vita. I fenomeni che portano a disattivazione irreversibile, come la sinterizzazione e le trasformazioni morfologiche del supporto, variano in quanto sono caratteristiche connesse alle particolari specie chimiche e ai diversi supporti. In particolare, i catalizzatori a base di cromo hanno un tempo di disattivazione medio nell'ordine di "minuti-ore", mentre quelli a base di platino nell'ordine di "ore-giorni".

2.6.2 Catalizzatori a base di platino/stagno

Un fattore importante che rende i catalizzatori a base di Pt/Sn più interessanti rispetto a quelli a base di Cr è la minore produzione di sottoprodotti pesanti. Esistono molte formulazioni basate su metalli nobili del VIII gruppo, ma solo due hanno raggiunto una notevole importanza industriale:

1. Processo OLEFLEX, commercializzato da UOP [77], che utilizza un catalizzatore a base di Pt/Sn supportato su Al_2O_3 e drogato con metalli alcalini.
2. Processo STAR, *steam activated reforming*, di Krupp Uhnde, formalmente sviluppato da Phillips [86], che utilizza un catalizzatore a base di Pt/Sn supportato su alluminati di Mg/Zn.

L'attività di questi catalizzatori è di tipo bifunzionale, in quanto la capacità deidrogenante è data dal metallo nobile, mentre il supporto in funzione delle sue caratteristiche acide promuove le reazioni secondarie, come l'isomerizzazione e il cracking. Per ridurre l'acidità, questi catalizzatori possono essere drogati con metalli alcalini o con altri promotori in diverse combinazioni. La presenza dello stagno migliora notevolmente l'attività del sistema, rallentando la produzione di coke e la sinterizzazione. Per ridurre ulteriormente la formazione di coke, nei processi industriali viene attuato un riciclo di idrogeno, che rallenta la formazione dei precursori del coke, favorendo quindi una maggiore pulizia della superficie del catalizzatore.

Per eliminare il coke si ricorre alla rigenerazione in aria, che permette di rimuovere i depositi carboniosi per combustione. Inizialmente viene introdotta aria diluita a temperature relativamente basse (comprese tra i 300 e i 400 °C), per bruciare lentamente il coke depositato sui siti attivi; poi, il catalizzatore viene trattato in aria a temperature più elevate (circa 500 °C) per provocare la completa combustione del coke adsorbito sul supporto [87]. Il trattamento con aria porta anche alla formazione di uno strato di PtO₂ a temperature inferiori ai 500 °C, mentre a temperature oltre i 750 °C, il PtO₂ è instabile e dissocia facilmente formando Pt metallico. Per quanto riguarda invece lo stagno, la rigenerazione porta all'ossidazione a Sn²⁺ e successivamente a Sn⁴⁺. Una volta rigenerato il catalizzatore, devono essere ripristinate le fasi attive, pertanto viene eseguito un trattamento con idrogeno, che riduce gli ossidi di platino e di stagno.

2.6.2.1 Il ruolo dello stagno

Nei catalizzatori a base di platino, lo stagno viene utilizzato come promotore, in quanto è in grado di migliorare la selettività, l'attività e la stabilità del catalizzatore [88]. Il meccanismo con il quale lo stagno modifica il comportamento catalitico del platino può essere ipotizzato sulla base di teorie che non sono strettamente correlate alle specie di stagno presenti sulla superficie [89]. La teoria più accreditata è quella dell'effetto elettronico, secondo la quale lo stagno in forma metallica (sia in soluzione solida, sia in piccoli cluster bimetallici o in lega con platino) cede i propri elettroni alle vacanze della banda 5d degli atomi di platino. In questo modo è sufficiente una piccola quantità di stagno (15% atomico rispetto al platino) per riempire le vacanze della banda 5d del platino, riducendo il potere deidrogenante di quest'ultimo e quindi anche le reazioni di deidrogenazioni consecutive [90].

Sulla base dell'effetto elettronico è possibile spiegare la minore formazione di coke che si manifesta quando è presente lo stagno; quando si formano i precursori del coke, questi si adsorbono meno fortemente sulla superficie dei cristalli di platino e migrano pertanto preferenzialmente sul supporto e sullo stagno, lasciando così liberi i siti attivi e rallentando la disattivazione [91]. La minore formazione di coke può anche essere correlata a un'inibizione delle reazioni di condensazione che portano alla sintesi di

polimeri. Per la stessa ragione viene inibita anche l'idrogenolisi del legame C – C, in quanto l'adsorbimento degli idrocarburi sulla superficie catalitica risulta più debole.

In letteratura è noto che nei sistemi Pt/Sn lo stagno è presente in diverse specie [92]:

- Alluminato di stagno, sulla cui superficie è disperso Pt metallico
- Soluzione solida di atomi o cluster, all'interno del reticolo del Pt
- Leghe Pt/Sn

Non è ancora chiaro se l'azione dello stagno sia dovuta preferenzialmente a una delle suddette forme o all'azione complessiva delle tre. Studi di caratterizzazione hanno però evidenziato che nel caso di leghe Pt/Sn, lo stagno viene ossidato preferenzialmente, mentre il platino rimane allo stato metallico. Per questo, dopo la rigenerazione non tutto lo stagno ossidato rimane nella lega, portando ad un peggioramento del comportamento catalitico.

2.6.2.2 Il ruolo del supporto

Le proprietà principali del supporto che determinano le caratteristiche dei catalizzatori a base di platino sono le seguenti:

- Acidità superficiale
- Stabilità e dispersione del platino durante la reazione e la rigenerazione
- Interazione chimica con i promotori
- Distribuzione della dimensione dei pori

I supporti più utilizzati nei sistemi Pt/Sn sono le allumine e gli alluminati di zinco o magnesio. Gli alluminati di zinco o magnesio sono neutri o leggermente basici e pertanto non necessitano di promotori alcalini [93]; le allumine [94], invece, necessitano di promotori alcalini per minimizzare le proprietà acide del sistema, responsabili della diminuzione della selettività e della vita del catalizzatore.

In generale, il ruolo principale del supporto consiste nella stabilizzazione della dispersione del platino, specialmente durante la rigenerazione del catalizzatore. Mentre il platino depositato su silice sinterizza a seguito di trattamenti ossidativi, la

sinterizzazione è molto limitata per il platino su allumina ed è quasi assente per quello supportato su alluminato di magnesio, anche dopo parecchi cicli rigenerativi [95]. Tra i diversi tipi di allumina quella più utilizzata è la $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, poiché è tra tutte quella con più elevata porosità. Nei sistemi Pt/Sn per la deidrogenazione di idrocarburi l'aggiunta di metalli alcalini o terre rare permette di mitigare l'acidità dell'allumina; cesio, litio e potassio sono considerati i promotori alcalini ottimali, sia singolarmente che in combinazione [96]. Questa mitigazione dell'acidità è fondamentale per raggiungere elevate selettività in olefine, in quanto i centri acidi sono responsabili delle reazioni di cracking (a carico sia dei reagenti sia dei prodotti), di reazioni di oligomerizzazione e polimerizzazione delle olefine, che conducono alla formazione di coke [97].

2.6.3 Catalizzatori a base di cromo

La seconda famiglia di catalizzatori di deidrogenazione sviluppati industrialmente è quella degli ossidi di cromo. Questi sistemi sono utilizzati principalmente per la deidrogenazione di paraffine leggere e sono impiegati nei seguenti processi:

- Tecnologia Catofin (ABB Lummus), che utilizza ossidi di cromo supportati su allumina, drogata con metalli alcalini
- Tecnologia FBD (*fluidized bed dehydrogenation*, Snamprogetti), che utilizza ossidi di cromo supportati su zirconia, un supporto che permette una maggiore stabilità termica e una minore acidità rispetto all'allumina.

La specie attiva è costituita da Cr_2O_3 , che è l'ossido di cromo più stabile; ad elevata temperatura (500 °C) si forma la specie CrO_3 , che è risulta attiva nella deidrogenazione. Il Cr^{6+} , con elevate proprietà cancerogene, si forma generalmente durante i trattamenti di calcinazione; per eliminarlo, viene trasformato nella specie Cr^{3+} mediante una riduzione in flusso di idrogeno. Il Cr^{3+} è presente nel sistema in diverse forme: come Cr^{3+} isolato, come cluster, o come soluzione solida insieme all'allumina. Quest'ultima può evolvere ad $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, riducendo sia l'area superficiale sia l'attività catalitica [80]. L'ingresso del cromo nella struttura dell'allumina avviene generalmente quando si hanno dei surriscaldamenti localizzati sulla superficie, come durante la

rigenerazione; infatti, per i catalizzatori a base di cromo, il problema del coke viene risolto operando una rigenerazione in aria, con combustione dei depositi carboniosi. Mentre il coke causa una disattivazione reversibile, la formazione di $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ è responsabile di una disattivazione irreversibile. Questo è dovuto alla forte interazione tra cromo e supporto, che si genera soprattutto durante i trattamenti termici ad elevata temperatura [98].

Per rallentare la disattivazione di questi sistemi vengono introdotti alcuni promotori come silicio, stagno e metalli alcalini [81]. In presenza di diversi eteroatomi si osserva una riduzione della velocità di formazione di $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, sia in termini di minore concentrazione, sia in termini di rallentamento della perdita di area superficiale in seguito all'invecchiamento. Viene ipotizzato che l'eteroatomo renda la superficie di allumina meno reattiva verso il Cr^{3+} , garantendo così un maggior numero di siti attivi disponibili. Tra i promotori si utilizzano anche i metalli alcalini, con un incremento di attività e di selettività; essi agiscono andando a diminuire l'acidità superficiale, in modo analogo a quanto già discusso per i sistemi Pt/Sn. Non tutti i metalli alcalini sono stati però identificati come promotori dei catalizzatori al cromo, ma solo cesio, potassio e rubidio, poiché l'effetto stabilizzante è dato dalla dimensione dei rispettivi cationi. Al di là della presenza di promotori, gli studi su questi catalizzatori hanno verificato che l'attività di deidrogenazione è direttamente proporzionale al carico superficiale di cromo, indipendentemente dalla presenza di altre specie chimiche. Per questo l'aggiunta di promotori, a parità di concentrazione assoluta di cromo, permette di mantenere attivi un più alto numero di siti presenti.

In generale, la problematica più in rilievo associata ai catalizzatori a base di Cr è la loro tossicità. Il Cr^{6+} è infatti un noto cancerogeno (R45) e il suo utilizzo nei processi chimici è stato fortemente limitato, in virtù delle norme sempre più stringenti sulla sicurezza e la tutela della salute.

2.7 Processi industriali di deidrogenazione

La gestione dei processi di deidrogenazione di paraffine deve tenere conto di due problemi principali: il controllo dell'apporto termico, e la rigenerazione periodica del catalizzatore. A causa dell'elevata endotermicità della reazione (parag. 2.5.1) è necessario fornire un'elevata quantità di calore, mantenendo nel contempo uno stretto controllo della temperatura per minimizzare la formazione di sottoprodotti. I catalizzatori di deidrogenazione presentano una significativa disattivazione e pertanto necessitano di una rigenerazione periodica per rimuovere i composti carboniosi accumulati sulla sua superficie. Questi vincoli, uniti alle limitazioni termodinamiche e cinetiche sopra descritte, hanno stimolato i ricercatori verso lo sviluppo di soluzioni reattoristiche ottimali per lo sfruttamento industriale delle reazioni di deidrogenazione. Le tecnologie commerciali prevedono diverse configurazioni del reattore, tese ad ottimizzare le condizioni di reazione, di rigenerazione e la trasmissione del calore.

2.7.1 Tecnologia Oleflex UOP

È stato il primo processo di deidrogenazione catalitica sviluppato e commercializzato a partire dal 1940 da UOP [99] negli Stati Uniti e da ICI in UK. Questo processo parte da butano per produrre butene, che a sua volta veniva convertito in combustibile avio. Negli anni la tecnologia è stata migliorata ed oggi il processo è utilizzato per la deidrogenazione di propano e butano. L'impianto è costituito da quattro reattori adiabatici a letto mobile in serie, seguiti da un reattore CCR (Continuous Catalyst Regeneration) per la rigenerazione del catalizzatore. Come si può vedere nello schema del processo (Fig. 2.7.1), il catalizzatore fluisce lentamente per gravità lungo ciascun reattore, mentre i reagenti fluiscono radialmente nei vari reattori. Il calore di reazione è fornito direttamente ai reagenti per riscaldamento intermedio in forni opportunamente posizionati tra un reattore e l'altro. Il catalizzatore, a base di Pt, Sn, K su Al_2O_3 , è raccolto sul fondo dell'ultimo reattore, convogliato pneumaticamente al rigeneratore e, successivamente, rimandato alla zona di reazione.

propano alimentato viene preriscaldato con il calore sviluppato dalla combustione del coke nella fase di rigenerazione; pertanto il calore di reazione è immagazzinato nel catalizzatore durante la rigenerazione e rilasciato durante la reazione.

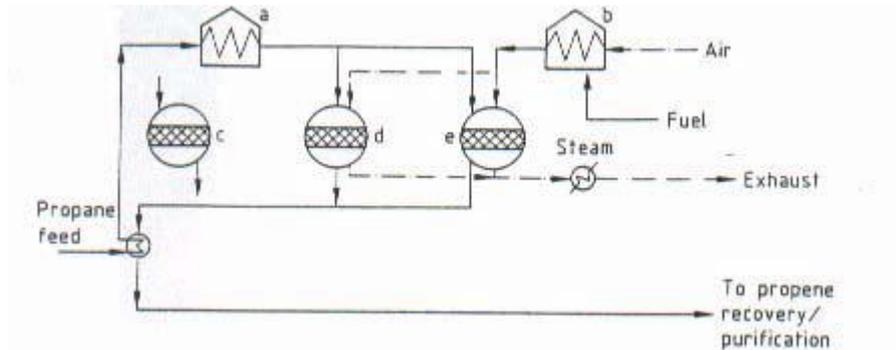


Figura 2.7.2: Schema del processo Catofin [99]

In seguito all'invecchiamento del catalizzatore, che viene completamente sostituito ogni 1-2 anni, la temperatura media di reazione viene progressivamente innalzata per mantenere la capacità produttiva costante nel tempo, causando una perdita di selettività non trascurabile tra inizio e fine di un ciclo di marcia operativa. Tipiche condizioni operative prevedono una temperatura compresa tra 600 e 650 °C e una pressione compresa tra 0.3 e 0.5 atm.

In sintesi, questa tecnologia presenta diversi vantaggi:

- Alta selettività del catalizzatore
- Calore di reazione fornito dalla combustione del coke (in certi casi si ha la coalimentazione di un combustibile come metano durante la fase di rigenerazione)
- Elevata conversione per passaggio, favorita operando a pressione minore della pressione atmosferica

2.7.3 Tecnologia STAR

La tecnologia STAR [99] (*STeam Active Reforming*), originariamente sviluppata da Phillips, è oggi commercializzata da Krupp-Uhde. Il processo è utilizzato per la deidrogenazione di paraffine leggere e la deidro ciclizzazione di paraffine C₆-C₇. Il

reattore è a letto fisso multi-tubolare isoterma, nel quale vengono alimentati simultaneamente vapore acqueo e propano, in un rapporto molare compreso tra 3.5 e 4.2 (Fig. 2.7.3). Il catalizzatore utilizzato è Pt promosso da Sn supportato su alluminato di zinco o magnesio, drogato con metalli alcalini per promuovere la selettività. Anche in questo caso la necessità di una periodica rigenerazione del catalizzatore impone l'uso di più reattori in parallelo, dei quali generalmente sette operano in reazione e uno in rigenerazione, in un ciclo complessivo di sette ore di reazione ed un'ora di rigenerazione. Le temperature di esercizio sono comprese tra i 600 e i 700 °C, mentre si opera ad una pressione di circa 5 atm. In questo processo il vapore alimentato gioca un ruolo fondamentale:

- Mantiene una pressione totale relativamente elevata, ottimizzando i costi di investimento e operativi della sezione di reazione e compressione
- Agisce da moderatore termico, evitando un'eccessiva diminuzione di temperatura che potrebbe bloccare l'avanzamento della reazione.
- Inibisce le reazioni parassite che portano alla deposizione di coke sul catalizzatore, permettendo la gassificazione dei depositi carboniosi.

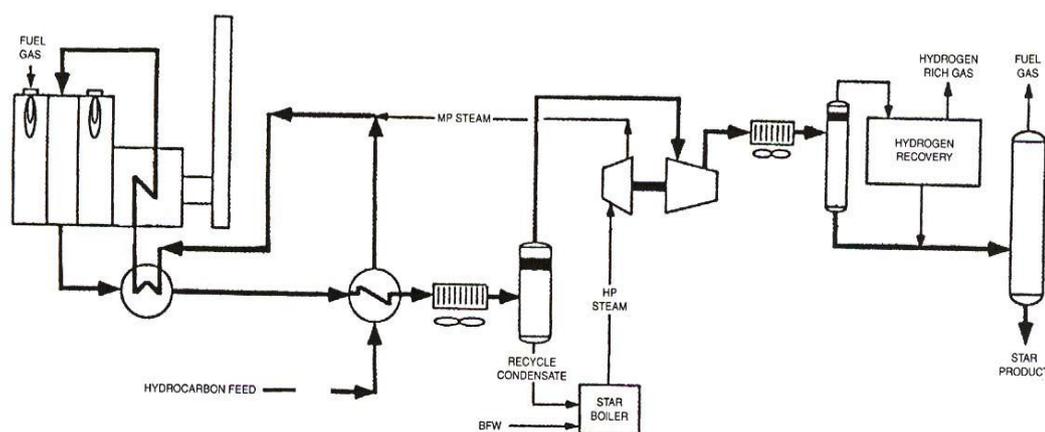


Figura 2.7.3: Schema del processo STAR [99]

2.7.4 Tecnologia FBD Snamprogetti

La tecnologia FBD, (*Fluidized Bed Dehydrogenation*), commercializzata da Snamprogetti, utilizza reattori a letto fluido con il catalizzatore che circola in continuo dal fondo del reattore alla testa del rigeneratore e viceversa [101, 77]. Il catalizzatore, a base di ossido di cromo supportato su allumina con l'aggiunta di un promotore alcalino, viene utilizzato in forma di microsferiche (diametri medio inferiore a 0.1 mm), per avere le opportune caratteristiche fluidodinamiche e di resistenza all'attrito. Il calore di reazione viene fornito dalla circolazione del catalizzatore caldo e rigenerato: per questo, la sua portata deve essere determinata in modo da soddisfare la richiesta termica della reazione. Lo schema di processo FBD relativo alla zona di reazione è illustrato in figura 2.7.4.

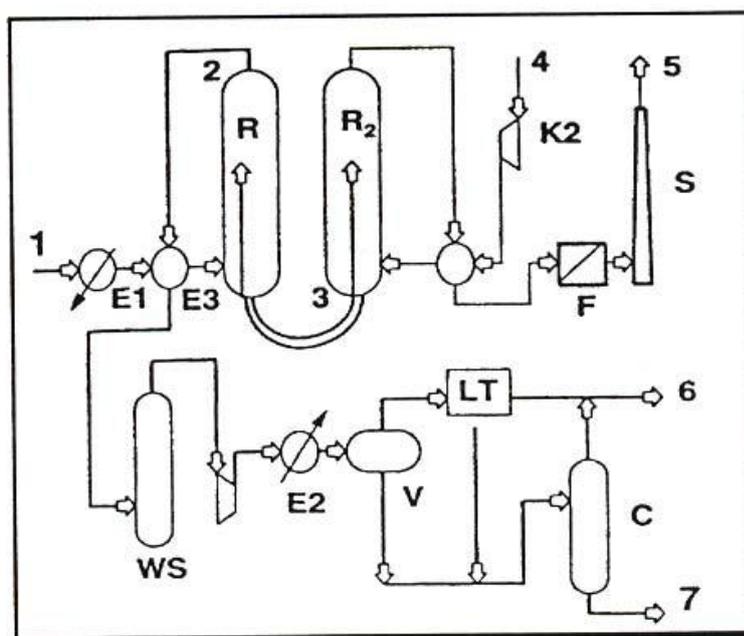


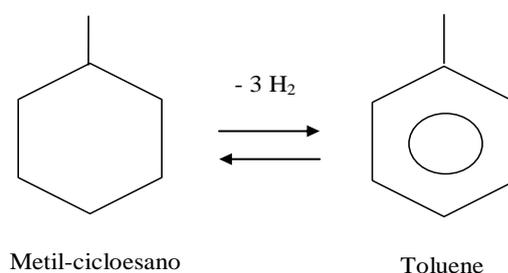
Figura 2.7.4: Schema del processo FBD [99]

1: alimentazione propano; 2: ingresso reattore a letto fluido; 3: ingresso reattore di rigenerazione; 4: ingresso aria; 5: uscita fumi; 6: uscita idrogeno e prodotto leggeri; 7: uscita propilene. E1, E2, E3: scambiatori di calore; R: reattore; R₂: rigeneratore; K2: compressore; F: filtri; S: camino; WS: scrubber; V: separatore di fase; LT: recupero vapori; C: colonna

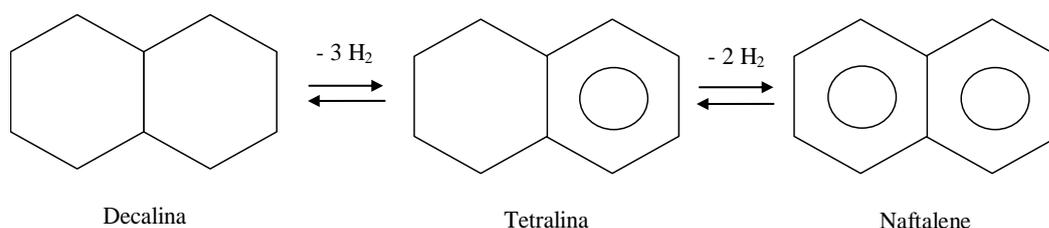
Il vantaggio dell'utilizzo di una tecnologia a letto fluido è la possibilità di operare in continuo, poiché il catalizzatore può essere sostituito o rabboccato mentre l'impianto è in marcia. Le condizioni operative prevedono una temperatura compresa tra 550 e 600 °C ed una pressione di poco superiore a quella atmosferica (1.1 – 1.5 atm). Il calore di reazione è fornito da un combustibile direttamente nel rigeneratore e trasportato con il catalizzatore rigenerato al reattore. Nel reattore sono inseriti appositi elementi interni (per esempio griglie orizzontali o tubi) con lo scopo di limitare i fenomeni di retro miscelazione (back-mixing) presenti nei sistemi a letto fluido.

2.8 Deidrogenazione di idrocarburi per la produzione di idrogeno

La carenza di un sistema efficiente e sicuro per lo stoccaggio dell'idrogeno, ha portato nell'ultimo decennio allo studio di tecnologie per la produzione di idrogeno "on-board" a partire da idrocarburi. La reazione reversibile di deidrogenazione/idrogenazione dei cosiddetti "idruri organici liquidi" rappresenta infatti un sistema promettente poiché evita il ricorso a sistemi ad elevata pressione [102]. Gli idrocarburi organici maggiormente studiati per la produzione di idrogeno sono il metilcicloesano e la decalina. La deidrogenazione catalitica di cicloalcani è infatti una reazione termodinamicamente favorita poiché porta a prodotti aromatici molto stabili (toluene e naftalene). Come si può osservare dallo Schema 2.8.1.1, le reazioni di idrogenazione e di deidrogenazione sono tra loro in equilibrio [103].



Schema 2.8.1.1: Schema delle reazioni di deidrogenazione/idrogenazione del metilcicloesano



Schema 2.8.1.2: Schema delle reazioni di deidrogenazione/idrogenazione della decalina

La deidrogenazione necessita di temperature elevate per raggiungere la conversione di equilibrio (nell'ordine dei 300 °C), e i sistemi catalitici utilizzati sono attivi a temperature ancora superiori (400 °C). La decalina reagisce più facilmente rispetto al metilcicloesano, infatti per la raggiungere una conversione di equilibrio pari al 99% si opera a 270 °C, mentre per il metilcicloesano è necessaria una temperatura di 320 °C.

| Composto | Capacità stoccaggio idrogeno (% w/w) | Temperatura ebollizione/ Temperatura fusione (°C) |
|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| H ₂ liquido | 100 | -252.9/-259.1 |
| Cicloesano | 7.2 | 80.7/6.5 |
| Metil-cicloesano | 6.2 | 100.9/-126.6 |
| Tetralina | 3.0 | 207.6/-35.8 |
| cis-Decalina | 7.3 | 194.6/-43.0 |
| trans-Decalina | 7.3 | 185.5/-30.4 |
| LiH + H ₂ O | 7.8 | -/680 |
| LiBH ₄ + 4H ₂ O | 8.6 | -/268 |

Tabella 2.8.1.1: Capacità di stoccaggio e temperature di ebollizione e fusioni di diversi precursori per la produzione di idrogeno [103]

L'utilizzo di sistemi metilcicloesano/toluene e decalina/naftalene è stato proposto come un effettivo sistema di stoccaggio dell'idrogeno poiché presenta diversi vantaggi:

- Elevata capacità di stoccaggio di idrogeno, in linea con i target previsti dall'applicazione alle PEM (Tabella 2.8.1.1)
- Elevate temperature di ebollizione, che permettono di rendere trascurabili le perdite per evaporazione (Tabella 2.8.1.1).

- Composti derivati dal petrolio ed ampiamente disponibili sul mercato, il cui trasporto è facilmente operabile in sicurezza
- Stoccaggio come liquidi a pressione atmosferica

| Reagente | Prodotto | Temperatura ebollizione/ Temperatura fusione (°C) prodotto | ΔH° (kJ/mol) |
|------------------|-----------|--|---------------------------|
| Cicloesano | Benzene | 80.1/5.5 | +205.9 |
| Metil-cicloesano | Toluene | 110.6/-95.0 | +204.8 |
| Tetralina | Naftalene | 218.0/80.3 | +126.2 |
| cis-Decalina | Naftalene | 218.0/80.3 | +319.5 |
| trans-Decalina | Naftalene | 218.0/80.3 | +332.5 |

Tabella 2.8.1.2: Entalpie di formazione per la deidrogenazione di idrocarburi ciclici in condizioni standard [103]

2.8.1 Catalizzatori per la deidrogenazione di idrocarburi ciclici

Il problema principale che si presenta nella produzione di idrogeno attraverso la deidrogenazione di cicloalcani è l'elevata temperatura di reazione. I catalizzatori più utilizzati sono sistemi a base di Pt o Pt/Sn supportati su allumina, alluminati di magnesio o zinco, carboni attivi o zeoliti. Questi catalizzatori richiedono temperature maggiori di 400 °C, ma allo stesso tempo a queste temperature si incrementa la loro disattivazione dovuta alla formazione di coke. Le reazioni che portano alla formazione del coke sono reazioni di cracking che avvengono sui siti acidi presenti sulla superficie, tipicamente del supporto. Per questo, il miglioramento di questi catalizzatori si è focalizzato sull'abbassamento della temperatura di reazione (senza ridurre però l'attività catalitica) e sulla riduzione dei siti acidi responsabili della disattivazione da coke. Nell'ultimo decennio sono stati proposti diversi catalizzatori a base di Pt per la deidrogenazione di idrocarburi ciclici:

- Pt su carboni attivi [66]
- Pt su carboni attivi, drogato con Mo, W, Re, Rh, Ir, Pd [104, 105]

- Pt su γ -Al₂O₃, con promotori [106]
- Pt/Sn su γ -Al₂O₃ [107]

Questi sistemi consentono di raggiungere conversioni e selettività elevate, risultando promettenti per l'applicazione alle PEM. La deidrogenazione catalitica di cicloalcani ha infatti il grande vantaggio di non produrre CO e CO₂, molecole che invece sono prodotte da steam reforming e che rappresentano un veleno per il funzionamento delle fuel cells.

Esistono anche altri tipi di catalizzatori per la deidrogenazione di idrocarburi, ma sono meno sviluppati rispetto ai sistemi precedentemente citati:

- Ni supportato su allumina, carbone attivo, silico-allumina [108, 109]
- Ru su carbone attivo [110]
- Pd su carbone attivo in fibre [111]

2.8.2 Deidrogenazione di cherosene avio (Jet A-1)

Sebbene la maggior parte dei catalizzatori esaminati sia stata studiata su singoli componenti, i risultati suggeriscono l'applicabilità anche a miscele più complesse come il cherosene avio. Questo lavoro di tesi si inserisce in un progetto di ricerca che ha come scopo lo studio di un sistema catalitico per la deidrogenazione di cherosene avio, finalizzato alla produzione di idrogeno a bordo di un aereo. L'idrogeno prodotto "on-board" è alimentato ad alcune celle a combustibile destinate alla produzione di energia elettrica per il funzionamento dei componenti elettrici del velivolo.

La produzione di idrogeno nella deidrogenazione di cherosene è decisamente inferiore rispetto a quella ottenuta utilizzando un componente singolo, poiché soltanto una percentuale della miscela è sostituita da idrocarburi ciclici (Tabella 2.8.2.1).

| Classe di composti | Composizione (%) |
|--------------------|------------------|
| Paraffine | 60 |
| Nafteni | 20 |
| Aromatici | 18 |
| Olefine | 2 |

Tabella 2.8.2.1: Composizione percentuale del cherosene avio (Jet A-1)

Inoltre, la presenza di paraffine lineari e di aromatici favorisce la produzione di coke, aumentando la disattivazione del catalizzatore. Mentre il problema del coke può essere parzialmente risolto riducendo l'acidità del supporto, la disattivazione da zolfo è un problema ancora aperto. Lo zolfo è un potente veleno per il platino e la sua presenza anche in tracce (3 ppm) nell'alimentazione porta ad una disattivazione rapida e irreversibile. Come si può vedere dalla Tabella 2.8.2.2, il cherosene avio contiene una quantità di zolfo circa pari a 0.3% w/w, quantità che però varia notevolmente a seconda della provenienza del greggio di estrazione, rappresentando ad oggi l'ostacolo maggiore per lo sviluppo dei catalizzatori al Pt per la deidrogenazione del cherosene.

| Caratteristiche | Jet A-1 |
|--|---------------|
| Acidità totale (mg KOH/g) | Max 0.10 |
| Aromatici (%vol) | Max 25 |
| Nafteni (%vol) | Max 3 |
| Zolfo totale (%wt) | Max 0.3 |
| Temperatura di distillazione (°C) | Max 205 - 300 |
| Flash point (°C) | Min 38 |
| Densità a 15°C (Kg/m ³) | Max 775 - 840 |
| Punto di congelamento (°C) | Max -47 |
| Viscosità a -20°C (mm ² /s) | Max 8.0 |
| Calore di combustione (MJ/Kg) | Min 42.8 |

Tabella 2.8.2.2: Caratteristiche chimico-fisiche del cherosene avio (Jet A-1)

2.8.3 Sommario dell'attività precedente [112]

Questo lavoro di tesi si colloca all'interno del progetto europeo "GreenAir", il cui obiettivo è la produzione di idrogeno "on-board" mediante deidrogenazione catalitica di cherosene, per garantire il fabbisogno elettrico degli aeroplani mediante un sistema di celle a combustibile. Il cherosene viene fatto fluire attraverso un piccolo reattore di deidrogenazione e l' H_2 , estratto mediante un apposito sistema di separazione, è utilizzato per alimentare le fuel cells, generando l'energia elettrica necessaria al funzionamento di tutte le apparecchiature. Teoricamente i soli prodotti della reazione sono H_2 e cherosene deidrogenato, che viene successivamente re-immesso nei serbatoi per essere bruciato nelle turbine in accordo con il normale funzionamento degli aerei a reazione (Fig. 2.8.3.1)

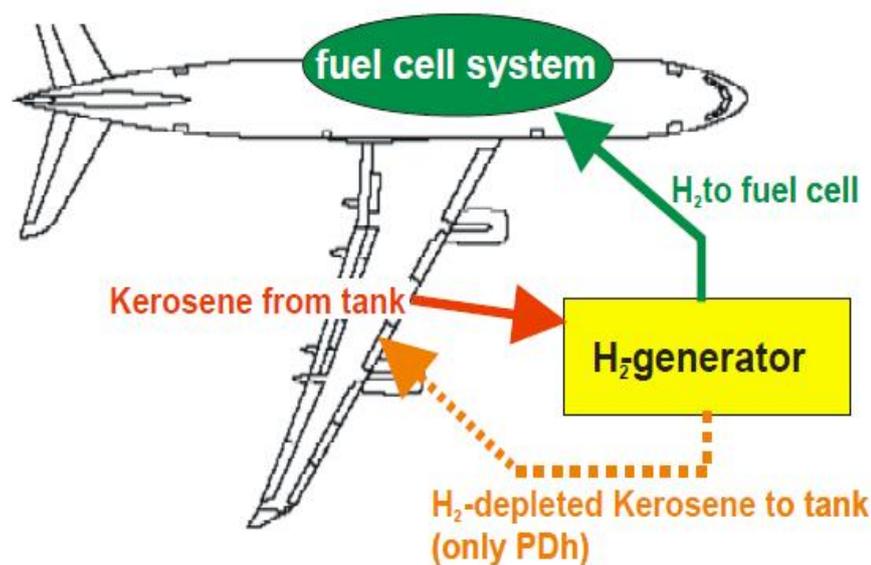


Figura 2.8.3.1: Schema semplificato di un aereo con sistema integrato di produzione di idrogeno "on-board" con relative fuel cells.

Al momento, la produzione di energia mediante fuel cells a bordo di un velivolo è l'unica strada promettente per ridurre l'inquinamento dato dagli aerei. La comunità aeronautica ha infatti dichiarato che il cherosene (Jet Fuel) sarà l'unico combustibile per aerei utilizzabile nel prossimo decennio; per questo, la riduzione delle emissioni dei

velivoli è possibile soltanto generando idrogeno a bordo direttamente da cherosene. Il vantaggio è la possibilità di avere un combustibile pulito (H_2) a partire da uno non “green”, senza nessuna perdita di combustibile fossile da alimentare al motore per la propulsione. Infatti, una volta estratto l'idrogeno dal cherosene, il deidrogenato viene bruciato normalmente. Il presupposto per cui tale tecnologia possa essere vantaggiosa è che l'energia elettrica prodotta dalle fuel cells sia maggiore rispetto a quella spesa per estrarre l'idrogeno dal cherosene. La soglia di produttività minima in idrogeno richiesta è di $1000 \text{ NL}/(\text{h}\cdot\text{Kg}_{\text{cat}})$, e rappresenta il target di produttività per tutte le prove catalitiche. Un altro fattore fondamentale è il dimensionamento: il reattore, il sistema di purificazione e il sistema di celle a combustibile devono essere progettate rispettando gli spazi ristretti richiesti in un aereo e devono rispondere a precisi requisiti in termini di sicurezza. Il problema attuale è ottimizzare la produzione in idrogeno in funzione del cherosene alimentato ($L \text{ H}_2/L \text{ cherosene}$): poiché, infatti, la spesa energetica più consistente è dovuta all'evaporazione del Jet fuel che deve essere alimentato come gas al reattore, è necessario massimizzare l'estrazione di idrogeno da cherosene per aumentare l'efficienza complessiva del sistema.

Nel lavoro precedentemente svolto [112] è stato svolto lo studio del sistema catalitico e la progettazione dell'impianto in scala di laboratorio. Dopo aver determinato le condizioni ottimali per la reazione di deidrogenazione catalitica, sono state eseguite le prove catalitiche su cariche di catalizzatore da 3 cm^3 con un tempo di contatto del vapore pari a 2 s. Si è deciso di operare ad una temperatura di $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ed una pressione di 10 bar, alimentando inizialmente non Jet Fuel ma un surrogato (65% dodecano, 14% metilcicloesano, 10% t-butilbenzene, 6% decalina, 5% tetralina, v/v). Si è ritenuto ottimale alimentare il surrogato al 93% v/v insieme al 7% v/v di idrogeno, quantità che permette un miglioramento della stabilità del catalizzatore.

Fissati i parametri operativi, sono stati studiati dei catalizzatori noti per reazioni di deidrogenazione/idrogenazione, a base di Pt e Sn supportati su, cercando la composizione ottimale della fase attiva (Tabella 2.8.3.1).

| Catalizzatore | %Pt wt | %Sn wt | %K wt |
|---------------|--------|--------|-------|
| Cat-1 | 1 | 1 | 0 |
| Cat-2 | 1 | 0 | 0 |
| Cat-3 | 1 | 3 | 0 |
| Cat-4 | 1 | 1 | 0,5 |

Tabella 2.8.3.1: Composizioni delle fasi attive studiate nel lavoro precedentemente svolto [112]

Dai test catalitici si è concluso che il migliore catalizzatore in termini di stabilità e attività è quello con un rapporto 1:1 in peso di Pt/Sn (Fig. 2.8.3.2).

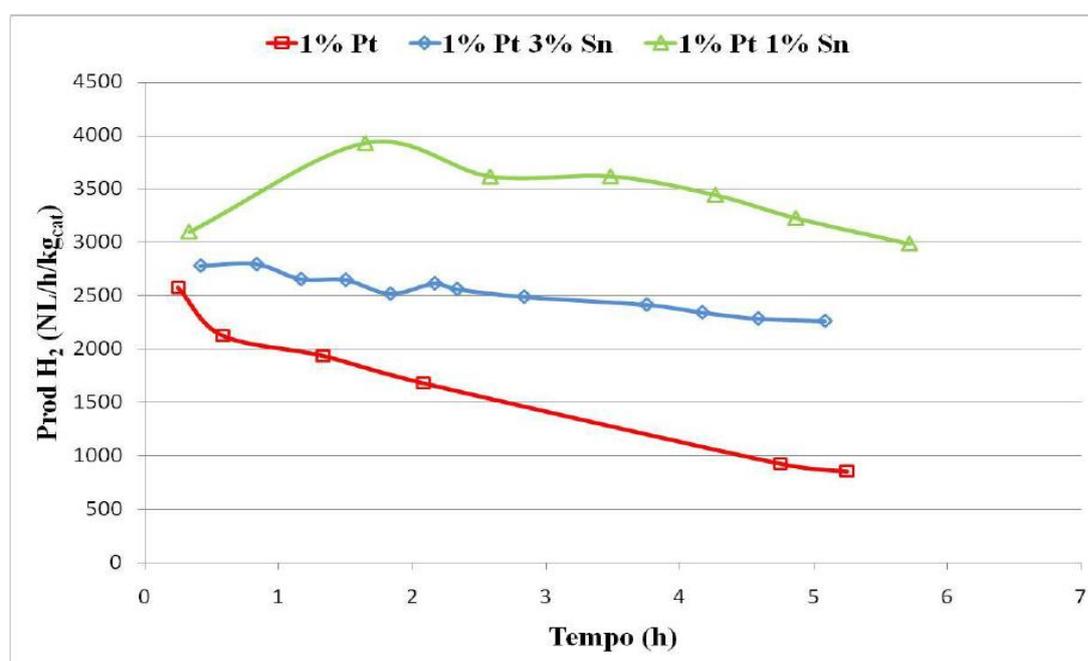


Figura 2.8.3.2: Effetto del contenuto di stagno sulla produttività in H₂ di catalizzatori a base di Pt supportati su γ -Al₂O₃ [112]

Sono state, poi, svolte alcune prove per migliorare il tempo di vita del catalizzatore modulando l'acidità del supporto tramite un drogaggio con potassio. Il Cat-1 è stato

drogato con 0.5% wt K, ottenendo il Cat-4. Osservando i risultati in termini di produttività in idrogeno e confrontandoli con quelli del Cat-1 (Fig. 2.8.3.3) si nota che la modulazione dell'acidità del supporto porta ad una leggera diminuzione del massimo di produttività, ma ad un netto miglioramento della stabilità.

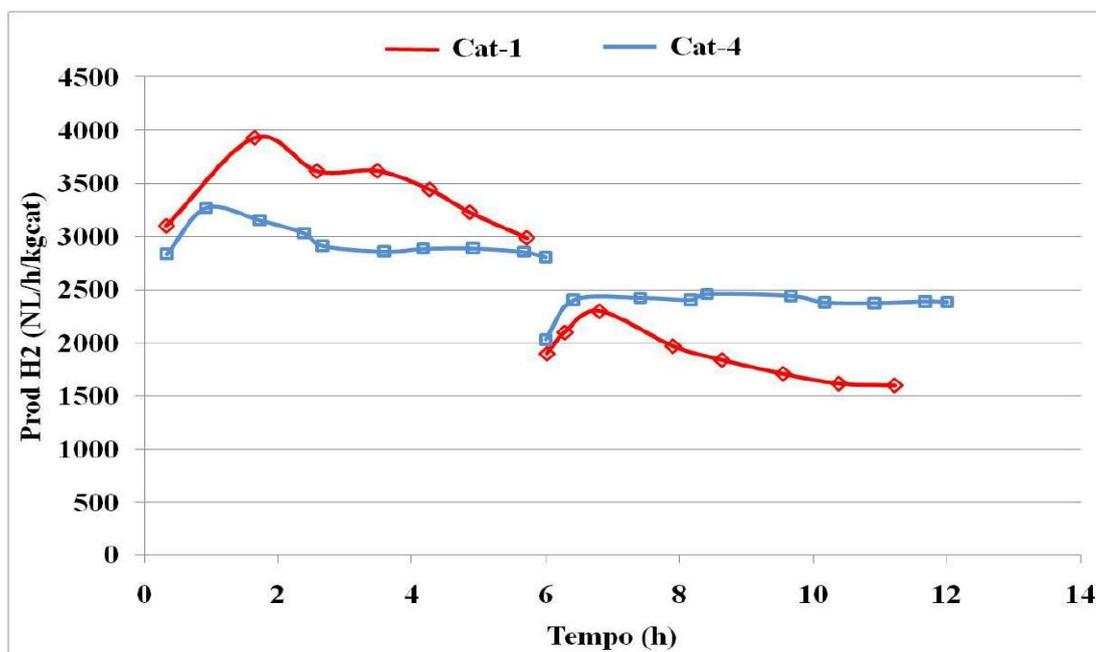


Figura 2.8.3.3: Produttività in idrogeno per le prove effettuate su due giorni successivi per i catalizzatori Cat-1 (1% Pt, 1% Sn) e Cat-4 (1% Pt, 1% Sn, 0.5% K) alimentando la miscela surrogato [112]

In conclusione, al momento il catalizzatore ottimale per la deidrogenazione catalitica del surrogato è il sistema 1% Pt, 1% Sn, 0.5% K, supportato su $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, anche se resta ancora aperto il problema della disattivazione da zolfo [112]. Lo zolfo è infatti un potente veleno per il Pt, e per questo ne è stata studiata la disattivazione alimentando 50 ppm insieme al surrogato. Come si può osservare dalla prova catalitica (Fig. 2.8.3.4) il tempo di vita del catalizzatore si riduce notevolmente, rendendo impossibile l'applicazione di questi sistemi al jet fuel. Infine, sono state eseguite le prove catalitiche alimentando cherosene a basso contenuto di zolfo (ULSK, Ultra Low Sulfur Kerosene), per valutare il comportamento del catalizzatore su un combustibile per aerei reale. Come si può osservare dalle prove effettuate alimentando LSK (Fig. 2.8.3.5),

l'andamento della produzione in idrogeno è simile a quello ottenuto con la miscela modello, anche se i valori di produttività risultano complessivamente minori e la disattivazione è più veloce.

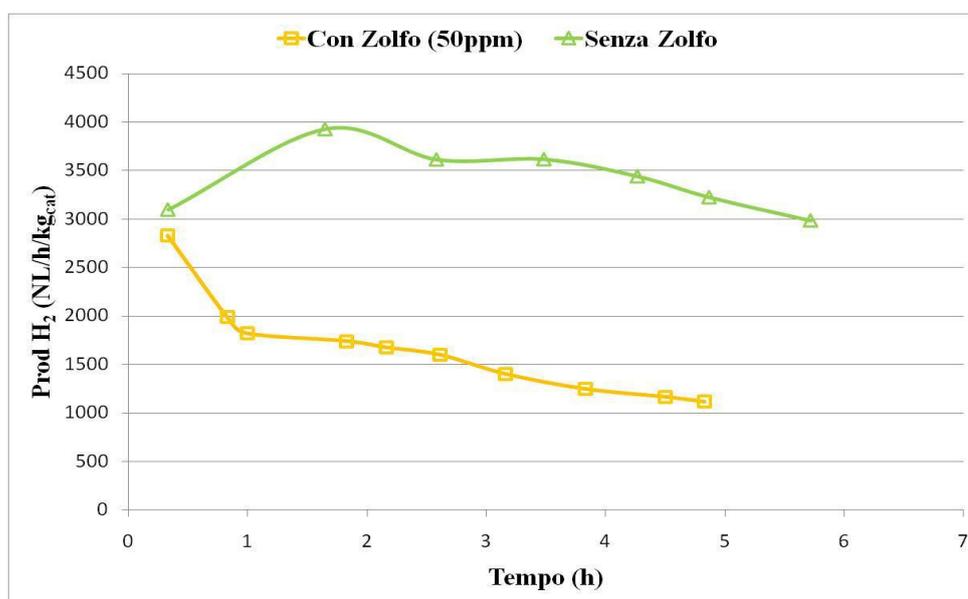


Figura 2.8.3.4: Produttività in idrogeno relative alla prova di disattivazione con zolfo per il Cat-1 (1%Pt,1%Sn) [112]

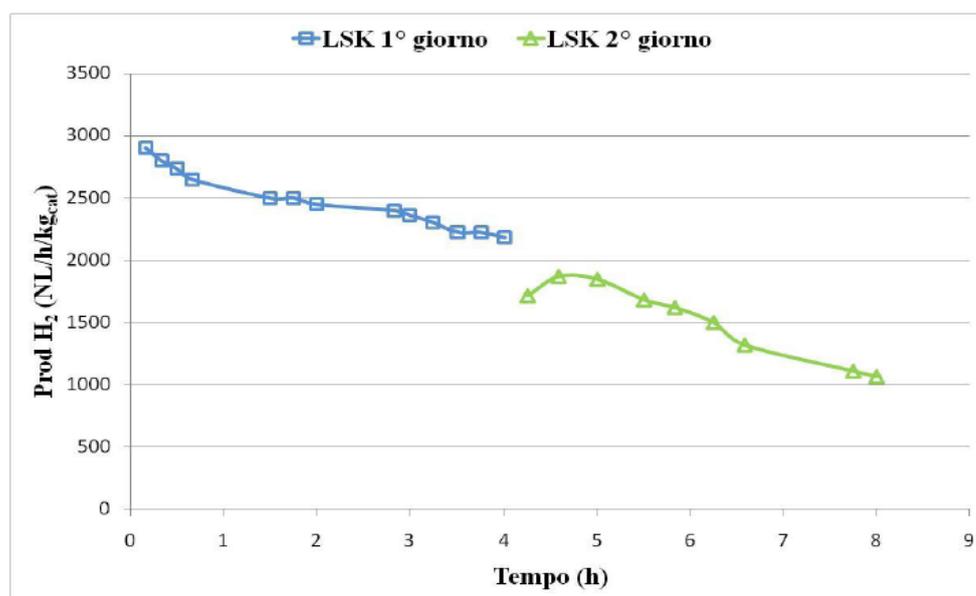


Figura 2.8.3.5: Produttività in idrogeno per le prove effettuate alimentando cherosene desolfurato ($S < 3$ ppm) per il Cat-1 (1%Pt, 1%Sn)

I risultati ottenuti fino a questo momento sono molto incoraggianti. Si riescono ad ottenere delle produttività in idrogeno superiori al target, sia in termini assoluti sia in termini di litri di H₂ prodotti per litro di cherosene.

Per migliorare il sistema catalitico si è deciso di dedicare questo lavoro di tesi all'ottimizzazione dell'estrazione di idrogeno, studiando la disattivazione da coke e proponendo una nuova fase attiva tioresistente. Si sono osservati diversi tipi di carbone prodotti al variare dei reagenti alimentati e ciò ha permesso di motivare le produttività in idrogeno osservate nelle prove catalitiche al variare del catalizzatore e/o dell'alimentazione. Si è infine studiata la disattivazione da zolfo su sistemi Pd/Pt supportati su $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ con diverse formulazioni, al fine di migliorare la produttività in idrogeno da cherosene avio reale.

2.9 Bibliografia

-
- [1] E. Mileva, N. Siegfried, Oil market structure, network effects and the choice of currency for oil invoicing, Paper n.77, European Central Bank, Frankfurt a. M, 2007
- [2] H. Larsen, R. Feidenhans, L. S. Petersen, Hydrogen and its competitors, Risø Energy Report 3 (2004)
- [3] S. D. Li, C. C. Wang, C. Y. Chen, *J. Memb. Sci.* **330** (2009) 334 – 3400
- [4] A. T. Marschall, R. G. Haverkamp, *Int. J. Hydr. Ener.* **33** (2008) 4649 – 4645
- [5] K. Zeng, D. Zhang, *Progr. Ener. Comb. Sci.* **36** (2010) 307 – 326
- [6] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, C. Etievant, *Int. J. Hydr. Ener.* **36** (2011) 4134 – 4142
- [7] R. Boudries, R. Dizene, *Ren. Ener.* **36** (2011) 2872 – 2877
- [8] W. Yan, C. L. Zheng, Y. L. Liu, L. J. Guo, *Int. J. Hydr. Ener.* **36** (2011) 7405 – 7409
- [9] A. Tanksale, Y. Wong, J. N. Beltramini, G. Q. Lu, *Int. J. Hydr. Ener.* **32** (2007) 717 – 724
- [10] G. Yang, H. Yu, F. Peng, H. Wang, J. Yang, D. Xie, *Renew. Ener.* **36** (2011) 2120 – 2127
- [11] P. Saraphirom, A. Reungsang, *Int. J. Hydr. Ener.* **36** (2011) 8765 – 8773
- [12] B. La Licata, F. Sagnelli, A. Boulanger, A. Lanzini, P. Leone, P. Zitella, M. Santarelli, *Int. J. Hydr. Ener.* **36** (2011) 8765 – 8773
- [13] U. Eberle, M. Federhoff, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 6608 – 6630
- [14] <http://www.fuelcelltoday.com>
- [15] M. Di Luozzo - Enciclopedia degli idrocarburi - Industria della raffinazione: aspetti generali, Ed. Mondadori, Milano (2007)
- [16] Y. Bang, J. G. Seo, I. K. Song, *Int. J. Hydr. Ener.* **36** (2011) 8765 – 8773
- [17] E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.* **65** (2010) 1539 – 1550
- [18] K. Hou, R. Hughes, *Chem. Eng. J.* **82** (2011) 311 – 328
- [19] J. Gao, J. Guo, D. Liang, Z. Hou, J. Fei, X. Zheng, *Int. J. Hydr. Ener.* **33** (2008) 5493 – 5500
- [20] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, Z. Mi, *Int. J. Hydr. Ener.* **33** (2008) 2507 - 2514
- [21] M. Z. Nezhad, S. Rowshanzamir, M. H. Eikani, *Int. J. Hydr. Ener.* **34** (2009) 1292 – 1300
- [22] J. Pasel, R. C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters, D. Stolten, *J. Pow. Sources* **152** (2005) 189 – 195

-
- [23] A. Wright, V. White, J. Hufton, E. van Selow, P. Hinderink, *Ener. Procedia* **1** (2009) 707 – 714
- [24] T. J. Frankcombe, S. C. Smith, *Carbon*, **42** (2004) 2921 – 2928
- [25] V. R. Choudhary, S. Banerjee, A. M. Rajput, *J. Catal.* **198** (2001) 136 – 141
- [26] W. Wang, *Fuel* **90** (2011) 1681 – 1688
- [27] W. Wang, Y. Wang, *Int. J. Hydr. Ener.* **34** (2009) 5382 - 5389
- [28] X. Wang, *Int. J. Hydr. Ener.* **35** (2010) 12800 – 12807
- [29] D. K. Liguras, K. Goundani, X. E. Verykios, *J. Pow. Sources* **130** (2004), 30 – 37
- [30] Z. Al-Hamamre, S. Voß, D. Trimis, *Int. J. Hydr. Ener.* **34** (2009) 827 – 832
- [31] P. Corbo, F. Migliardini, *Int. J. Hydr. Ener.* **32** (2007) 55 - 66
- [32] F. Fang, R. J. Zeng, G.P. Sheng, H. Q. Yu, *Water Res.* **44** (2010) 3234 - 3242
- [33] W. Baebprasert, P. Lindblad, A. Incharoensakdi, *Int. J. Hydr. Ener.* **35** (2010) 6611 - 6616
- [34] C. Y. Chen, K. L. Yeh, Y. C. Lo, H. M. Wang, L. S. Chang, *Int. J. Hydr. Ener.* **30** (2010) 1 – 9
- [35] K. Skjanes, G. Knutsen, T. Källqvist, P. Lindblad, *Int. J. Hydr. Ener.* **33** (2008) 511- 521
- [36] C. Li, K. Suzuki, *Bioresource Tech.* **101** (2010) 586 – 590
- [37] A. Tanksale, Y. Wong, J. N. Beltramini, G. Q. Lu, *Int. J. Hydr. Ener.* **32** (2007) 717-724
- [38] C. D. Dave, K. K. Pant, *Renew. Ener.* **36** (2011) 3195 – 3202
- [39] J. Larmine, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, New York, 2000
- [40] A. Qi, B. Peppley, K. Karan, *Fuel Proc. Tech.* **88** (2007) 3 – 22
- [41] J. M. Andújar, F. Segura, *Renew. Sust. Ener. Rev.* **13** (2009) 2309 – 2322
- [42] E. D. Doss, R. Kumar, R. K. Ahluwalia, M. Krumpelt, *J. Pow. Sources* **102** (2001) 1-15
- [43] <http://energiesinnovabilibruno.netsons.org>
- [44] T. Burchardt, P. Gouerec, E. S. Cortezon, Z. Karichev, J. H. Miners, *Fuel* **81** (2002) 2151 – 2155
- [45] I. Staffelli, A. Ingram, *Int. J. Hydr. Ener.* **35** (2010) 2491 – 2505
- [46] H. Y. Kwak, H. S. Lee, J. Y. Jung, J. S. Jean, D. R. Park, *Fuel* **83** (2004) 2087 – 2094
- [47] R. Lan, X. Xu, S. Tao, J. T. S. Irvine, *J. Pow. Sources* **195** (2010) 6983 – 6987
- [48] R. H. Song, C. S. Kim, D. R. Shin, *J. Pow. Sources* **86** (2000) 289 – 293
- [49] K. Jiao, X. Li, *Progr. Ener. Comb. Sci.* **37** (2011) 221 - 291
- [50] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydr. Ener.* **35** (2010)

9349 – 9384

- [51] W. He, *Fuel Proc. Tech.* **53** (1997) 99 – 113
- [52] W. He, K. Hemmes, *Fuel Proc. Tech.* **67** (2000) 61 – 78
- [53] M. Sahibzada, B. C. H. Steele, D. Barth, R. A. Rudkin, I. S. Metcalf, *Fuel* **78** (1999) 639 – 643
- [54] S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, X. Y. Zhou, *Int. J. Hydr. Ener.* **32** (2007) 761 – 786
- [55] T. S. Zhao, C. Xu, R. Chen, W. W. Yang, *Prog. Ener. Comb. Sci.* **35** (2009) 275 - 292
- [56] N. Wongyao, A. Therdthianwong, S. Therdthianwong, *Fuel* **89** (2010) 971 – 977
- [57] C. L. Aardahl, S. D. Rassat, *Int. J. Hydr. Ener.* **34** (2009) 6676 – 6683
- [58] J. Zheng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, J. Yang, *Int. J. Hydr. Ener.* **30** (2011) 1 – 10
- [59] L. Zubizarreta, A. Arenillas, J. J. Pis, *Int. J. Hydr. Ener.* **34** (2009) 4575 – 4581
- [60] G. E. Ioannatos, X. E. Verykios, *Int. J. Hydr. Ener.* **35** (2010) 622 – 628
- [61] R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, S. K. Peng, S. Lasher, K. McKenney, J. Sinha, M. Gardiner, *Int. J. Hydr. Ener.* **35** (2010) 4171 – 4184
- [62] R. K. Ahluwalia, S. K. Peng, *Int. J. Hydr. Ener.* **34** (2009) 5476 – 5487
- [63] R. Paggiaro, F. Michl, P. Benard, W. Polifke, *Int. J. Hydr. Ener.* **35** (2010) 648 – 659
- [64] B. Sakintuna, F. L. Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydr. Ener.* **32** (2007) 1121 – 1140
- [65] X. Q. Gu, W. Chen, D. M. Morales, C. M. Jensen, *J. Mol. Cat A: Chemical* **189** (2002) 119 – 124
- [66] D. Sebatian, E. G. Bordejé, L. Calvillo, M. J. Lazaro, R. Moliner, *Int. J. Hydr. Ener.* **33** (2008) 1329 – 1334
- [67] Y. Chen, H. Xu, Y. Wang, X. Jin, G. Xiang, *Fuel Proc. Tech.* **87** (2006) 971 – 978
- [68] M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó, *Appl. Catal. A* **221** (2001) 397 – 419
- [69] G. R. Kotelnikov, S. M. Komarov, V. P. Besalov, D. Sanfilippo, I. Miracca, *Studies in Surface Science and Catalysis* **147** (2004) 67 – 72
- [70] P. Meridaudeau, Y. B. Taarit, A. Thangaraj, J. L. G. Alimeda, C. Naccache, *Catal. Tod.* **38** (1997) 243 – 247
- [71] G. Zahedi, H. Yaqubi, M. Ba – Shammakh, *Appl. Catal. A* **358** (2009) 1 – 6
- [72] N. Mimura, M. Saito, *Catal. Tod.* **55** (2000) 173 – 178
- [73] A. Moronta, M. E. Troconis, E. Gonzalez, C. Moran, J. Sanchez, A. Gonzalez, J. Quiñonez, *Appl. Catal. A* **310** (2006) 199 – 204

-
- [74] M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H. J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **113** (2001) 3708 – 3712
- [75] J. A. Maguire, A. Petrillo, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9492 – 9498
- [76] P. Preserthdam, N. Grisdanurak, W. Yuangsawatdikul, *Chem. Eng. J.* **77** (2000) 215-219
- [77] D. Sanfilippo, I. Miracca, *Catal. Tod.* **111** (2006) 133 - 139
- [78] J. Salmones, J. A. Wang, J. A. Galicia, G. A. Rios, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **184** (2002) 203 – 213
- [79] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima, *Int. J. Hydr. Ener.* **31** (2006) 1348 – 1356
- [80] D. Shee, A. Sayari, *Appl. Catal. A* **389** (2010) 155 – 164
- [81] B. Y. Jibril, N. O. Elbashir, S. M. Al – Zahrani, A. E. Abasaeed, *Chem. Eng. Proc.* **44** (2005) 835 – 840
- [82] N. S. Nesterenko, O. A. Ponomoreva, V. V. Yuschenko, I. I. Ivanova, F. Testa, F. Di Renzo and F. Fajula, *Appl. Catal. A* **254** (2003) 261 - 278
- [83] L. Rodriguez, D. Romero, D. Rodriguez, J. Sanchez, F. Dominguez, G. Arteaga, *Appl. Catal. A* **373** (2010) 66 – 70
- [84] S. Sato, R. Takahashi, H. Fukuda, K. Inui, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **272** (2007) 164 – 168
- [85] C.-Yeh Shiau, S. Chen, J.C. Tsai, S.I. Lin, *Appl. Catal. A* **198** (2000) 95 – 102
- [86] The Uhde Star Process, Oxydehydrogenation of light paraffins to olefin, in:
www.uhde.eu/cgi-bin/byteserver.pl/.../uhde_brochures_pdf_en_12.00.pdf
- [87] B. E. Handy, J. A. Dumesic, R. D. Sherwood, R. T. K. Baker, *J. Catal.* **124** (1990) 160-182
- [88] R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic, *Catal. Tod.* **55** (2000) 213–223
- [89] F. B. Passos, D. A.G. Aranda, M. Schmal, *Catal. Tod.* **57** (2000) 283–289
- [90] R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal.* **71** (1981) 360-372
- [91] H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Appl. Catal.* **30** (1987) 69-80
- [92] R. Burch, *J. Catal* **71** (1981) 348 – 359
- [93] H. Armendariz, A. Guzman, J. A. Toledo, M. E. Llanos, A. Vazquez, G. Aguilar – Rios, *Appl. Catal. A* **211** (2001) 69 – 80
- [94] H. Zou, X. Ge, J. Shen, *Thermochim. Acta* **397** (2003) 81 – 86

- [95] S. A. Bocanegra, A. Guerreo – Ruiz, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, *Appl. Catal. A* **277** (2004) 11 – 22
- [96] S. He, C. Sun, Z. Bai, X. Dai, B. Wang, *Appl. Catal. A* **356** (2009) 88 – 98
- [97] S. R. Bajaj, P. Pal, J. K. Gupta, L. D. Sharma, G. Murali Dhar, *Rec. Adv. Basic Appl. Aspect Ind. Catal.* **113** (1998) 365 – 373
- [98] S. M. K. Airaksinen, J. M. Kanervo, A. O. I. Krause, *Studies in Surface Science and Catalysis* 136 (2001) 153 - 158
- [99] A. Cericola, Valorizzazione di alcani leggeri mediante processi ossidativi, Tesi di dottorato (XIX ciclo), Università di Bologna, 2007
- [100] V. K. Arora, *Propylene via CATOFIN Propane Dehydrogenation Technology*, (2004) Meyers R.A. Ed. Handbook of petrochemicals production processes, McGraw-Hill, New York, 2004
- [101] I. Miracca, L. Piovesan, *Catal. Tod.* **52** (1999) 259 – 269
- [102] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima, *Int. J. Hydr. Ener.* **31** (2006) 1348 – 1356
- [103] S. Yolcular, O. Olgun, *Catal. Tod.* **138** (2008) 198–202
- [104] N. Kariya, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A* **233** (2002) 91–102
- [105] S. Hodoshima, H. Arai, S. Takaiwa, Y. Saito, *Int. J. Hydr. Ener.* **28** (2003) 1255 – 1262
- [106] N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A* **247** (2003) 247–259
- [107] C. Lucarelli, S. Albonetti, A. Vaccari, C. Resini, G. Taillades, J. Roziere, K-E. Liew, A. Ohnesorge, C. Wolff, I. Gabellini, D. Wails, *Catal. Tod.* (2011) doi 10.1016
- [108] S. Yolcular, O. Olgun, *Catal. Tod.* **138** (2008) 198 – 202
- [109] J. S. Sung, K. Y. Choo, *Int. J. Hydr. Ener.* **33** (2008) 4116 – 4121
- [110] S. Hodoshima, H. Nagata, Y. Saito, *Appl. Catal. A* **292** (2005) 90 – 96
- [111] P. D. Tien, T. Satoh, *Fuel Proc. Tech.* **89** (2009)
- [112] E. Gianotti, Produzione di idrogeno “on-board” mediante deidrogenazione catalitica di kerosene, Tesi di laurea magistrale, Università di Bologna, a.a 2009-2010

3. Parte sperimentale

In questo capitolo sono riportate le operazioni pratiche compiute per la raccolta dei dati sperimentali, ovvero la preparazione dei catalizzatori, le tecniche di caratterizzazione, le condizioni di esercizio dell'impianto per le prove catalitiche, e i calcoli effettuati per l'elaborazione dei dati.

3.1 Descrizione dell'impianto

L'impianto per la deidrogenazione del cherosene sul quale sono state eseguite tutte le prove catalitiche è stato accuratamente dimensionato e costruito nel precedente lavoro di ricerca svolto [1]. Esso è stato studiato per lavorare inizialmente con la miscela surrogato, ovvero una miscela modello che rappresenta al meglio il cherosene avio Jet-A, mantenendo nella sua composizione i rapporti tra le varie classi di composti costituenti il cherosene avio. Nella tabella 3.1.1 è riportata la composizione della miscela surrogato utilizzata nelle prove catalitiche.

| Composto | % vol | X (frazione molare) | Casa produttrice | Purezza (%) |
|------------------|-------|---------------------|------------------|-------------|
| Metil-cicloesano | 14 | 0.2053 | Sigma-Aldrich | 99 |
| Dodecano | 65 | 0.5352 | Sigma-Aldrich | ≥ 99 |
| T-butilbenzene | 10 | 0.1208 | Sigma-Aldrich | 99 |
| Decalina | 6 | 0.0658 | Sigma-Aldrich | 98 |
| Tetralina | 5 | 0.0727 | Sigma-Aldrich | 99 |

Tabella 3.1.1: Composizione della miscela surrogato del cherosene avio Jet-A [1]

L'impianto utilizzato per le prove catalitiche è rappresentato nella schema riportato in figura 3.1.1, e si presenta realmente come nella figura 3.1.2.

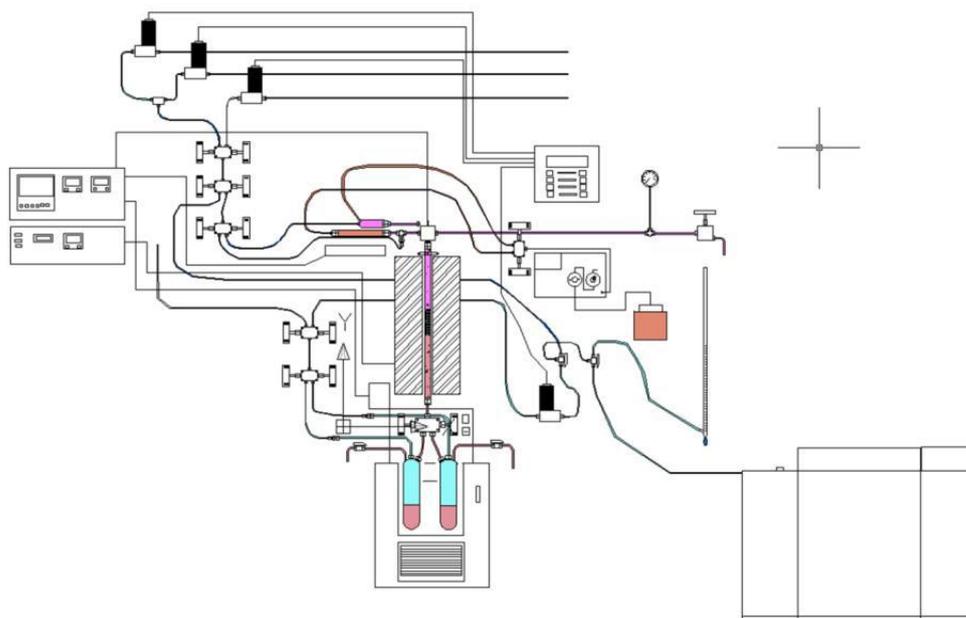


Figura 3.1.1: Schema dell'impianto di deidrogenazione catalitica di cherosene avio
[1]



Figura 3.1.2: Fotografia dell'impianto di deidrogenazione catalitica di cherosene avio

L'impianto è costituito da una sezione di alimentazione dei gas, una sezione di alimentazione del cherosene, dall'evaporatore, dal reattore tubolare posto all'interno di un forno, e infine dal criostato in cui vengono condensati i vapori in uscita dal reattore. In alto è presente la zona di alimentazione dei gas costituita da tre controllori di flusso rispettivamente per H₂, N₂ e aria, che sono collegati ad una centralina di controllo; i gas possono essere alimentati o in entrata al reattore o al GC collegato on-line, mediante una valvola. Sotto alla centralina si trova una pompa HPLC, che rappresenta la pompa di alimentazione del surrogato o del cherosene in ingresso all'impianto; l'alimentazione idrocarburica viene inviata all'evaporatore posto in testa al reattore, il quale, operando a 350 °C, consente di vaporizzare completamente la miscela che viene successivamente inviata al reattore. Prima di fare questo, il cherosene vaporizzato viene miscelato con gli altri gas, dopodiché insieme vengono convogliati in testa al reattore nella zona del forno. Sulla testa del reattore è collocata una linea dotata di manometro e di valvola di sicurezza, in caso di aumenti di pressione non previsti. All'uscita del reattore sotto il forno, il flusso di gas viene convogliato attraverso una valvola nei due serbatoi di raccolta posti all'interno del criostato a -10 °C. A questa temperatura i vapori vengono condensati, fatta eccezione di H₂, N₂ ed altri prodotti leggeri (metano, propano, butano), che possono essere o inviati al vent, o al riduttore di pressione. Dal riduttore di pressione i gas possono essere inviati tramite una valvola o al flussimetro a bolle, per la misurazione manuale del flusso (H₂) in uscita, oppure alternativamente al GC per un'analisi on-line della purezza dell'idrogeno prodotto. Il riscaldamento dell'evaporatore, della testa e della coda del reattore avviene mediante apposite fasce riscaldanti, mentre le temperature sono misurate da termocoppie posizionate nei punti riscaldati dalle fasce. Le termocoppie e le fasce sono collegate ad un quadro elettrico dotato di controlli di sicurezza. Anche la temperatura del letto catalitico è misurata attraverso una termocoppia posizionata all'interno del reattore (nel porta-termocoppia), ed è anch'essa collegata al medesimo quadro elettrico di controllo.

Il reattore utilizzato, è un reattore tubolare di tipo isoterma, ed è costituito da una colonna di acciaio di lunghezza pari a 540 mm, con un diametro interno di 8 mm e

con diametro del porta-termocoppia di 2 cm; il diametro interno effettivo è quindi di 6 mm.

Poiché il letto catalitico deve essere situato nella zona isoterma del forno, si è eseguito il profilo termico del reattore per poter determinare a quale altezza della colonna corrisponde la zona isoterma, e quindi a quale altezza deve essere caricato il catalizzatore. Il profilo termico è stato determinato fissando la temperatura del forno a 450 °C, e dopo una stabilizzazione di circa 1 ora, si sono misurate le temperature a distanza di 1 cm, alzando manualmente la termocoppia. Per riprodurre le condizioni di reazione, la determinazione del profilo termico è stata eseguita caricando il reattore di steatite (senza catalizzatore), operando alla pressione di 10 bar. Il profilo termico è riportato in figura 3.1.3

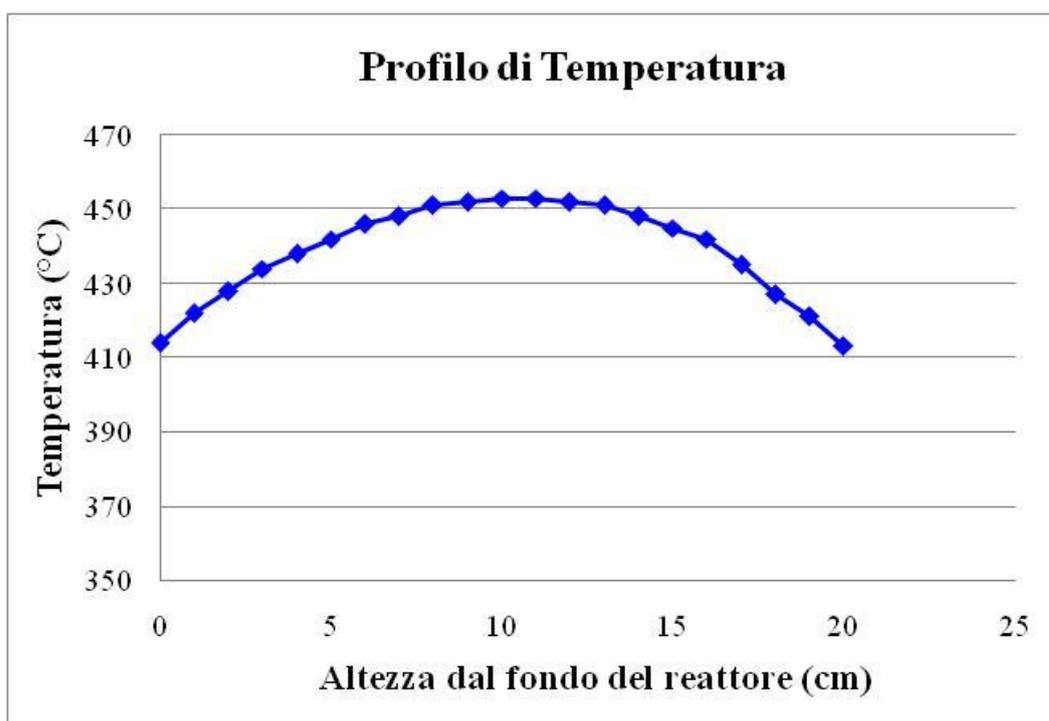


Figura 3.1.3: Profilo di temperatura del reattore tubolare

3.2 Prove catalitiche

Le prove catalitiche sono state eseguite caricando 3 cm³ di catalizzatore in pellets (mesh 14-20, 1.41-0.82 mm), riempiendo il reattore con un letto di inerte (steatite) sia prima che dopo il letto catalitico. I catalizzatori sono stati attivati mediante riduzione della fase attiva direttamente all'interno del reattore, nelle seguenti condizioni di esercizio:

| | |
|--|-----|
| Pressione (bar) | 1 |
| Temperatura (°C) | 350 |
| Flusso N ₂ in ingresso (mL/min) | 120 |
| Flusso H ₂ in ingresso (mL/min) | 80 |
| Rapporto H ₂ /N ₂ | 2/3 |
| Tempo (h) | 2 |

Le prove catalitiche sono state eseguite con i catalizzatori attivi allo stato ridotto, nelle seguenti condizioni operative ottimizzate:

| | |
|-----------------------------|-----|
| Pressione (bar) | 10 |
| Temperatura (°C) | 450 |
| Alimentazione cherosene (%) | 93 |
| Riciclo H ₂ (%) | 7 |
| Tempo di contatto (s) | 2 |

Per le prove catalitiche eseguite in più giorni successivi, si è fermata la reazione inviando un flusso di H₂ di 50 mL/min per tutta la notte. Il giorno successivo la reazione è stata riavviata riportando in temperatura il reattore mantenendo un flusso di N₂ (80 mL/min) e di H₂ (7 mL/min). Lo spegnimento in flusso di H₂ è stato eseguito anche al termine di ciascuna prova catalitica complessiva, per evitare la cokizzazione delle molecole organiche adsorbite sulla superficie, e riuscire a non compromettere le caratterizzazioni successive eseguite sul coke formato dalla reazione sui catalizzatore esausti.

3.3 Preparazione dei catalizzatori

I catalizzatori a base di Pt/Sn sono stati preparati da Johnson&Matthey mediante la tecnica di “incipient wetness impregnation”. In tabella 3.3.1 sono riportati i catalizzatori preparati, con le relative composizioni e le sigle di riferimento utilizzate. Nel caso dei catalizzatori bimetallici (Cat-1 e Cat-2), l’impregnazione è avvenuta in due stadi successivi. Il supporto (γ -Al₂O₃, SCFa140 Sasol, BET area superficiale 140 m²/g) è stato prima impregnato con una soluzione di acido cloro platinico, H₂PtCl₆ (Johnson Matthey), poi portato a secco sotto vuoto in rotavapor; successivamente è stato essiccato a 110 °C per 2 ore e infine è stato calcinato in aria a 500 °C (8°C/min) per 8 ore. Sul catalizzatore calcinato si è eseguita poi la seconda impregnazione: si è utilizzata una soluzione di SnCl₂·H₂O (Alfa Aesar), ripetendo le medesime operazioni di essiccamento e di calcinazione eseguiti per la prima impregnazione. Il catalizzatore contenente solo Pt (Cat-3) è stato preparato in modo analogo, eseguendo soltanto la prima impregnazione. Per quanto riguarda invece il catalizzatore contenente K (Cat-2), è stata eseguita una terza impregnazione sul Cat-1 calcinato, utilizzando una soluzione acquosa di KOH.

| Catalizzatore | % Pt wt | % Sn wt | % K wt |
|----------------------|----------------|----------------|---------------|
| Cat-1 | 1 | 1 | - |
| Cat-2 | 1 | 1 | 0.5 |
| Cat-3 | 1 | - | - |

Tabella 3.3.1: Composizione della fase attiva per i catalizzatori a base di Pt/Sn

I catalizzatori a base di Pd/Pt sono invece stati preparati in laboratorio, utilizzando la tecnica di “incipient wetness impregnation”. In tabella 3.3.2 sono riportati i catalizzatori da noi preparati, con le relative composizioni e le sigle di riferimento utilizzate. A differenza dei catalizzatori Pt/Sn in cui i due metalli sono impregnati in due passaggi successivi, nel caso dei catalizzatori Pd/Pt si è eseguita una sola

impregnazione. Il supporto (γ -Al₂O₃, SCFa140 Sasol, BET area superficiale 140 m²/g) è stato impregnato con una soluzione di platino acetilacetato, Pt(Acac), e di palladio acetilacetato, Pd(Acac), entrambi disciolti in toluene. Si è essiccato a 120 °C per tutta la notte, e si è calcinato a 500 °C per 4 ore, secondo il seguente incremento di temperatura: da temperatura ambiente a 160 °C (10°C/min), 1 ora a 160 °C, da 160 a 500 °C (4°C/min). Il catalizzatore contenente solo Pd (Cat-E) è stato preparato in modo analogo eseguendo l'impregnazione soltanto con Pd. Per quanto riguarda invece il catalizzatore contenente K (Cat-D), è stata eseguita una seconda impregnazione sul Cat-B calcinato, utilizzando una soluzione acquosa di KOH. Dopo l'impregnazione il catalizzatore è stato nuovamente essiccato e calcinato nelle stesse condizioni riportate prima.

| Catalizzatore | % (Pt+Pd) wt | Pd/Pt mol | % K wt |
|----------------------|---------------------|------------------|---------------|
| Cat-A | 2 | 1 | - |
| Cat-B | 2 | 2 | - |
| Cat-C | 2 | 4 | - |
| Cat-D | 2 | 2 | 0.5 |
| Cat-E | 1% Pd | - | - |

Tabella 3.3.2: Composizione della fase attiva per i catalizzatori a base di Pd/Pt

3.4 Tecniche di caratterizzazione

3.4.1 Diffrazione a raggi X

I diffrattometri XRD sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Philips a goniometro verticale PW 1050/81. È stato studiato un intervallo di 2θ da 5 a 80 °, con step size di 0.1 ° e time per step di 2 s. L'analisi è stata eseguita utilizzando la radiazione Cu-K α monocromatica, resa tale da un filtro di Ni ($\lambda=0.15418$ nm) (40 kV, 25 mA). Per verificare la formazione di leghe nei catalizzatori bimetallici, si sono eseguiti i diffrattogrammi mediante il diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Analytical dotato di un detector X'Celerator, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame (K α , $\lambda = 1,5418$ Å). Per i campioni sono state effettuate analisi da 35 a 75 ° 2θ , con acquisizioni di 50 s ogni 0,04 ° 2θ .

3.4.2 Analisi TPD/R/O

I profili di ossidazione e di riduzione dei catalizzatori sono stati ottenuti utilizzando uno strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest. Le analisi sono state effettuate su campioni di circa 0.1 g, eseguendo un pretrattamento preliminare, e successivamente i trattamenti di ossidazione/riduzione.

Nel caso dei campioni freschi, il pretrattamento consiste in un flusso di N₂ di 20 mL/min da temperatura ambiente a 150 °C con un incremento di 20 °C/min, mantenendo poi il campione a 150°C per 30 minuti. La riduzione è stata condotta in flusso di idrogeno in argon (20 mL/min – 5% H₂/Ar) con un incremento di 10 °C/min da 60 a 500 °C, e successivo mantenimento a 500 °C per 20 minuti. Terminata la riduzione il campione viene raffreddato fino a 60 °C in flusso di He. L'ossidazione è stata invece condotta in flusso di ossigeno in elio (20 mL/min – 5% O₂/He) con una rampa di temperatura di 10 °C/min da 60 a 500 °C, e a seguire un'isoterma di 20 minuti a 500 °C; infine il campione viene raffreddato fino a 60 °C in flusso di He.

Nel caso dei campioni scaricati dopo reazione, si è eseguito un pretrattamento diverso: flusso di N₂ di 20 mL/min, da temperatura ambiente fino a 485 °C con un incremento

di 10°C/min, mantenendo poi il campione a 485°C per un'ora. L'ossidazione invece è stata condotta in flusso di ossigeno in elio (20 mL/min – 5%O₂/He) con un incremento della temperatura di 10 °C/min da 60 a 800 °C e un mantenimento del campione a 800 °C per 40 minuti.

3.4.3 Area superficiale e porosità

Le analisi di porosità e di area superficiale sono state effettuate mediante un porosimetro Micrometrics ASAP 2020, utilizzando come gas di adsorbimento azoto alla temperatura di 77 K. L'area superficiale, i dati di porosità, le distribuzioni e le isoterme di adsorbimento/desorbimento sono stati calcolati tramite l'equazione BET.

3.4.4 Spettrometria di massa

Il GC-MS utilizzato per le analisi è un Agilent serie 6890N dotato di una colonna HP5 (5% fenil-metil-silicone) lunga 30 m e con diametro di 0.25 mm. La programmata di temperatura del forno prevede il mantenimento per 2 minuti a 50 °C, e il successivo incremento fino a 250 °C (10°C/min). L'iniettore è mantenuto a una temperatura costante di 250 °C, per permettere l'immediata vaporizzazione degli analiti. L'identificazione dei picchi ottenuti dal cromatogramma è effettuata tramite il software dello strumento, che confronta gli spettri di massa del campione con quelli presenti nella library NIST.

3.4.5 Spettrometria Raman

Gli spettri Raman sono stati registrati utilizzando lo strumento Renishaw Sistema 1000, dotato di un microscopio confocale Leica DMLM con obiettivi 5x, 20x, 50x a lunga focale, videocamera a colori CCD, porta campioni motorizzato XYZ con risoluzione fino a 0.5 µm, laser a diodo 781 nm (rosso). Per tutti i campioni si sono registrati gli spettri con laser a diodo (781 nm), obiettivo 20x, 100% potenza di irraggiamento del laser. Gli spettri sono stati registrati nel range spettrale 1000-1800

cm⁻¹, eseguendo ogni volta 4 accumuli da 10 s. Anche le mappe Raman sono state registrate nelle medesime condizioni, a step alternati di 10 μm ciascuno in una porzione di campione di massimo 100 μm²; le mappe sono state elaborate in funzione dell'intensità rispetto alla linea di base.

3.4.6 Microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione

Gli studi HRTEM sono stati eseguiti utilizzando un microscopio Philips CM20ST munito di obiettivo con lente Super Twin (Cs=1.2 mm), lavorando a 200 kV. Le immagini sono state registrate usando una videocamera CCD ad alta risoluzione ed un computer interfacciato per elaborare la trasformata di Fourier veloce (FFT). La distribuzione delle particelle metalliche e la loro dimensione media sono state calcolate mediante il programma ImageJ. I campioni per il TEM sono stati posti su una griglia di rame ricoperta con un film di carbone amorfo.

3.5 Elaborazione dei dati sperimentali

I dati di produttività in idrogeno e i valori di conversione dei reagenti sono stati calcolati mediante le analisi cromatografiche eseguite con il gas.cromatografo Agilent 7890A, dotato di detector FID e TCD con colonne capillari rispettivamente DB-1 (lunghezza 40 m - diametro interno 0.1 mm - film 0.4 μm), e HP- molesieve (lunghezza 30 m - diametro interno 0.530 mm – film 25 μm)

Calcolo della produttività in idrogeno

La produttività in idrogeno è espressa come NL H₂/(h · Kg cat), per allinearsi alle richieste ingegneristiche legate al progetto “GreenAir”.

$$\text{Produttività H}_2 \text{ (NL)/(h} \cdot \text{Kg cat)} = \Phi \cdot 0.06 \cdot T_n$$

$$\Phi = [(\text{Flusso H}_2\text{out} \cdot \% \text{H}_2\text{out}) - \text{Flusso H}_2\text{in}] \text{ (mL/min)}$$

$$0.06 = \text{conversione da mL/min a L/h}$$

$$T_n \text{ (temperatura normalizzata)} = 273.15 / (273.15 + T_{\text{laboratorio}} \text{ (K)})$$

$$\% \text{ H}_2 \text{ out} = \text{Area picco GC} \cdot f$$

f = fattore di risposta

La produttività in idrogeno è stata espressa anche come litri di H₂ prodotti in funzione dei litri di fuel alimentati:

$$\text{Produttività H}_2 \text{ (L H}_2\text{/L feed)} = (\Phi \text{ H}_2 / \Phi_{\text{feed}}) \cdot 1/T_n$$

$$\Phi \text{ H}_2 = [(\text{Flusso H}_2\text{out} \cdot \% \text{H}_2\text{out}) - \text{Flusso H}_2\text{in}] \text{ (mL/min)}$$

$$\Phi_{\text{feed}} = \text{flusso alimentazione liquida (mL/min)}$$

I flussi di idrogeno entranti e uscenti sono stati misurati con il flussimetro a bolle.

La produzione totale di idrogeno è stata calcolata integrando la curva della Produttività in idrogeno in funzione del tempo. Il metodo di integrazione utilizzato consiste nell'eseguire l'interpolazione polinomiale della curva, e successivamente calcolare l'integrale del polinomio ottenuto. Il grado del polinomio può variare da 3 a 6 a seconda di quale sia la migliore curva di interpolazione.

$$\text{Produzione totale H}_2 \text{ (NL)} = \text{Massa cat (Kg)} \cdot \int_n^m P(x)$$

n, m: estremi di integrazione (tempi di inizio e fine reazione)

P(x): polinomio di interpolazione

Calcolo delle conversioni

Le conversioni sono state calcolate per i reagenti facenti parte della miscela surrogato.

$$\chi = \frac{\% \text{ VOL}_{\text{entrante}} - \% \text{ VOL}_{\text{uscente}}}{\% \text{ VOL}_{\text{entrante}}}$$

$$\% \text{ vol} = \text{Area picco GC} \cdot f$$

f = fattore di risposta del composto considerato

3.6 Bibliografia

-
- [1] E. Gianotti, Produzione di idrogeno “on-board” mediante deidrogenazione catalitica di kerosene, Tesi di laurea magistrale, Università di Bologna, a.a 2009-2010

4. Risultati e discussione

Il lavoro portato avanti durante il periodo di tesi è stato sviluppato partendo dalla tesi precedentemente svolta, ampliando e approfondendo alcune teorie ipotizzate, e cercando al contempo di sviluppare un nuovo sistema catalitico capace di resistere non solo alla disattivazione da coke ma anche alti tenori di zolfo, elemento ampiamente presente nei combustibili ad uso aeronautico.

Nello specifico è stata studiata la disattivazione da coke nei catalizzatori a base di Pt/Sn, ed unitamente a questo si è proposto un meccanismo di reazione per le differenti classi di molecole presenti nel fuel; infine si sono proposti nuovi sistemi catalitici a base di Pt/Pd per la deidrogenazione di miscele di idrocarburi e di cheroseni contenenti molecole solforate. Partendo dal lavoro precedentemente svolto [1], si è approfondito lo studio dei catalizzatori a base di Pt/Sn valutando come varia la correlazione tra produttività in idrogeno e disattivazione da coke alimentando reagenti singoli o miscele modello. Le prove catalitiche sono state eseguite sui seguenti catalizzatori: Cat-1 (1%Pt, 1% Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) e Cat-3 (1%Pt). Si sono alimentati singolarmente metilcicloesano e dodecano, e successivamente la miscela surrogato e il cherosene a basso contenuto di zolfo (ULSK – Ultra Low Sulfur Kerosene). Le prove catalitiche sono state confrontate e si sono caratterizzati i catalizzatori scaricati per valutare i diversi tipi di coke formati e studiarne così la rigenerabilità. Si è potuto osservare che il carbone che si deposita sulla superficie varia sia come quantità sia come tipologia strutturale, dimostrando come il meccanismo di disattivazione sia strettamente legato al meccanismo di deidrogenazione del reagente o della miscela alimentati. Inoltre è stato possibile investigare l'attività dei diversi siti nei confronti delle diverse molecole riuscendo così a capire la loro funzione ed i meccanismi che avvengono in questo tipo di reazione.

Nella seconda parte di questo lavoro si è studiata la disattivazione da zolfo. Per questo si sono proposti dei nuovi catalizzatori per la deidrogenazione di cherosene a base di Pt/Pd. Questi sistemi misti sono stati preparati con diversi rapporti fra i due elementi: Cat-A (2% [Pd/Pt=1 mol]), Cat-B (2% [Pd/Pt=2 mol]), Cat-C (2% [Pd/Pt=4 mol]),

Cat-D (2% [Pd/Pt=2 mol] + 0.5%K). Questi catalizzatori sono stati caratterizzati e successivamente sono state eseguite le prove catalitiche sia alimentando la miscela surrogato sia aggiungendo a questa 50 ppm di zolfo (come 3-metil tiofene) per valutarne la disattivazione. I catalizzatori scaricati sono stati caratterizzati per studiare la disattivazione e per valutare la possibilità di una loro rigenerazione.

Come ultimo dato è stato riportato uno studio dell'effetto dell'acqua come possibile inibitore della disattivazione da coke. Le prove catalitiche sono state eseguite sul Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e sul Cat-D (2% [Pd/Pt=2 mol] + 0.5%K) alimentando 1000 ppm di acqua direttamente nella miscela surrogato.

4.1 Studio della disattivazione da coke

Uno dei problemi principali che si presenta per reazioni di questo tipo è la disattivazione dovuta alla formazione di coke. La deidrogenazione è infatti una reazione complessa che coinvolge diverse reazioni parallele e consecutive che portano alla produzione di olefine, dieni, aromatici e prodotti di isomerizzazione e di cracking. Queste molecole, attraverso progressive reazioni di deidrogenazione, polimerizzazione e ciclizzazione, sono responsabili della formazione del coke, che avviene sia sui siti acidi del supporto, sia sul sito metallico. La formazione del coke è infatti un fenomeno che richiede la capacità deidrogenante del metallo, e la capacità di dare reazioni di condensazione-polimerizzazione mediante l'acidità del supporto. Questo fenomeno è molto evidente su catalizzatori monometallici a base di Pt e ha un forte impatto negativo in termini di perdita in attività e in selettività; passando da un sistema monometallico Pt/Al₂O₃ a un sistema misto Pt-Sn/Al₂O₃ si è in grado di migliorare la stabilità del catalizzatore controllando la formazione del coke [1]. L'effetto dello Sn è quello di ridurre le forze di chemisorbimento dell'idrocarburo sul sito metallico del Pt, permettendo ai precursori del coke di migrare più facilmente sul supporto. Questo permette, quindi, di ridurre l'accumulo di coke sul sito attivo, ma non di bloccare la formazione *in toto*. Lo Sn si comporta da "spaziatore" per il Pt, aumentando la dispersione della fase attiva e riduce in parte l'acidità dell'allumina. Il comportamento dello stagno è però fortemente dipendente dalla concentrazione e dallo stato di ossidazione: quando infatti è allo stato metallico si comporta da veleno, e solo quando è in forma di ossido (SnO, SnO₂) si comporta da promotore, mentre se è presente in rapporto molto maggiore rispetto al Pt può diminuire l'attività catalitica [2]. Nei sistemi Pt-Sn/γ-Al₂O₃ ci sono due tipi di siti attivi del Pt: i siti M1 "structure-sensitive" responsabili delle reazioni di idrogenolisi e di formazione del coke, e i siti M2 "non-structure-sensitive" responsabili della reazione di deidrogenazione. Nei siti M2 Pt e Sn sono strettamente in contatto e formano una struttura a sandwich Pt-SnO_x-Al₂O₃ che può evolvere alla formazione di una lega dopo riduzione; nei siti M1 invece Pt e SnO_x non sono in contatto e il Pt⁰ è isolato dopo la sua riduzione (Fig.4.1). Il ruolo dello stagno è quello di promuovere la transizione da siti di tipo M1 a siti di tipo

M2, riducendo quindi i siti responsabili della formazione del coke. Allo stesso tempo la formazione di “leghe-cluster” Pt-Sn porta alla riduzione del potere deidrogenante del Pt che però può essere tale da rendere completamente inattivo il sito.

Alla luce di queste considerazioni si può affermare che il controllo della disattivazione da coke è un problema molto complesso e che, pertanto, non può essere risolto in modo univoco. Per riuscire a proporre nuove soluzioni al problema del coke, si è ritenuto fondamentale conoscerne la natura e il meccanismo di formazione, e per questo si è dedicata la prima parte del lavoro di tesi a questa indagine.

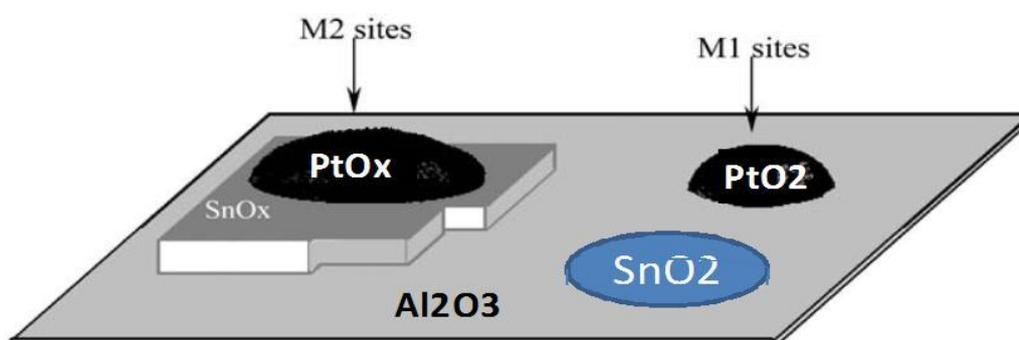


Figura 4.1: Siti di tipo M1 e siti di tipo M2 nei catalizzatori Pt-Sn/Al₂O₃

4.1.1 Caratterizzazione dei catalizzatori freschi

Nelle Tabelle 4.1.1.1 e 4.1.1.2 sono elencati i catalizzatori utilizzati per lo studio in questione, con le relative composizioni ed i risultati in termini di area superficiale, volume e diametro medio dei pori, dispersione della fase attiva e acidità. Le analisi sono state effettuate sui catalizzatori freschi. Confrontando tra loro i dati porosimetrici dei catalizzatori freschi e del supporto (Tab. 4.1.1.1), si può osservare che i valori di area superficiale variano da un minimo di 135 m²/g a un massimo di 138 m²/g, pertanto si può affermare che il ricoprimento della superficie dell'allumina con la fase attiva non comporta un'alterazione dell'area superficiale totale. Allo stesso modo si osserva che per i catalizzatori freschi non si hanno variazioni significative nelle dimensioni medie e nel volume dei pori, a conferma del fatto che la deposizione della fase attiva sul supporto non modifica le caratteristiche del poro.

| Campione | Pt (%) | Sn (%) | K (%) | BET area superficiale (m ² /g) | BJH volume dei pori (cm ³ /g) | BJH ampiezza dei pori (Å) |
|--------------------------------|--------|--------|-------|---|--|---------------------------|
| Al ₂ O ₃ | - | - | - | 137 | 0.439 | 89 |
| Cat-1 | 1 | 1 | - | 135 | 0.419 | 90 |
| Cat-2 | 1 | 1 | 0.5 | 138 | 0.430 | 87 |
| Cat-3 | 1 | - | - | 138 | 0.436 | 92 |

Tabella 4.1.1.1: Composizione, porosità e area superficiale dei catalizzatori freschi

Dall'analisi in assorbimento atomico (ICP) è stata determinata la quantità effettiva di metallo presente sul supporto (Tab. 4.1.1.2): poiché il Pt e lo Sn sono depositati per un quantitativo pari a 1% wt, si può osservare che i valori reali sono di poco inferiori a 1 (nell'ordine di 0.9), confermando quindi la bontà del metodo di preparazione. L'acidità dei catalizzatori è stata determinata mediante NH₃-TPD (Temperature Programmed Desorption): i valori mostrano chiaramente che la presenza di 0.5% wt di K nel Cat-2 contribuisce effettivamente a diminuire l'acidità del catalizzatore, presupposto fondamentale per studiare la diversa reattività dei due sistemi catalitici. Per quanto riguarda la dispersione della fase attiva, determinata mediante chemisorbimento a pulsii, i valori non hanno una variazione significativa, a conferma del fatto che la presenza di K nel Cat-2 non va a modificare la dispersione della fase attiva.

| Campione | Analisi ICP | | Acidità (mmol NH ₃ /g) | Pt dispersione (%) |
|--------------------------------|-------------|------|-----------------------------------|--------------------|
| | Pt | Sn | | |
| Al ₂ O ₃ | - | - | - | - |
| Cat-1 | 0.93 | 0.92 | 0.12 | 42 |
| Cat-2 | 0.92 | 0.91 | 0.023 | 44 |

Tabella 4.1.1.2: Contenuto dei metalli (analisi ICP), acidità e dispersione della fase attiva nei catalizzatori freschi

L'identificazione delle fasi cristalline presenti nei campioni in oggetto è stata eseguita mediante diffrazione ai raggi X (XRD). In figura 4.1.1.1 sono riportati i diffrattogrammi per i catalizzatori freschi allo stato ridotto Cat-1, Cat-2 e Cat-3 e per l'allumina SCFa Sasol utilizzata come supporto.

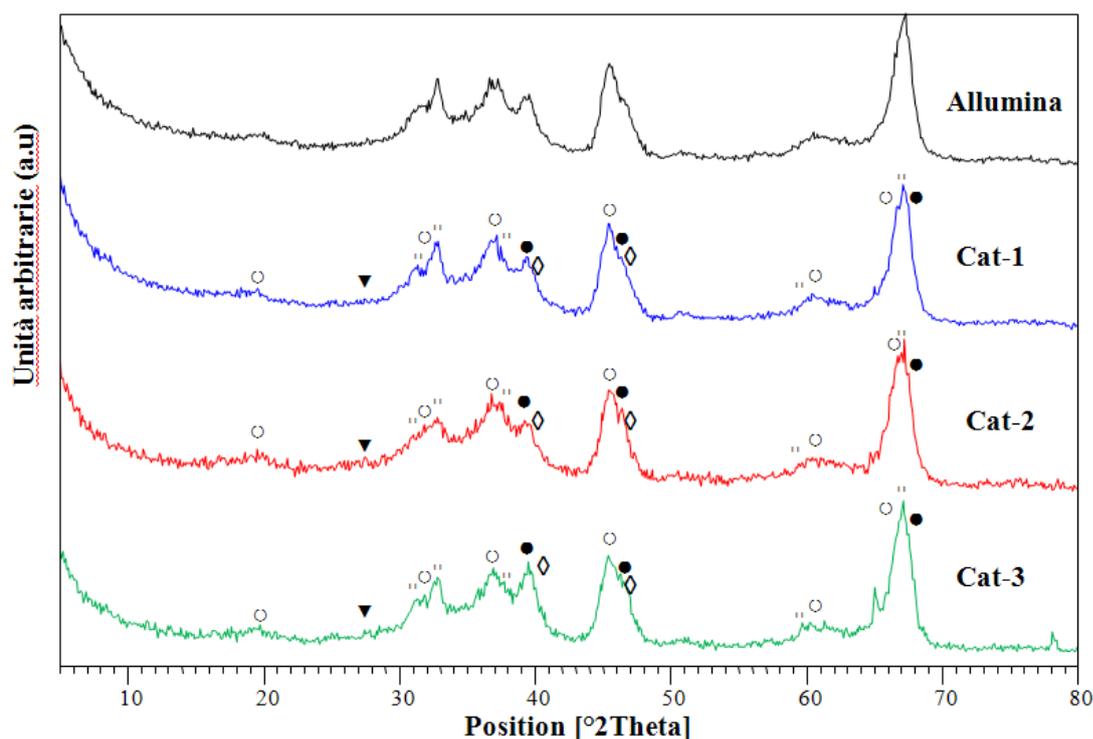


Figura 4.1.1.1: Diffrattogrammi dei catalizzatori freschi Cat-1 (1%Pt, 1%Sn), Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K), Cat-3 (1%Pt) dell'allumina SCFa140 Sasol utilizzata come supporto

Legenda: ● Pt^0 cubico 00-001-1190; ○ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 00-050-0741; ◻ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 00-046-1131; ▼ SnO_2 ; ◇ Pt_9Sn 03-065-9538

Il supporto mostra i riflessi tipici della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ accompagnati da quelli della $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entrambi i catalizzatori mostrano la presenza di tracce di Pt^0 nella fase cubica cristallina insieme ai riflessi tipici dell'allumina. Lo Sn è presente come ossido nella forma SnO_2 . Nel Cat-2 non sono presenti riflessi del K, a conferma della buona dispersione. Come atteso, non si osservano riflessi attribuibili allo Sn^0 isolato, ma si ha evidenza di tracce di Sn come lega Pt-Sn. Per evidenziare la presenza di leghe, si

sono registrati i diffrattogrammi dei campioni freschi Cat-1 e Cat-3, e del campione Cat-1 scaricato a seguito della prova con miscela surrogato, nell'intervallo compreso tra 35 e 75 °2θ. In figura 4.1.1.2 sono riportati i diffrattogrammi ingranditi nella regione di interesse per mettere in luce la presenza di leghe, ovvero tra 38 e 48 °2θ.

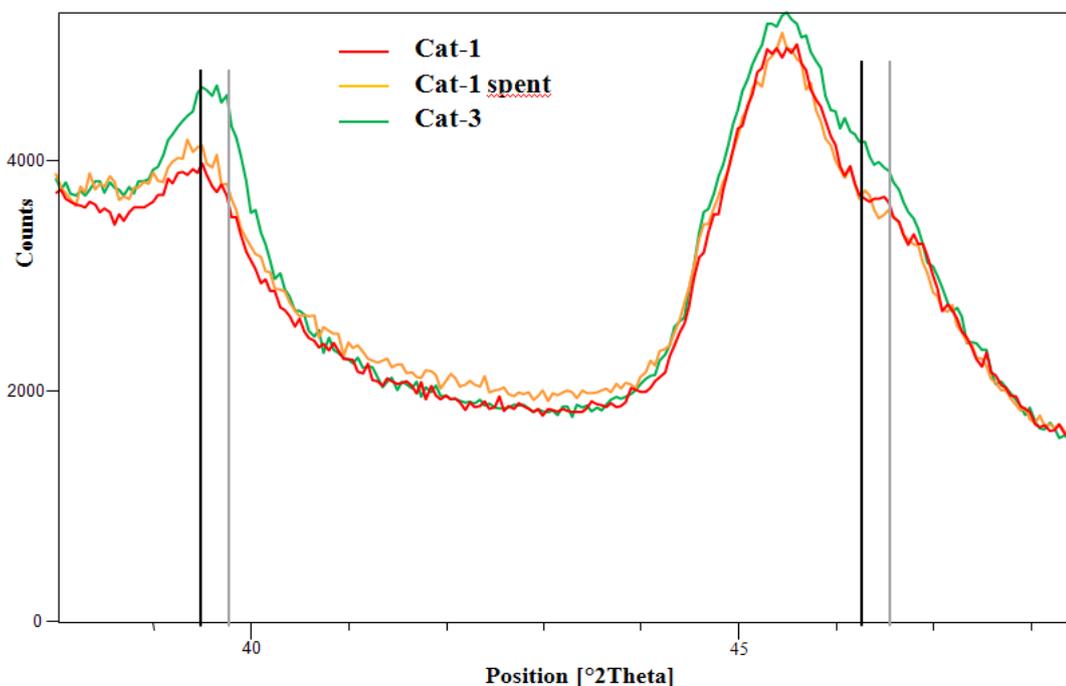


Figura 4.1.1.2: Diffrattogrammi dei catalizzatori freschi Cat-1 (1%Pt, 1%Sn), Cat-3 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) e del Cat-1 esausto dopo la prova con la miscela surrogato. Diffrattogrammi registrati mediante diffrattometro X'Ceerator

Legenda: — Pt⁰ cubico 00-001-1190 — PtSn₂ cubico 03-065-9536

Facendo riferimento ai riflessi del Pt⁰ e a quelli della lega PtSn₂, si osserva che nei diffrattogrammi riportati in figura 4.1.1.2, si ha uno spostamento dei riflessi del Pt ad angoli maggiori, quando si passa dal campione fresco a quello scaricato dopo reazione. Questo spostamento è indice della formazione di leghe Pt-Sn, che avviene in maniera più accentuata quando il catalizzatore si mantiene in atmosfera riducente e ad alta temperatura per diverse ore, come appunto si verifica per le nostre condizioni di reazione. In accordo con quanto noto in letteratura, la formazione delle leghe Pt-Sn su γ -Al₂O₃ è possibile grazie all'azione del Pt che catalizza la riduzione dello Sn(II) a Sn⁰, e lo stabilizza formando una lega [3]. Diverse sono le interpretazioni sul

comportamento della lega Pt-Sn in termini di attività catalitica: in generale è noto che la lega ha una bassa attività deidrogenante [4]. Si pensa che questo sia dovuto ad un trasferimento elettronico dallo Sn al Pt nella lega, dovuto alla minore elettronegatività dello Sn, che determina una polarizzazione del tipo $\text{Pt}^{\delta-} - \text{Sn}^{\delta+}$ tale da provocare un calo nell'attività idrogenante/deidrogenante del Pt [5].

I catalizzatori freschi sono stati caratterizzati anche mediante analisi TPR/O/R (Temperature Programmed Reduction or Oxidation), per valutarne la riducibilità. Questo è un fattore molto importante in quanto la fase attiva deve essere in forma ridotta per promuovere la reazione di deidrogenazione, e pertanto lo studio delle temperature di riduzione delle specie presenti è un dato significativo per valutare l'attivazione dei catalizzatori. Le proprietà redox sono, invece, verificate eseguendo successivamente un ciclo di riduzione, un ciclo di ossidazione, e un ultimo ciclo di riduzione. Questo trattamento serve a simulare un ciclo catalitico, per valutare le caratteristiche di rigenerabilità del catalizzatore. In seguito sono riportati i profili relativi alla prima riduzione (Fig. 4.1.1.3) e alla seconda riduzione (Fig. 4.1.1.4) per i catalizzatori Cat-1, Cat-2 e Cat-3 freschi.

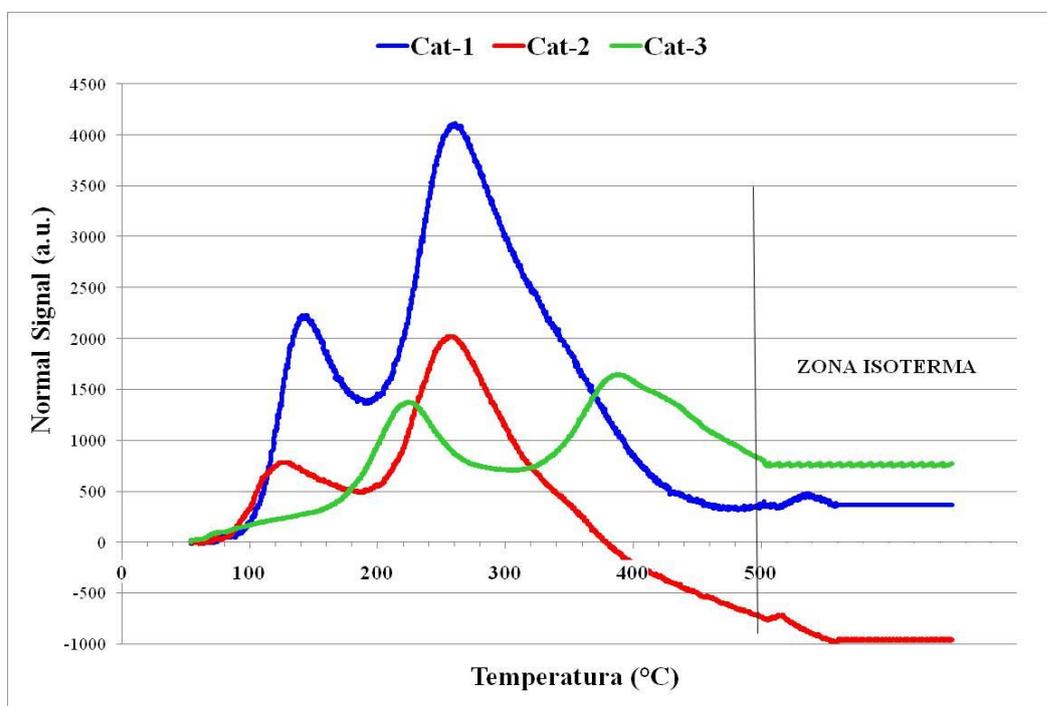


Figura 4.1.1.3: Profili di riduzione dei catalizzatori freschi Cat-1 (1%Pt, 1%Sn), Cat

-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) e Cat-3 (1% Pt) ottenuti tramite H₂-TPR fino a 500 °C

Il campione contenente solo Pt (Cat-3) presenta due bande di consumo di H₂ centrate rispettivamente a 225 °C e 380 °C, attribuibili alla riduzione del Pt(IV) a Pt(0), anche se la temperatura osservata risulta più elevata rispetto a quella rilevata in letteratura [6, 7, 8]. La forma del picco a più alta temperatura fa supporre in una somma di contributi, tra cui l'allargamento dovuto alla difficile diffusione dell'idrogeno nel cuore delle particelle metalliche [3] o alla più forte interazione del Pt con il supporto che porterebbe ad un aumento della temperatura di riduzione. Riassumendo si può affermare che il primo picco è imputabile alla riduzione di specie di Pt(IV) molto piccole o scarsamente legate con il supporto a Pt(0) mentre il secondo picco a specie più fortemente legate con il supporto. Un'altra ipotesi plausibile è quella dell'effetto core ad shell, nel qual caso il primo picco è imputabile alla riduzione del "guscio" più esterno delle particelle di Pt mentre quello a più alta temperatura alla riduzione del "core" della particella [8, 9, 10]. Per i campioni contenenti Sn (Cat-1 e Cat-2) i profili TPR risultano abbastanza diversi: per il Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) si osserva un picco con massimo a 150 °C, un secondo picco di riduzione più intenso a circa 250°C, e infine una piccola spalla a circa 380 °C. Il primo picco può essere attribuito alla riduzione da Pt(IV) a Pt(0), mentre il secondo corrisponde alla riduzione da Sn(IV) a Sn(II). Infatti è noto in letteratura che la riduzione da Sn(IV) a Sn(II) si osserva tra 200-300 °C e tra 380-550 °C [8, 9], anche se nel nostro caso avviene a temperature inferiori per via dell'azione catalitica del Pt che attiva la riduzione dello SnO₂ in presenza di H₂. La spalla può essere attribuita alla presenza di una lega Pt-Sn, anche se la sua formazione è osservabile più facilmente nei profili di riduzione dopo trattamento ossidativo O₂-TPO.

Per quanto riguarda il Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) il profilo di riduzione sembra essere molto simile al campione precedente quindi l'ulteriore introduzione di potassio non muta la proprietà dei siti metallici.

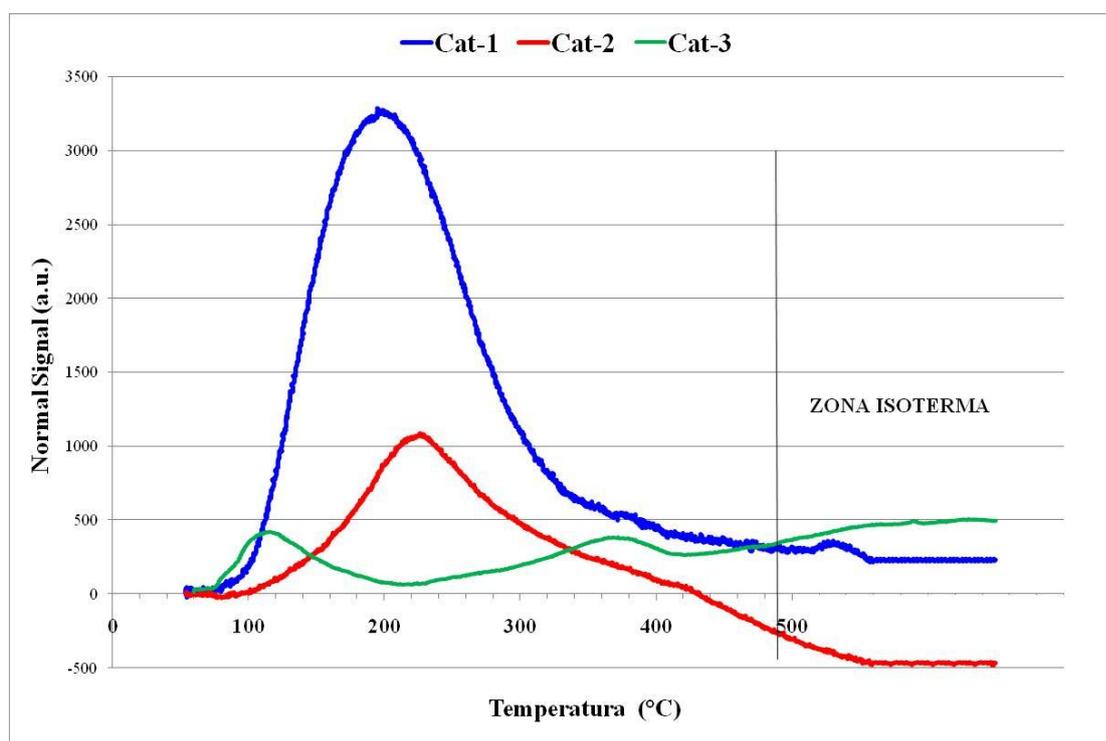


Figura 4.1.1.4: Profili di riduzione ottenuti in seguito a ossidazione dei catalizzatori freschi Cat-1 (1%Pt, 1%Sn), Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) e Cat-3 (1%Pt) ottenuti tramite H_2 -TPR fino a 500 °C

Osservando il profilo di riduzione dopo ossidazione (Figura 4.1.1.4), si nota che il campione contenente solo Pt (Cat-3) mostra ancora due picchi di riduzione ma a temperature e di intensità differenti. Infatti il primo picco appare a 110 °C ed il secondo a 370 °C, e le specie che danno origine a queste due bande sono molto probabilmente le stesse che avevano originato i picchi durante la prima riduzione. Il fatto che dopo riossidazione le bande siano a temperature notevolmente inferiori può essere attribuito al fatto che le specie in gioco si siano ridistribuite e si siano formate superfici ossidate più facilmente riducibili [7, 8, 9, 10, 11]. Per i catalizzatori contenenti Sn (Cat-1 e Cat-2) il profilo di riduzione dopo ossidazione mostra diverse differenze. Si osserva la scomparsa del picco a 130 °C e si ha invece una unica banda con massimo a 200 °C, accompagnata da un piccolo picco a circa 350 °C. Il primo picco è attribuibile alla riduzione di Pt(IV) a Pt(0), anche se può esserci un contributo dovuto alla riduzione di SnO_2 . Il cambiamento sostanziale dei profili di riduzione per i

Cat-1 e Cat-2 dopo il trattamento di ossidazione O₂-TPO può essere dovuto a una generale redistribuzione dei metalli, che favorisce la migrazione delle specie Sn verso il Pt. Questo si comporta come catalizzatore nella riduzione di Sn, il quale, una volta ridotto, si stabilizza formando un lega Pt-Sn. La formazione di lega, verificata mediante diffrazione ai raggi X e analisi HR-TEM, è responsabile del debole picco intorno a 380 °C. Questo fenomeno è favorito dalla notevole dispersione della fase attiva, che non mostra effetti di sintering. Studi in letteratura riportano che l'ossidazione del Pt a circa 500 °C provoca una ridispersione del metallo, tale da rendere la fase attiva maggiormente dispersa rispetto al catalizzatore fresco [5]. Le stesse osservazioni valgono per il campione contenente potassio (Cat-2). Naturalmente bisogna puntualizzare che parte del Pt resta ridotto o perde ossigeno ad alte temperature, quindi durante la calcinazione (o l'ossidazione mediante O₂-TPO) il Pt solo in parte resta ossidato, e questo è riscontrabile osservando i patterns XRD.

A conferma della formazione di leghe miste Pt-Sn, sono state eseguite delle analisi mediante microscopia HR-TEM sui catalizzatori freschi dopo trattamento di riduzione. Come si può osservare in figura 4.1.1.5, sono presenti degli aggregati metallici visibili come punti neri, identificati come leghe Pt_xSn_y. Poiché il meccanismo di formazione della lega dipende dalla migrazione dello Sn sul Pt, i fenomeni diffusivi che si verificano portano alla formazione di una serie di “leghe-cluster” che variano per rapporti stechiometrici e per strutture reticolari (Tab. 4.1.1.3). E' noto in letteratura che la formazione delle leghe dipende dalla concentrazione, dalla temperatura e dalla dispersione, fattori che insieme concorrono alla formazione di una varietà di cluster metallici. La quantità di lega che si forma, infatti, aumenta proporzionalmente con il contenuto di Sn presente; per questo si possono formare diversi tipi di leghe Pt-Sn, più ricche in Pt o in Sn a seconda della concentrazione dei metalli [11, 12, 13, 14].

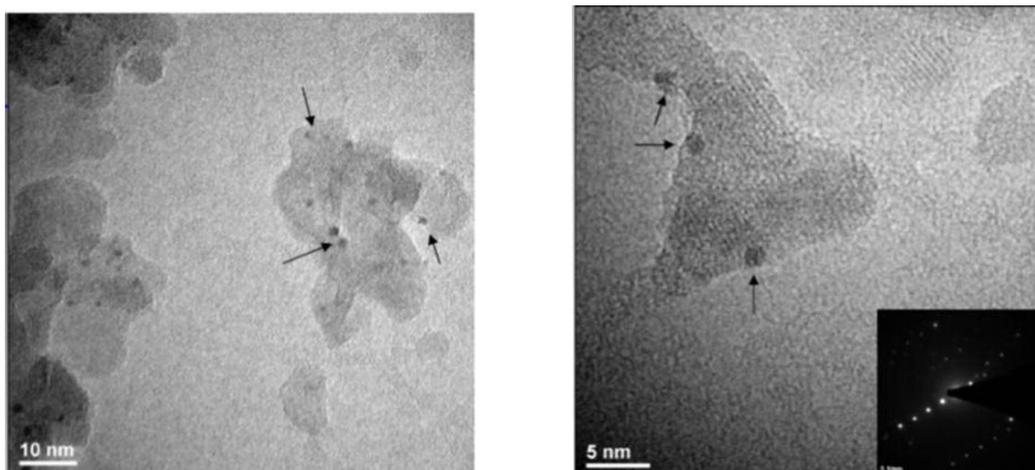


Figura 4.1.1.5: Immagini HR-TEM del campione Cat-1 dopo trattamento di riduzione in H_2/He (40/60) a $500\text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore

| Formula | Struttura cristallina | Costanti reticolari | Gruppo spaziale |
|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------|
| PtSn | Hcp | A=4,10 C=5,432 | P63/mmc |
| PtSn ₂ | Fcc | A=6,425 | Fm3m |
| PtSn ₄ | Ortorombico | A=6,363 B=6,393 C=11,311 | C _{2v} |
| Pt ₂ Sn ₃ | Hcp | A=4,337 C=12,96 | P63/mmc |
| Pt ₃ Sn | Fcc | A=4,005 | - |

Tabella 4.1.1.3: Caratteristiche delle leghe Pt_xSn_y rilevate tramite microscopia TEM

4.1.2 Prove catalitiche e studio del coke per molecole modello

Prima di eseguire le prove sui catalizzatori è stato eseguito un test per valutare l'attività catalitica del supporto (allumina) in modo da poter studiare in seguito l'effettivo contributo catalitico dei metalli supportati. L'allumina è nota per le sue caratteristiche acide, i cui siti sono in grado di promuovere reazioni di cracking, isomerizzazione e polimerizzazione. La prova è stata eseguita nelle condizioni di reazione ottimizzate (10 bar, 450 °C), senza ricircolo di idrogeno in alimentazione, caricando 3 cm³ di γ -Al₂O₃ SCFa Sasol in forma di pellets (14-20 mesh) e alimentando la miscela surrogato. Come si può osservare dalle figure 4.1.2.1 e 4.1.2.2, l'allumina è in grado di favorire una minima produttività in idrogeno, che deriva in particolare dalla deidrogenazione di una piccola quantità di decalina e di tetralina. Si suppone infatti che la conversione del dodecano che si è osservata sia dovuta principalmente alle reazioni di cracking, come confermato dalle analisi GC-MS che mostrano la presenza di numerosi prodotti di cracking (etene, etano, propene, propano, esene, esano, ottene, ottano).

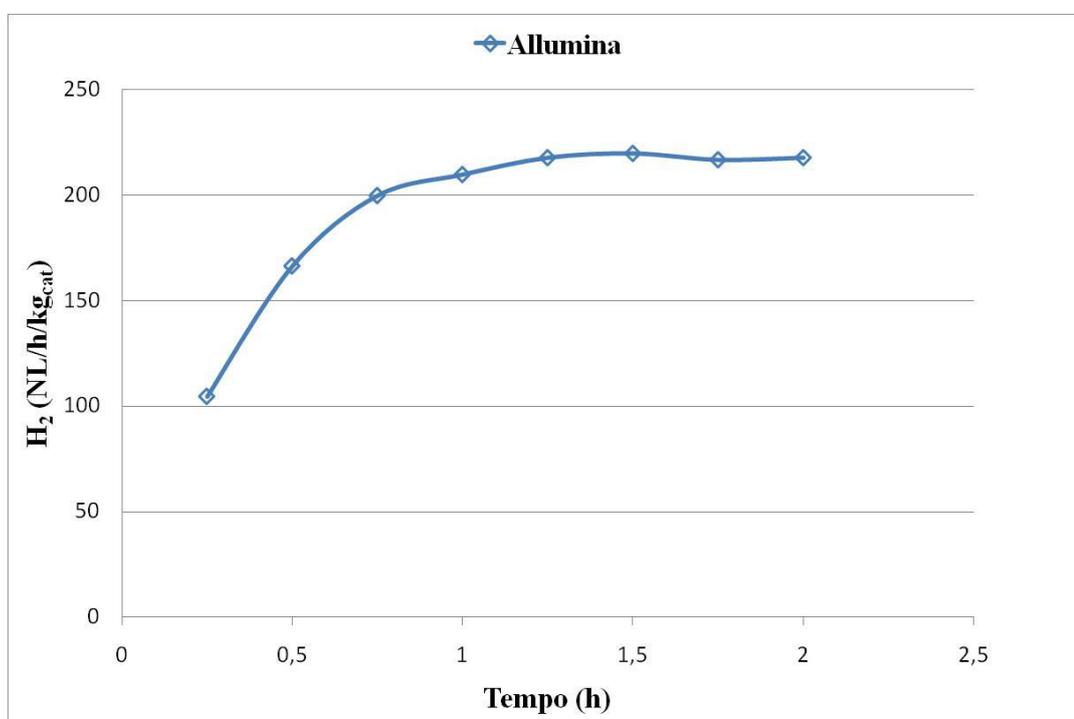


Figura 4.1.2.1: Produttività in H₂ per l'allumina utilizzata come supporto

alimentando la miscela surrogato [1]

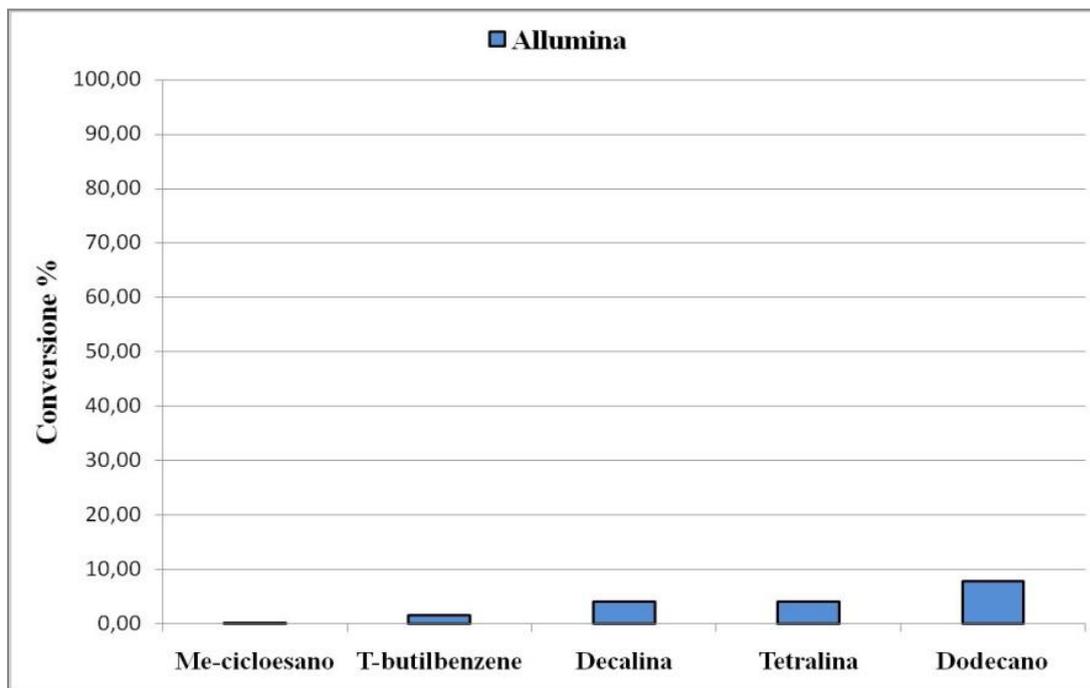


Figura 4.1.2.2: Conversioni dei componenti della miscela surrogato relative alla prova catalitica eseguita sull'allumina [1]

Nello studio precedente era stata indagata la produttività in H_2 dei catalizzatori Cat-1 e Cat-2 sia con la miscela surrogato sia con il cherosene desolfurato (vedi paragrafo 2.8.3), arrivando alla conclusione che il catalizzatore più promettente in termini di produttività e di vita era il Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K). Nonostante siano stati raggiunti i target di produttività richiesti dal progetto GreenAir (1000 NL/(h·Kg_{cat})), l'efficienza complessiva del sistema è ancora troppo bassa per essere economicamente vantaggiosa. Se si analizza l'efficienza media nell'estrazione di H_2 espressa come rapporto tra il volume di H_2 prodotto e il volume di surrogato/cherosene alimentato (vedi Tab. 4.1.2.1) si ottengono valori elevati.

| Campione | Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) | | Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) | |
|---|--------------------|------|---------------------------|------|
| | 6 | 12 | 6 | 12 |
| Ore di esercizio | 6 | 12 | 6 | 12 |
| Produttività in H ₂ (NL H ₂ /h/Kg _{cat}) | 3400 | 1800 | 3000 | 2500 |
| L H ₂ / L feed liquido | 176 | 93 | 155 | 129 |
| L H ₂ / L feed vapore | 1.3 | 0.71 | 1.2 | 0.99 |

Tabella 4.1.2.1: Produttività media in H₂ ed efficienza media in L H₂/L alimentazione per i Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) nelle prove catalitiche condotte con la miscela surrogato

In realtà, anche se il cherosene è alimentato come liquido esso deve essere vaporizzato prima di entrare nel reattore, poiché la reazione avviene in fase gas. Pertanto, solo considerando l'alimentazione come vapore si mette in luce la scarsa efficienza del sistema: si vaporizza una quantità di cherosene spropositata, estraendo una quantità di idrogeno inferiore ad un rapporto 1:1. Sulla base di queste problematiche il primo passo per ottimizzare la reazione di deidrogenazione è ridurre la disattivazione del catalizzatore. Per questo è necessario conoscere la natura del coke e i diversi meccanismi di formazione, in modo da poter correlare i diversi comportamenti catalitici con i relativi andamenti di disattivazione.

Poiché sia il surrogato sia il cherosene sono miscele complesse, per poter indagare la reattività dei singoli componenti e riuscire a studiare la relativa disattivazione da coke, si sono eseguite delle prove alimentando singolarmente due molecole modello utilizzate nella miscela surrogato: metilcicloesano e dodecano. Queste molecole sono state scelte in quanto rappresentative della diversa reattività di un cherosene reale: il metilcicloesano è la molecola modello dei cicloalcani, mentre il dodecano lo è per gli idrocarburi lineari. Sono state eseguite prove catalitiche sul Cat-1 caricando 3 cm³ e operando a 10 bar e 450 °C con ricircolo di H₂ (7%), con un tempo di contatto pari a 2s, per una durata pari a circa 6 ore, finalizzata unicamente a descrivere l'andamento della produttività. Al termine di ogni reazione, si è mandato un flusso di H₂ pari a 50 mL/min durante tutta la fase di raffreddamento, per inibire la cokizzazione delle specie organiche rimaste adsorbite sulla superficie, che avrebbero causato una

disattivazione non legata alla reattività. Osservando le produttività in H_2 a confronto in figura 4.1.2.3, emerge che la reattività dei singoli componenti è significativamente diversa da quella della miscela surrogato. Come atteso, la produttività in H_2 del metilcicloesano risulta molto maggiore rispetto al dodecano e al surrogato, poiché non solo la molecola è facilmente deidrogenabile, ma la reazione di deidrogenazione è selettività a toluene e produce H_2 in rapporto 3:1. (Fig. 4.1.2.5).

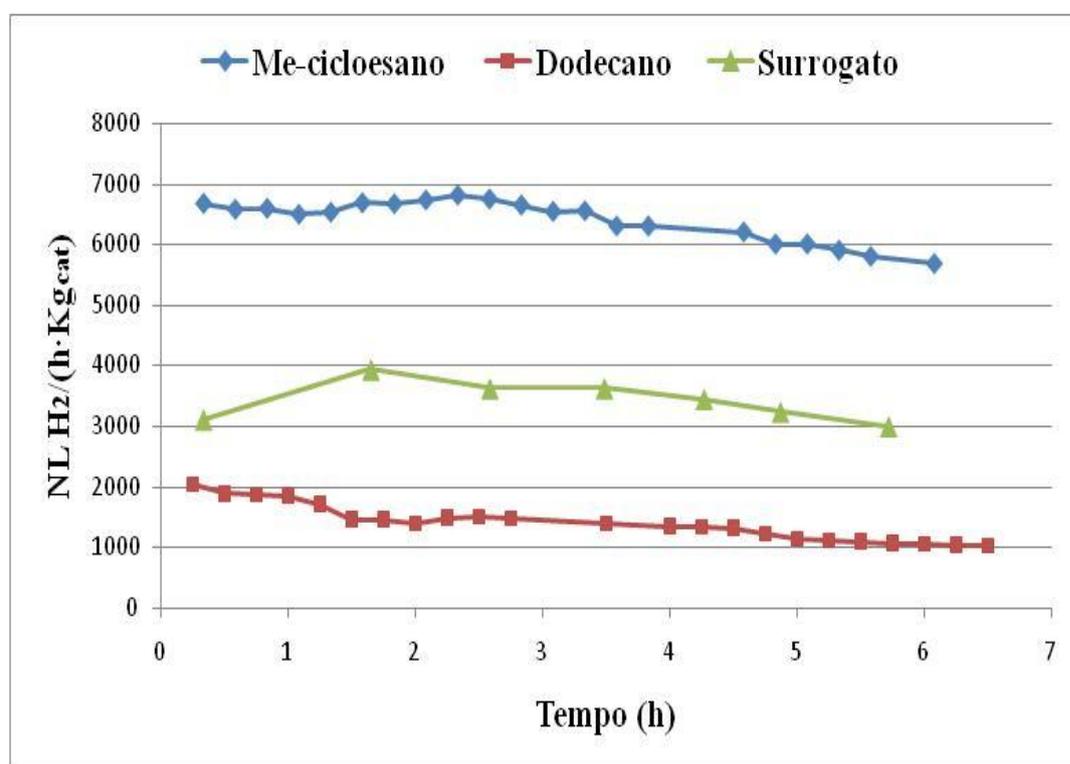


Figura 4.1.2.3: Produttività in H_2 per le prove effettuate con Cat-1 alimentando metilcicloesano, dodecano, miscela surrogato

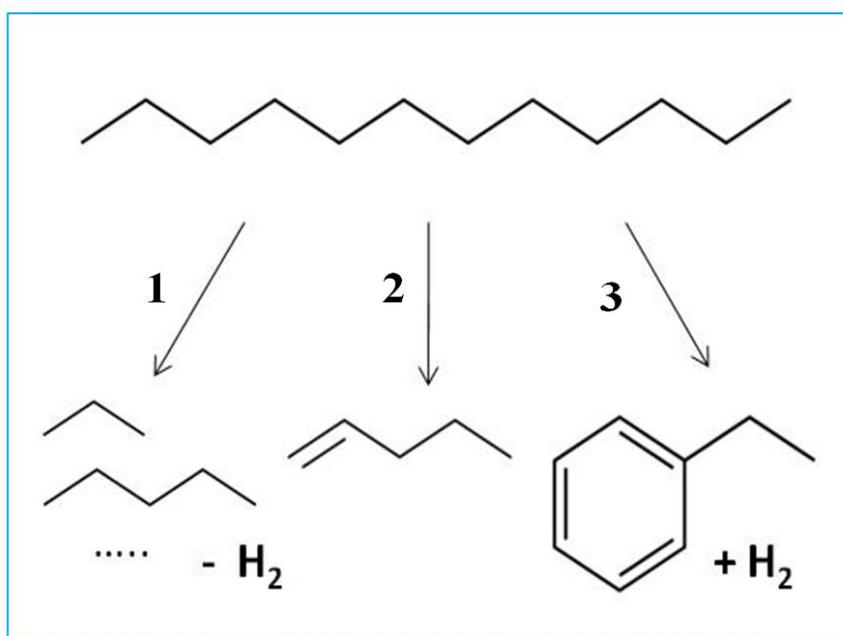


Figura 4.1.2.4: Schema delle reazioni di idrocracking (1), cracking (2) e deidro ciclizzazione (3) del dodecano

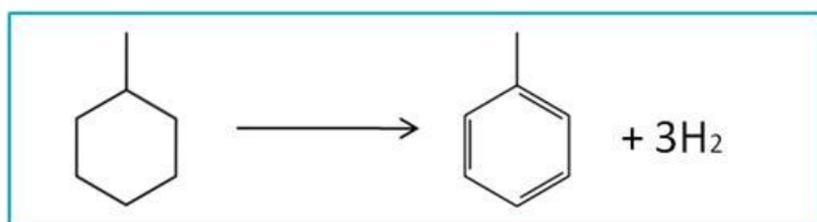


Figura 4.1.2.5: Schema della reazione di deidrogenazione del metilcicloesano

La reattività del dodecano invece è decisamente diversa poiché l'acidità del supporto promuove le reazioni secondarie di cracking, idrocracking e deidro ciclizzazione (Fig. 4.1.2.4). Solo quest'ultima è in grado di produrre H_2 , come conferma la bassa produttività in H_2 riscontrata nelle prove catalitiche. Lo sviluppo di reazioni secondarie di cracking è confermato dalle analisi mediante GC-MS, che rivelano la presenza di una serie di prodotti di cracking e idrocracking: propano, butano, pentano, esano, eptano, ottano e nonano. La reattività della miscela surrogato è invece intermedia tra quella del metilcicloesano e del dodecano, anche se i valori di

produttività in H_2 sono comunque più vicini a quelli osservati per il dodecano, poiché questo rappresenta infatti il 65% vol della miscela.

Significativo è invece il dato di conversione che si osserva (Fig. 4.1.2.6): quando il metilcicloesano viene alimentato puro la sua conversione è pari a 99%, mentre quando è all'interno della miscela surrogato la sua conversione è pari a 78%. Questo fenomeno può essere spiegato come un fatto statistico, poiché il metilcicloesano rappresenta soltanto il 14% vol della miscela surrogato, quindi la probabilità che una sua molecola riesca ad interagire in modo efficace con i siti attivi è decisamente inferiore rispetto a quanto accade per la molecola di dodecano, presente invece al 65% vol.

Questo abbassamento di conversione è significativo poiché dimostra il calo della produttività in H_2 che si presenta quando si lavora con una miscela complessa. Si deduce che il punto critico è il passaggio da molecole modello a miscele reali: questo comporta una netta perdita in termini di produttività in H_2 , poiché il calo dell'efficienza di estrazione porta a conversioni inferiori rispetto a quella teoriche.

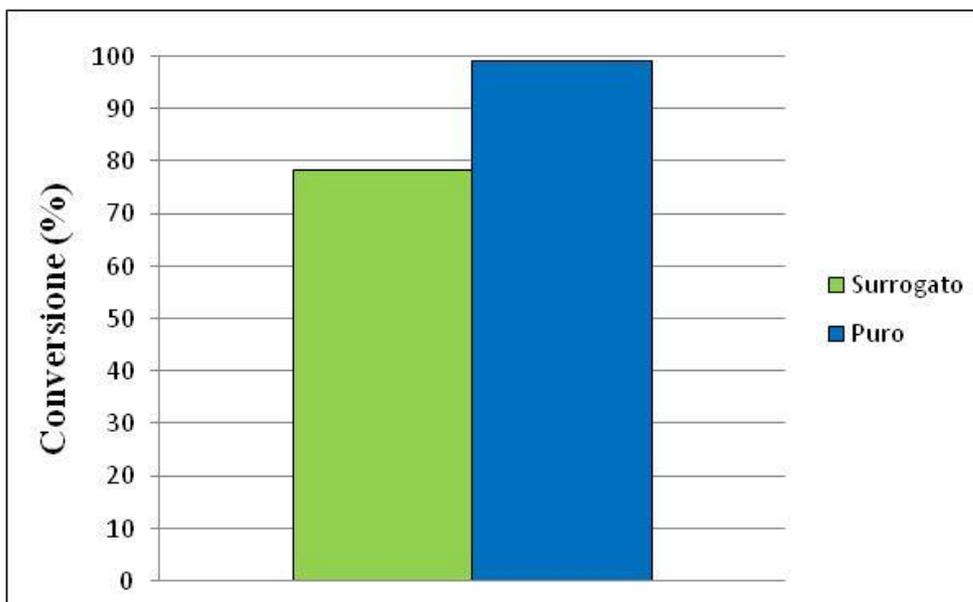


Figura 4.1.2.6: Conversioni per il metilcicloesano nel caso di alimentazione come componente puro e come componente della miscela surrogato

Poiché si è osservato che il dodecano è soggetto a reazioni secondarie promosse dall'acidità del supporto, si è effettuata una prova catalitica con il Cat-2, (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) per valutare la reattività del dodecano in presenza di un catalizzatore meno acido. Come si può osservare in figura 4.1.2.7, la produzione assoluta di H₂ cala utilizzando il Cat-2, ad indicare come la riduzione dell'acidità provochi un calo di reattività complessiva. Poiché infatti anche la reazione di deidrocicizzazione, responsabile della produzione di H₂, è in parte promossa dall'acidità (isomerizzazione), la risposta del sistema catalitico alla presenza di un metallo alcalino provoca un calo complessivo di attività catalitica sia verso le reazioni secondarie che verso la produzione di H₂. Questo è dovuto sostanzialmente ad un cambiamento del meccanismo di reazione, riscontrabile dalle analisi dei prodotti di reazione mediante GC-MS. Sebbene i prodotti di cracking siano gli stessi riscontrati nella prova con il Cat-1, si nota una marcata riduzione delle loro quantità, e una netta riduzione dei prodotti di alchilazione (etildecano, nonadecano, etc).

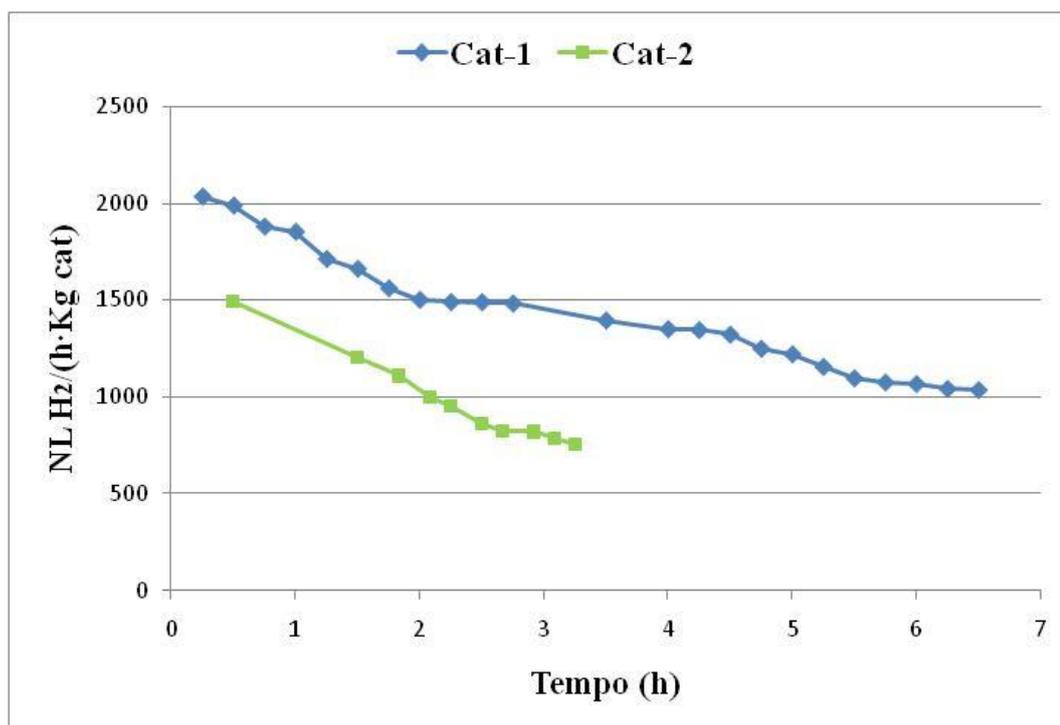


Figura 4.1.2.7: Produttività in H₂ per le prove effettuate con Cat-1 e Cat-2 alimentando dodecano

Dopo aver confrontato la reattività dei singoli componenti con quelle della miscela surrogato, si è affrontato uno studio del coke, per indagare il meccanismo di reazione e valutare come varia la disattivazione. In letteratura sono stati pubblicati diversi lavori in merito ai meccanismi e ai modelli cinetici della formazione del coke per le reazioni di deidrogenazione [15, 16, 17], ma questi non spiegano l'effetto che i diversi reagenti hanno nella formazione dei depositi carboniosi. Quando infatti si alimenta una miscela di idrocarburi è importante conoscere l'effetto dei diversi componenti su attività, selettività e stabilità del catalizzatore.

In generale, la disattivazione da coke è un fenomeno complesso. Come riportato nello schema 2.5.1.2, il coke si forma da precursori olefinici che per reazioni di condensazione successive portano alla formazione di strati grafitici più o meno ordinati. Il processo di disattivazione avviene poi mediante il chemisorbimento dei diversi tipi di idrocarburi condensati, che porta al ricoprimento del sito attivo e/o al blocco delle porosità. Dagli studi riportati in letteratura è noto che esistono diversi tipi di carbone, le cui caratteristiche dipendono da una serie di parametri: condizioni operative, tipo di catalizzatore, tempo di esercizio, peso molecolare della catena dell'idrocarburo alimentato, struttura chimica del reagente, conversione del reagente [18, 6, 9]. Il coke si distingue principalmente in due tipologie:

- Carbone ordinato: grafitico e “diamond-like”
- Carbone amorfo, disordinato

Il coke ordinato si forma tipicamente sul sito acido del supporto, da precursori olefinici in grado di produrre facilmente anelli condensati mediante polimerizzazione (tipo grafitici), o strutture a minor grado di deidrogenazione non completamente condensate (diamond-like) (Fig. 4.1.2.8). A causa di questa struttura più ordinata, questo tipo di carbone è meno reattivo e più difficile da bruciare, ed è facilmente distinguibile da quello amorfo sia mediante spettroscopia Raman, sia mediante trattamento ossidativo con O₂-TPO.

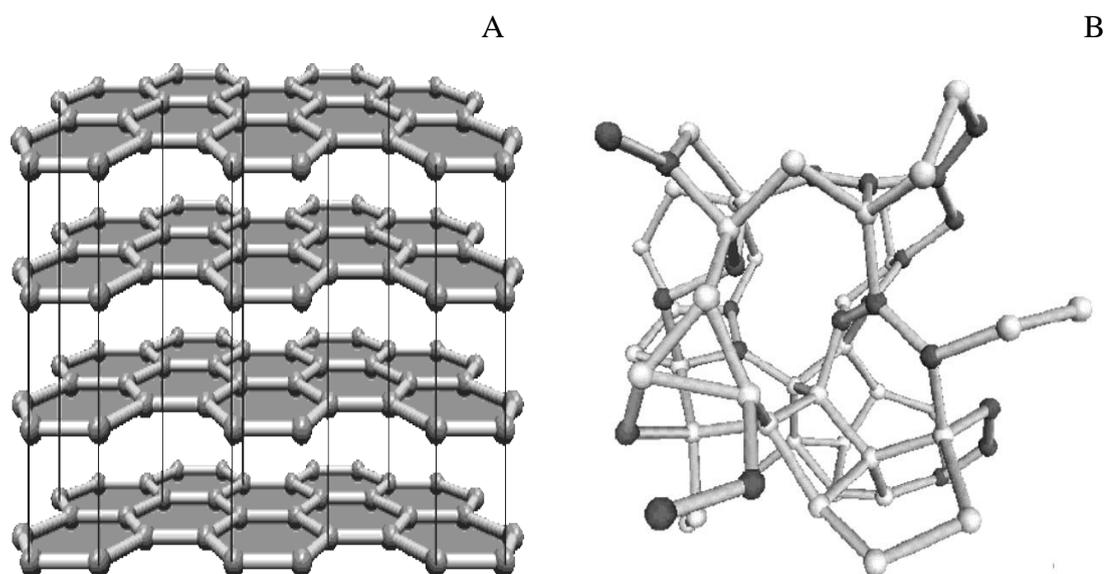


Figura 4.1.2.8: Rappresentazione delle strutture molecolari del carbone ordinato: tipo grafítico (A) e “diamond-like” (B)

Il coke amorfo, invece, si forma principalmente sul sito metallico da precursori organici misti, sia olefine che aromatici alchil-sostituiti. Siccome questo coke risente meno l'effetto dell'acidità del supporto, le reazioni di condensazione e di polimerizzazione sono limitate, e il coke che si forma non è ordinato come quello grafítico (Fig 4.1.2.9). Questo carbone, essendo più disordinato, è estremamente più reattivo, pertanto si riesce a bruciare più facilmente e a temperature minori rispetto al carbone grafítico. Anche questo carbone è identificabile tramite spettroscopia Raman e tramite trattamento ossidativo con O_2 -TPO.

Alcuni studi in letteratura riportano anche una terza tipologia di coke intermedia tra le due classi: si tratta del coke formato su siti acidi strettamente in contatto con un sito metallico [19]. Questo carbone viene identificato mediante analisi O_2 -TPO poiché mostra una temperatura di combustione di poco inferiore a quella del coke grafítico.

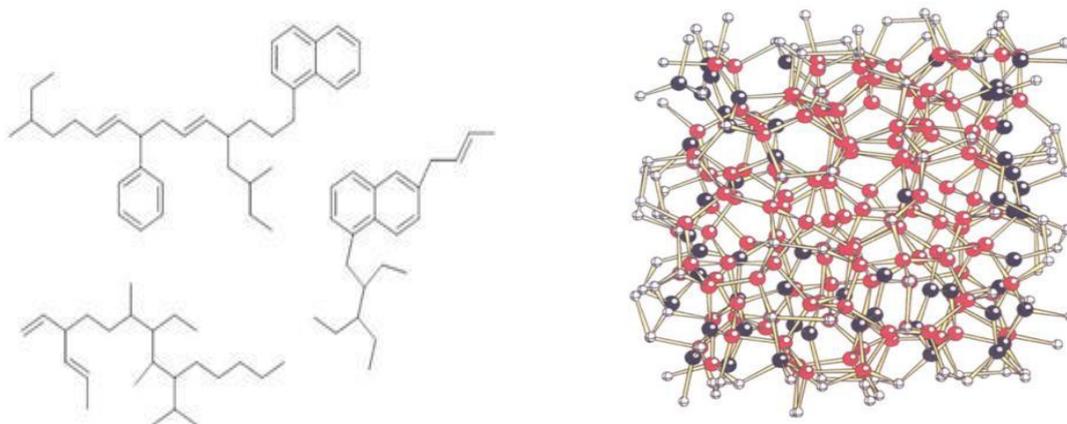


Figura 4.1.2.9: Rappresentazione della struttura molecolare del carbone amorfo

Per caratterizzare il coke formato sui catalizzatori scaricati, si è utilizzata la spettroscopia Raman. Questa tecnica è ampiamente diffusa per identificare i materiali carboniosi, come diamante, grafite, fullereni e nanotubi di carbonio. Le caratteristiche dei carboni sono infatti visibili mediante spettri Raman nella regione tra $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$: gli atomi di carbonio sp^3 , sp^2 ed sp^1 hanno un gap energetico compreso tra 0 e 5.5 eV, che corrisponde al range energetico dei sistemi IR-Vis-UV-Raman. Nel nostro caso si è focalizzata l'attenzione sulla regione cosiddetta del primo ordine, ovvero da $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, poiché è quella che solitamente si considera quando si usa come laser di eccitazione quello alla lunghezza d'onda di 781 nm. In letteratura sono riportati diversi studi del carbone con analisi Raman "multi-wavelength", in cui si confrontano le dispersioni delle bande G e D1 al variare della lunghezza d'onda del laser incedente, al fine di valutare il grado di ordine e la natura più o meno cristallina del carbone [20, 21]. Nel nostro studio si sono registrati gli spettri Raman usando unicamente il laser a diodo (781 nm), per confrontare qualitativamente le diverse specie di coke formati sui catalizzatori, e per tentare di correlare quantitativamente l'effetto del reagente alimentato sulla disattivazione.

Il carbone ordinato e il carbone disordinato sono identificati in uno spettro Raman grazie ad alcune bande caratteristiche. Le bande del carbone ordinato sono le seguenti:

- Banda G, 1580 cm^{-1} : grafite cristallina (simmetria E_{2g2}). Questa banda è dovuta allo stretching degli atomi di C sp^2 , sia presenti come strati aromatici

sia come catene. Poiché la vibrazione del legame aromatico comporta un'elevata energia, questo modo vibrazionale si osserva a frequenze relativamente alte.

- Banda D1, 1350 cm^{-1} : diamond-like (simmetria A_{1g}). Questa banda corrisponde a una struttura intermedia tra grafite sp^2 e carbonio tetraedrico sp^3 . Essa è associata alla rottura della simmetria che avviene ai bordi degli strati grafite, dove possono trovarsi atomi di C sp^3 che si comportano da linkage tra i diversi strati sp^2 . Questa banda è comunemente chiamata la banda D dei difetti, tanto che la sua intensità viene presa come riferimento per valutare il contenuto di difetti nella grafite.

Le bande del carbone disordinato o amorfo sono invece le seguenti:

- Banda D2, 1620 cm^{-1} . È in genere presente come spalla della banda G, ed è attribuita al modo vibrazionale che coinvolge la superficie dello strato grafenico sp^2 (simmetria E_{2g}).
- Banda D3, 1500 cm^{-1} . Si tratta di una banda molto ampia, che in genere si estende nell'intervallo spettrale compreso tra la banda G e la banda D1 ($1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$). Essa è attribuita ai difetti presenti fuori dai piani aromatici, tanto che l'intensità di questa banda è rappresentativa della quantità di carbone amorfo presente come molecole organiche, frammenti e gruppi funzionali.
- Banda D4, 1200 cm^{-1} (simmetria A_{1g}). È attribuita alle vibrazioni dei reticoli disordinati della grafite, in particolare alle vibrazioni di C sp^2 ed sp^3 di polieni e di impurezze ioniche.

Per indagare il tipo di coke e risalire al meccanismo di disattivazione, si sono eseguiti gli spettri Raman sui campioni scaricati Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) relativi alle prove catalitiche con metilcicloesano e con dodecano. Successivamente sugli spettri è stato eseguita la convoluzione con fitting dei picchi caratteristici calcolati su un modello misto Gaussiana e Lorentziana.

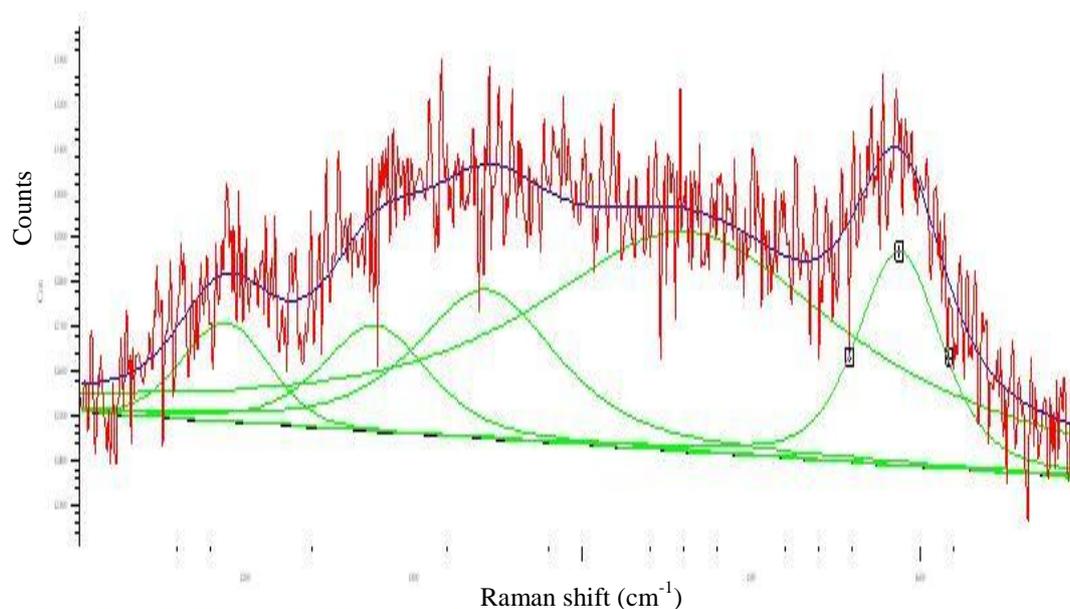


Figura 4.1.2.10: Spettro Raman registrato tra 1000-1800 cm⁻¹ con laser a diodo (781 nm) per il campione Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) scaricato dopo la prova catalitica con metilcicloesano

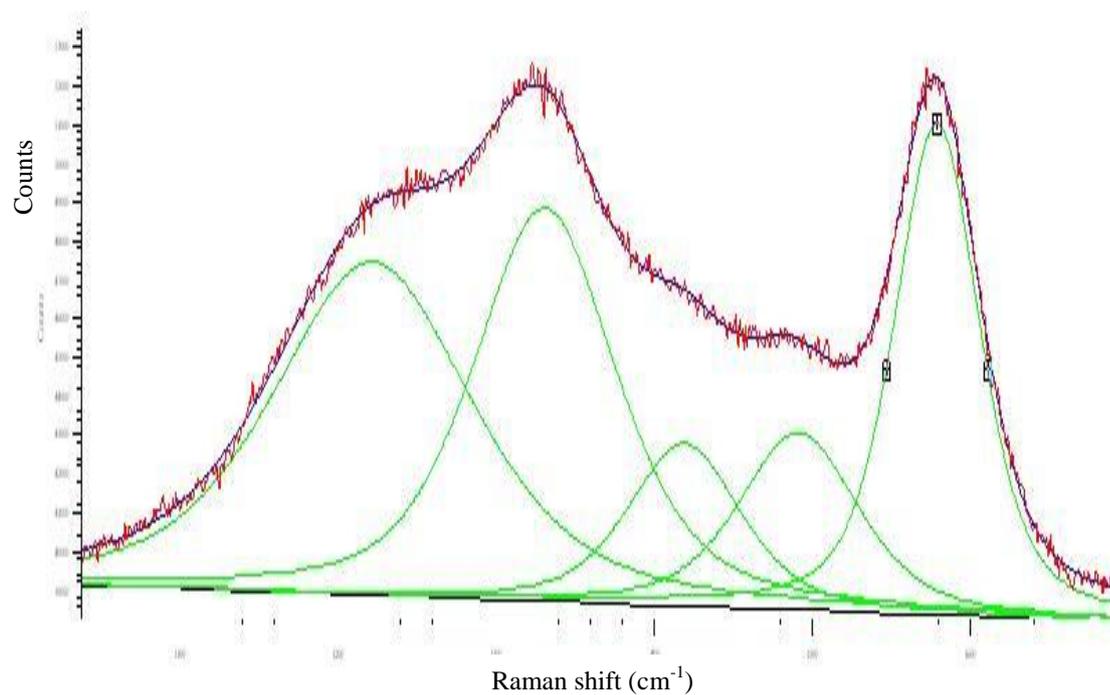


Figura 4.1.2.11: Spettro Raman registrato tra 1000-1800 cm⁻¹ con laser a diodo (781 nm) per il campione Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) scaricato dopo la prova catalitica con dodecano

Come si può osservare in figura 4.1.2.10 e 4.1.2.11, gli spettri sono significativamente diversi. Per prima cosa, si può affermare che la quantità di depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore quando si alimenta una o l'altra molecola sonda sono differenti. In effetti anche se è vero che la spettroscopia Raman eseguita senza l'impiego di un appropriato standard non è una tecnica quantitativa è comunque vero che la intensità del segnale è di fatto correlata alla quantità di molecole che lo generano. Nel caso specifico si osserva come il campione scaricato dopo reazione con metilcicloesano mostra una intensità dei segnali relativi ai depositi carboniosi di gran lunga inferiore rispetto a quelli del catalizzatore scaricato dopo reazione con dodecano, a parità di numero di ore; questo porta a dedurre che quando si alimentano molecole cicliche si deposita una quantità inferiore di carbone. Si porta all'attenzione che i due spettri sopra riportati sono stati estratti da una mappatura del campione che risulta essere omogeneo in entrambe i casi. Per quanto riguarda le caratteristiche morfologiche del carbone, si osserva che il coke formato da metilcicloesano è principalmente di tipo amorfo, poiché prevalgono nettamente le bande D2, D3 e D4 sulle bande G e D1. Nello spettro relativo alla prova con dodecano sono invece molto più evidenti le bande G e D1, a dimostrazione del fatto che il carbone ha caratteristiche più cristalline simili alla grafite. Si è eseguita una valutazione quantitativa per stimare il grado di ordine del carbone nei diversi campioni, rapportando le intensità delle bande G+D1, rispetto alle bande D2+D3+D4. Osservando i risultati riportati in tabella 4.1.2.2, emerge che il coke da metilcicloesano è nettamente più amorfo rispetto a quello da dodecano, poiché nel primo caso il rapporto ordinato/disordinato è molto inferiore a 1, mentre per il dodecano è prossimo a 1

| Feed | Metilcicloesano | Dodecano |
|-------------------------|------------------------|-----------------|
| I (G+D1) = O | 84889 | 2549600 |
| I (D2+D3+D4) = D | 216404 | 2737163 |
| O/D | 0.39 | 0.93 |

Tabella 4.1.2.2: Rapporto delle intensità (counts) dei picchi Raman per il carbone

ordinato e disordinato relativo alle prove catalitiche con metilcicloesano e dodecano per il Cat-1 (1%Pt, 1%Sn)

Alla luce di questi risultati è possibile affermare che il metilcicloesano e il dodecano sono responsabili di un diverso meccanismo di disattivazione, che è dovuto sostanzialmente alla formazione di un diverso tipo di carbone. Nel caso del metilcicloesano, la deidrogenazione è selettiva a toluene (vedi Fig. 4.1.2.5) e quindi in mancanza di precursori olefinici il coke che si forma è di tipo disordinato. Al contrario per il dodecano, la deidrogenazione e le reazioni secondarie portano ad una serie di olefine precursori del coke grafítico, e di aromatici alchil-sostituiti in grado di sviluppare per alchilazioni e condensazioni successive sia coke amorfo che ordinato.

Lo studio del coke tramite spettroscopia Raman è poi proseguito confrontando gli spettri (range spettrale 1000-1800 cm^{-1} , laser a diodo 781 nm) dei catalizzatori esausti Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) a seguito della prova catalitica con dodecano (Fig. 4.1.2.7). Lo scopo è quello di valutare come cambiano le specie di carbone al variare dell'acidità del supporto, a parità di fase attiva e di reagente alimentato. Osservando la figura 4.1.2.12, si nota che il contributo della banda D3 estesa da 1400 a 1500 cm^{-1} è più evidente rispetto a quanto osservato per il Cat-1 nella medesima prova catalitica con dodecano. Sebbene il coke ordinato sia presente nello stesso modo per i due campioni, la minore acidità comporta un aumento del carbone amorfo, poiché si riducono le reazioni di cracking e di polimerizzazione responsabili della formazione del coke a partire da precursori olefinici. A confermare questo, è riportata la stima quantitativa del rapporto carbone ordinato/carbone disordinato, espresso come rapporto tra le intensità dei picchi Raman (Tab. 4.1.2.3). Questa differenza è significativa poiché dimostra l'effetto dell'acidità nella disattivazione da coke, e rappresenta una prova indiretta del meccanismo di reazione.

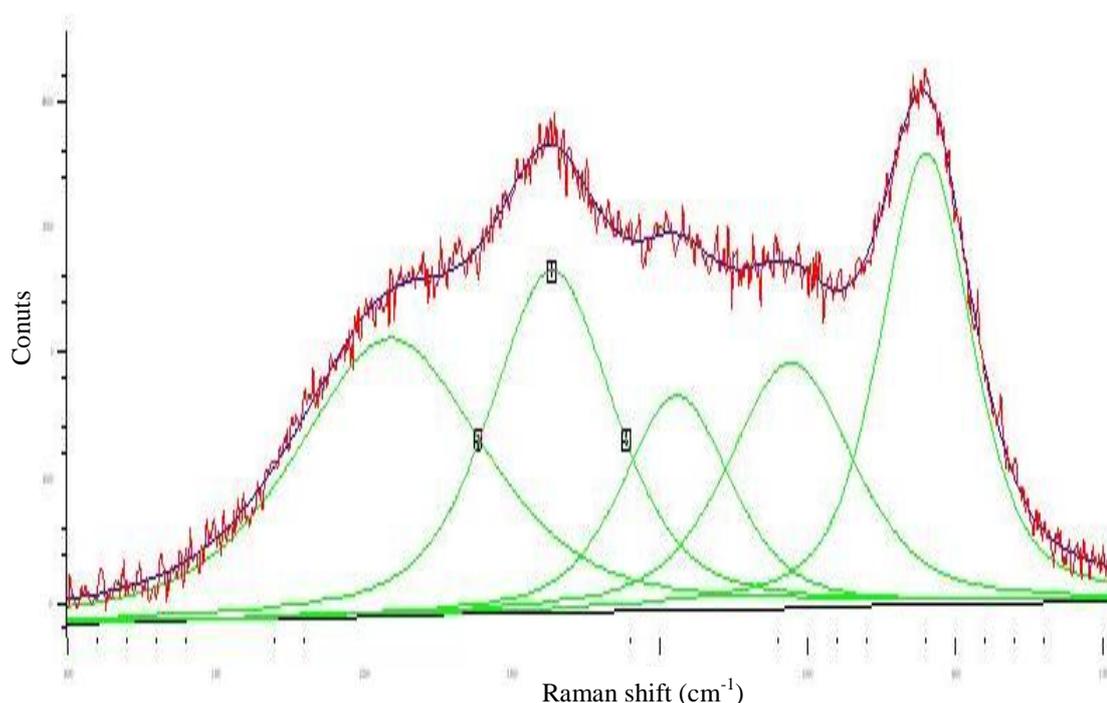


Figura 4.1.2.12: Spettro Raman registrato tra 1000-1800 cm^{-1} con laser a diodo (781 nm) per il campione Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) scaricato dopo la prova catalitica con dodecano

| Catalizzatore | Cat-1 | Cat-2 |
|-------------------|---------|--------|
| $I(G+D1) = O$ | 2549600 | 726876 |
| $I(D2+D3+D4) = D$ | 2737163 | 921271 |
| O/D | 0.93 | 0.79 |

Tabella 4.1.2.3: Rapporto delle intensità (counts) dei picchi Raman per il carbone ordinato e disordinato relativo alle prove catalitiche con dodecano per i catalizzatori Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K)

Un'altra tecnica ampiamente diffusa per la caratterizzazione del coke è l'ossidazione in programmata di temperatura, O_2 -TPO, che consiste in un trattamento termico in 5% O_2/He il cui scopo è quello di bruciare il coke depositato sui catalizzatori scaricati.

Questa analisi non solo serve per valutare la rigenerabilità del catalizzatore, ma è funzionale per determinare le diverse temperature di combustione del carbone. La facilità con cui un carbone brucia è indice del suo grado di ordine, per questo ad ogni temperatura è associato un carbone diverso. In generale, tanto più alta è la temperatura di combustione, tanto più il carbone ha una struttura ordinata, di tipo grafítico o “diamond-like”, che lo rende più difficile da bruciare. Il coke amorfo, che generalmente si trova depositato sul sito metallico, brucia a temperature relativamente basse, comprese tra 380-400 °C. Il carbone grafítico, invece, oltre ad avere una struttura ordinata e quindi più stabile si deposita tipicamente sul supporto acido, con il quale stabilisce un'interazione molto forte: per questo la sua temperatura di combustione è molto alta, in genere oltre i 500 °C [22, 23]. A temperature intermedie tra 400-500 °C brucia il coke parzialmente grafítico, che si trova su siti acidi strettamente in contatto con altrettanti siti metallici.

In figura 4.1.2.13 sono riportati i profili di ossidazione fino a 800 °C dei catalizzatori esausti Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) a seguito della prova catalitica eseguita alimentando dodecano. Prima dell'ossidazione, il campione è stato sottoposto ad un pretrattamento in flusso di azoto da temperatura ambiente fino a 485 °C con un incremento di 10 °C/min, mantenendo poi il campione a 485°C per un'ora. Questo tipo di pretrattamento serve per far desorbire le molecole organiche rimaste sulla superficie del catalizzatore, in modo da poter determinare la temperatura di combustione del coke presente nello stadio successivo di ossidazione.

Per entrambi i campioni si osservano due picchi relativi alla produzione di CO₂ (picchi di combustione) a temperature diverse: nel caso del Cat-1 i massimi sono a 470 °C e a 550 °C, mentre per il Cat-2 sono a 440 °C e a 500 °C. Come atteso, il coke prodotto da dodecano per il Cat-2 brucia a una temperatura inferiore rispetto al coke formato sul Cat-1, poiché la minore acidità fa aumentare il contributo della parte amorfa, più facile da bruciare. Questo risultato conferma quanto osservato al Raman, e permette di affermare che l'acidità del supporto ha un effetto significativo sulla reattività e sulla disattivazione del catalizzatore.

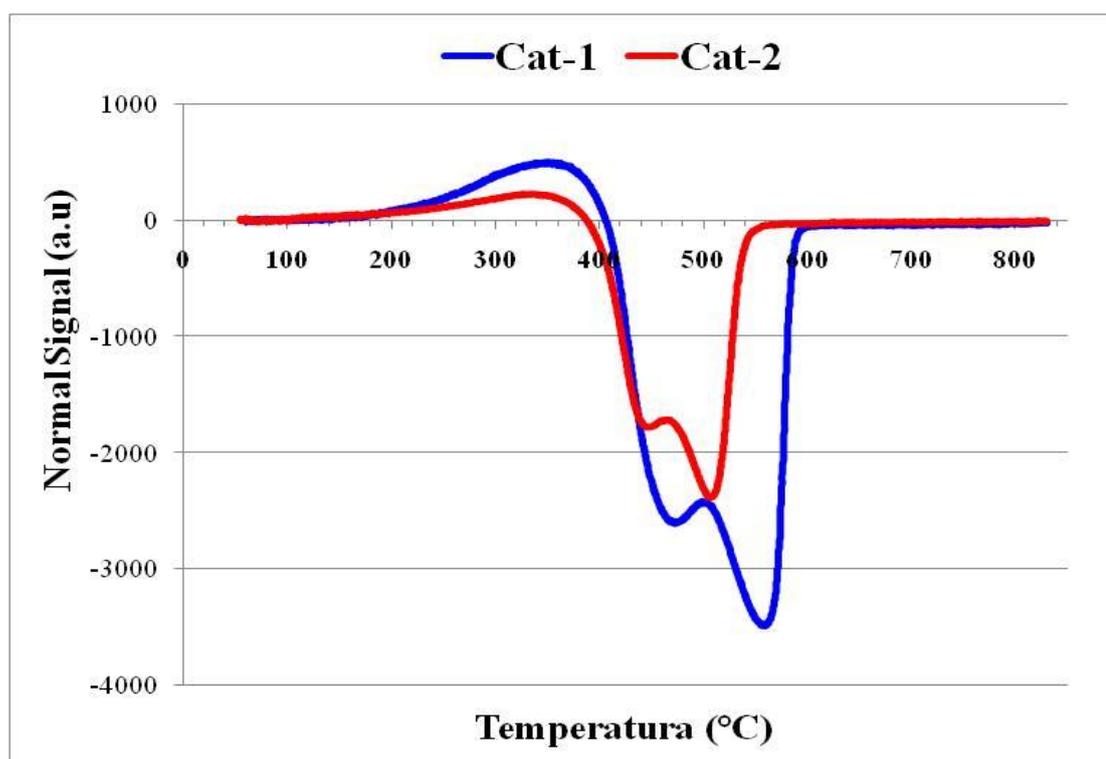


Figura 4.1.2.13: Profili di ossidazione dei catalizzatori esausti Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn), 0.5%K) ottenuti tramite O₂-TPO fino a 800 °C, in seguito alla prova catalitica con dodecano

La medesima analisi O₂-TPO a 800 °C è stata eseguita anche per il catalizzatore esausto Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) a seguito della prova con metilcicloesano. Osservando il profilo di ossidazione riportato in figura 4.1.2.14, si nota chiaramente la presenza di un unico picco relativo alla produzione di CO₂ con massimo alla temperatura di 400 °C. In questo caso il coke ha una temperatura di combustione notevolmente inferiore rispetto a quanto registrato per i campioni scaricati dopo la prova con dodecano (Fig 4.1.2.13, due picchi rispettivamente a 470 e 550 °C). Questo risultato conferma chiaramente quanto osservato tramite gli spettri Raman: la temperatura di combustione determinata dall'analisi O₂-TPO permette di affermare che il carbone formato dalla deidrogenazione del metilcicloesano ha una struttura sostanzialmente amorfa, rendendo la sua combustione più facile rispetto a quella del coke grafítico che invece si forma quando si esegue la reazione con dodecano.

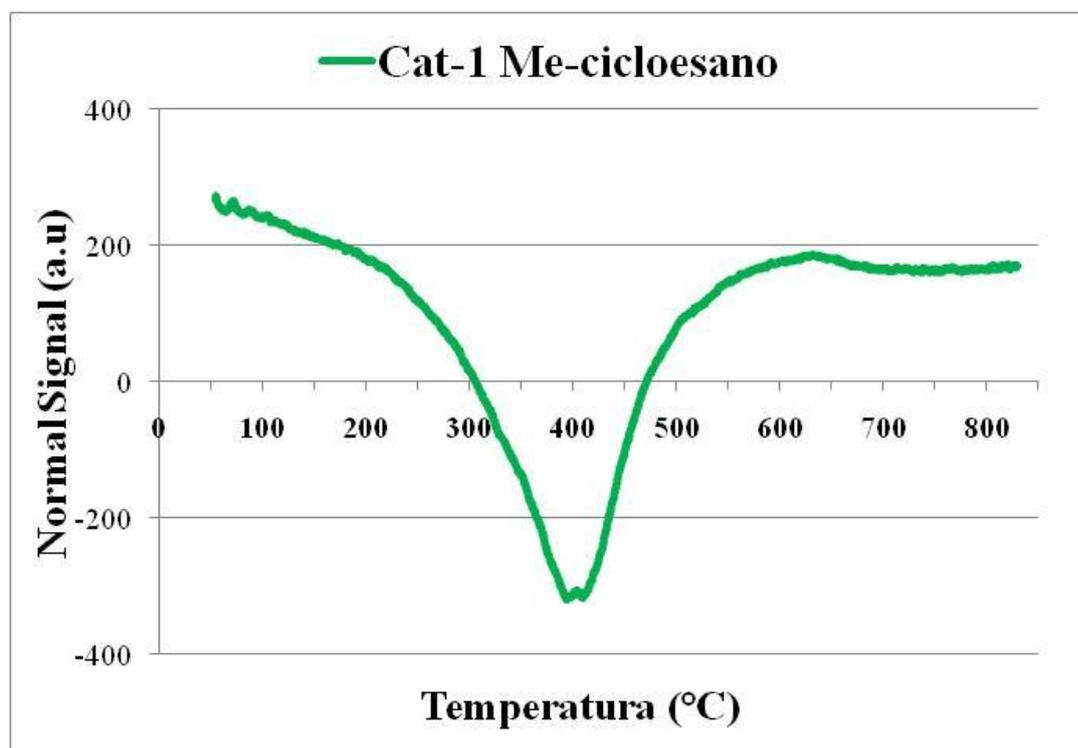


Figura 4.1.2.14: Profilo di ossidazione del catalizzatore esausto Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) ottenuto tramite O₂-TPO fino a 800 °C, in seguito alla prova catalitica con metilcicloesano.

4.1.3 Prove catalitiche e studio del coke per miscele complesse

Dopo aver studiato il comportamento delle molecole modello in termini di produttività in H₂ e l'effetto sulla disattivazione da coke, si è esteso questo studio alle miscele complesse, ovvero surrogato e ULSK. Il dodecano e il metilcicloesano rappresentano complessivamente quasi l'80% della composizione della miscela surrogato e su queste molecole, alimentate singolarmente, è stato possibile determinare sia il meccanismo di reazione che porta alla formazione di idrogeno sia quello che porta alla formazione dei diversi tipi di carbone. A questo punto risulta indispensabile valutare la reattività di queste molecole alimentandole contemporaneamente, per evidenziare tutte le possibili reazioni che avvengono tra i vari prodotti ed intermedi di ogni reagente. Naturalmente il primo passo è quello di indagare nello specifico i prodotti di reazione e caratterizzare i depositi carboniosi formati quando si alimenta il surrogato, poiché la sua composizione è rappresentativa dei componenti di un cherosene avio reale (65% dodecano, 14% metilcicloesano, 10% tert-butilbenzene, 6% decalina e 5% tetralina). La caratterizzazione del coke è stata eseguita sul campione Cat-1 scaricato a seguito della prova con surrogato eseguita nel lavoro precedente (parag. 2.8.3) mediante spettroscopia Raman. Lo spettro Raman è stato registrato nel range spettrale tra 1000-1800 cm⁻¹ con laser a diodo 781 nm, obiettivo 20x, 100% di potenza.

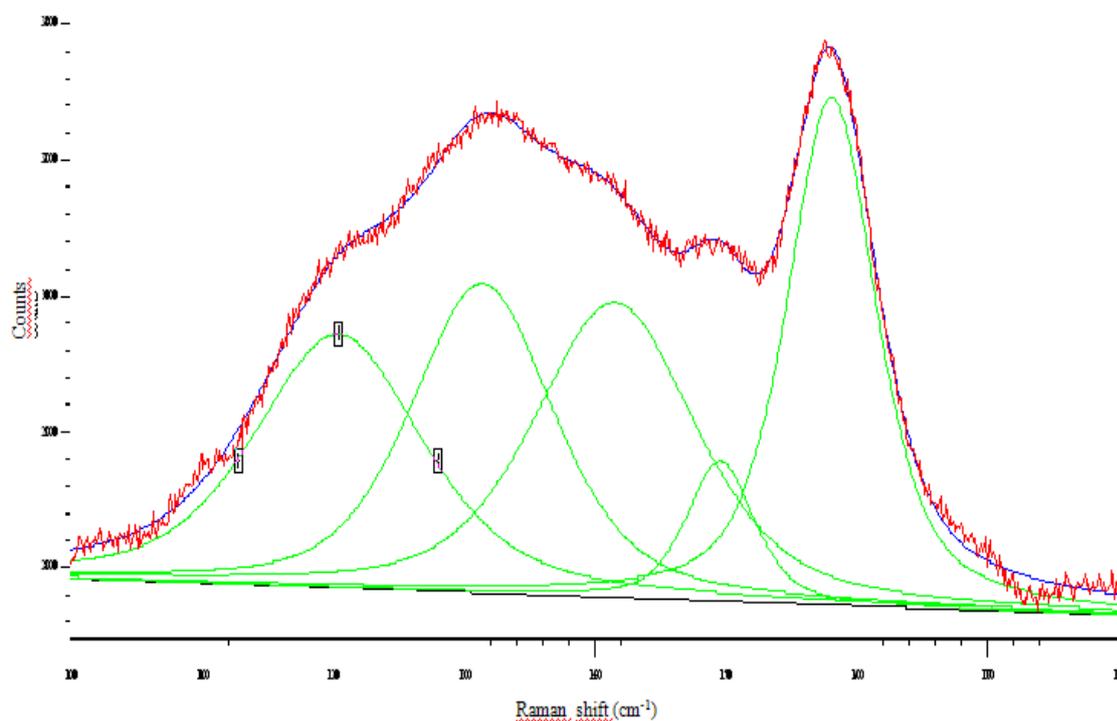


Figura 4.1.3.1: Spettro Raman registrato tra $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ con laser a diodo (781 nm) per il campione Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) scaricato dopo la prova catalitica con miscela surrogato

Osservando lo spettro Raman riportato in figura 4.1.3.1, si nota che i contributi delle bande G e D1 risultano preminenti rispetto a quelli delle bande D2 (1200 cm^{-1}) e D3 (1500 cm^{-1}). Da questo risultato emerge dunque che il carbone formato dalla miscela surrogato presenta una morfologia ordinata (tipo grafítico), ed è in linea con quanto atteso considerando la composizione della miscela. Se infatti si confrontano questo spettro Raman e quello registrato sul campione Cat-1 scaricato dopo la reazione con il dodecano (Fig. 4.1.2.11), si osserva che a parità di catalizzatore le bande del coke risultano molto simili. Questo risultato permette di confermare non solo che il coke depositato presenta una morfologia principalmente di tipo ordinato ma che il coke prodotto dal surrogato deve le sue caratteristiche ordinate sostanzialmente al meccanismo di reazione che si era osservato alimentando il dodecano. Inoltre analizzando mediante GC-MS i prodotti di reazione si evidenziano numerose classi di molecole derivanti da mono e polialchilazioni di molecole aromatiche; questo porta

inevitabilmente a concludere che quando si alimenta una miscela contenente alcani lineari e ciclici, si producono olefine dalle reazioni di cracking dei lineari e contemporaneamente si ottengono prodotti aromatici dalla deidrogenazione dei ciclici. Le olefine successivamente reagiscono con gli aromatici formando delle catene pseudo polimeriche che poi vengono ulteriormente reticolate a mezzo delle stesse olefine formando una notevole quantità di carbone misto $sp^3 - sp^2$. Una conferma a questa ipotesi di meccanismo è data dalla stima quantitativa del rapporto carbone ordinato/carbone disordinato, espresso come rapporto tra le intensità dei picchi Raman risultate dalla convoluzione. Esso è stimato pari a 0.90, mentre per il medesimo Cat-1 scaricato dopo la prova con dodecano è 0.93 (Tabelle 4.1.2.3 e 4.1.3.1). Questi risultati sono in linea con le caratteristiche morfologiche del coke rilevate dagli spettri Raman, in quanto la stima dei rapporti O/D riportata per i due campioni può considerarsi approssimativamente uguale.

Dopo aver studiato la disattivazione da coke alimentando la miscela surrogato sul Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) si è passati allo studio del comportamento di disattivazione nel caso di reazione con miscele reali, ovvero cherosene avio desolfurato (ULSK). Si sono eseguite le prove catalitiche sui catalizzatori Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) alimentando ULSK, e si sono confrontati gli andamenti con quelli delle prove precedenti (parag. 2.8.3 e 4.1.2). Per definire il tempo di reazione si è considerato che la vita del catalizzatore è al termine quando la produttività in idrogeno scende al di sotto di 1000 NL/(h·Kg_{cat}). Come si può osservare dalla figura 4.1.3.2, le produttività in H₂ che si ottengono utilizzando ULSK sono minori rispetto a quanto ottenuto con la miscela surrogato per entrambi i catalizzatori. Il calo di produttività è da imputare all'effetto combinato di due fattori: il minore contenuto di idrocarburi ciclici e la disattivazione causata dallo zolfo. Sebbene lo zolfo sia presente in tracce (S < 3ppm), esso è un potente veleno per il Pt e comporta una riduzione del tempo di vita della fase attiva. Inoltre, dalle analisi mediante GC-MS è emerso che nel cherosene desolfurato è presente un significativo contenuto di composti aromatici. Questi composti oltre a non contribuire alla produzione di idrogeno, sono possibili precursori del coke, pertanto la loro presenza ha un impatto negativo sia sulla produttività

generale sia sulla disattivazione. Nonostante la produttività in H_2 sia minore con il cherosene desolfurato, si può notare che le prove eseguite con i Cat-1 e Cat-2 mostrano degli andamenti molto simili a quelli ottenuti alimentando la miscela surrogato. Questo dato è significativo poiché dimostra che l'effetto del K nella reattività si mantiene tale anche alimentando miscele complesse. Osservando la figura 4.1.3.2 è evidente che il Cat-2 ha una disattivazione più lenta e la produttività in H_2 ottenuta si mantiene costante per un tempo maggiore.

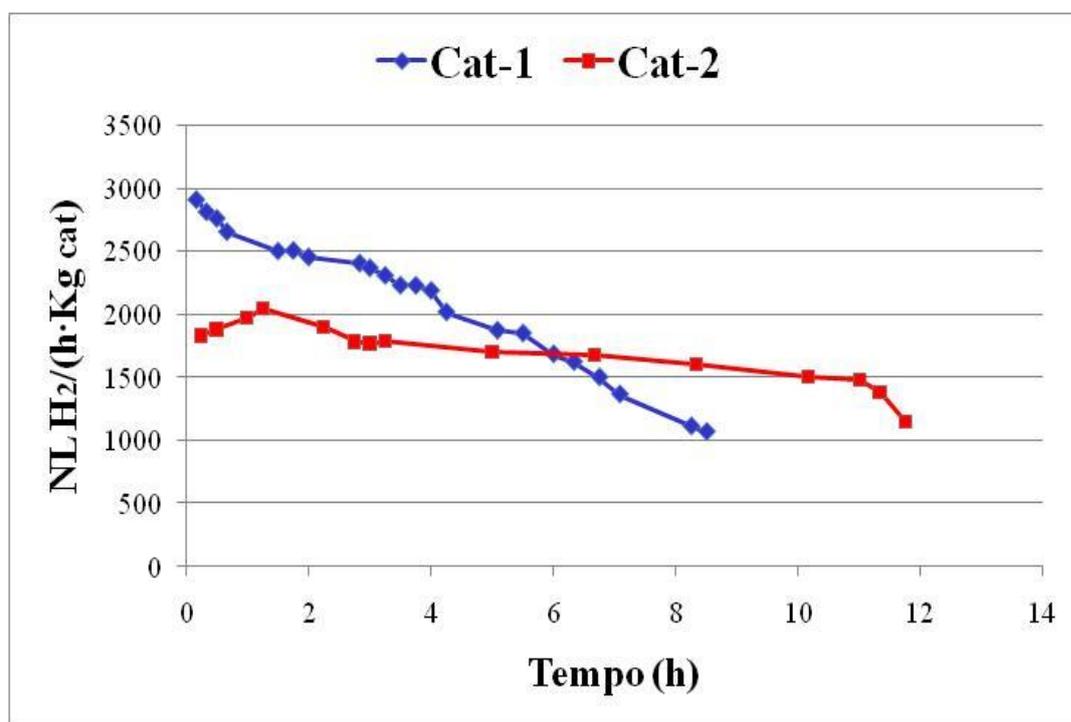


Figura 4.1.3.2: Produttività in H_2 per le prove effettuate con Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) alimentando cherosene desolfurato (ULSK)

Dopo aver studiato la reattività, si è eseguito lo studio del coke per i catalizzatori scaricati, in modo da trarre un confronto con quanto descritto nel paragrafo precedente. Poiché la formazione del carbone è strettamente legata al tipo di reagente alimentato, l'utilizzo di una miscela complessa può portare a risultati significativamente diversi. Per questo sono stati registrati gli spettri Raman per i campioni Cat-1 e Cat-2 esausti dopo la prova catalitica con cherosene desolfurato, al

fine di valutare le possibili differenze nel coke depositato. Gli spettri sono stati registrati operando nelle stesse condizioni utilizzate per gli spettri dei campioni riportati nel paragrafo precedente, ovvero nel range spettrale tra $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ con laser a diodo (781 nm). Osservando le figure 4.1.3.3 e 4.1.3.4, si nota chiaramente che il contributo della banda D3 estesa da $1400\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$ è più evidente per il Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) rispetto al Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) nella medesima prova catalitica con ULSK. Anche in questo caso si conferma quanto osservato nelle prove effettuate con molecole modello, ovvero che la riduzione dell'acidità del catalizzatore comporta un aumento del carbone amorfo. Nonostante i due catalizzatori in analisi abbiano avuto un tempo di esercizio diverso (Cat-1: 9 ore, Cat-2: 12 ore), quello che emerge in modo significativo è la riproducibilità nel meccanismo di reazione anche per miscele complesse.

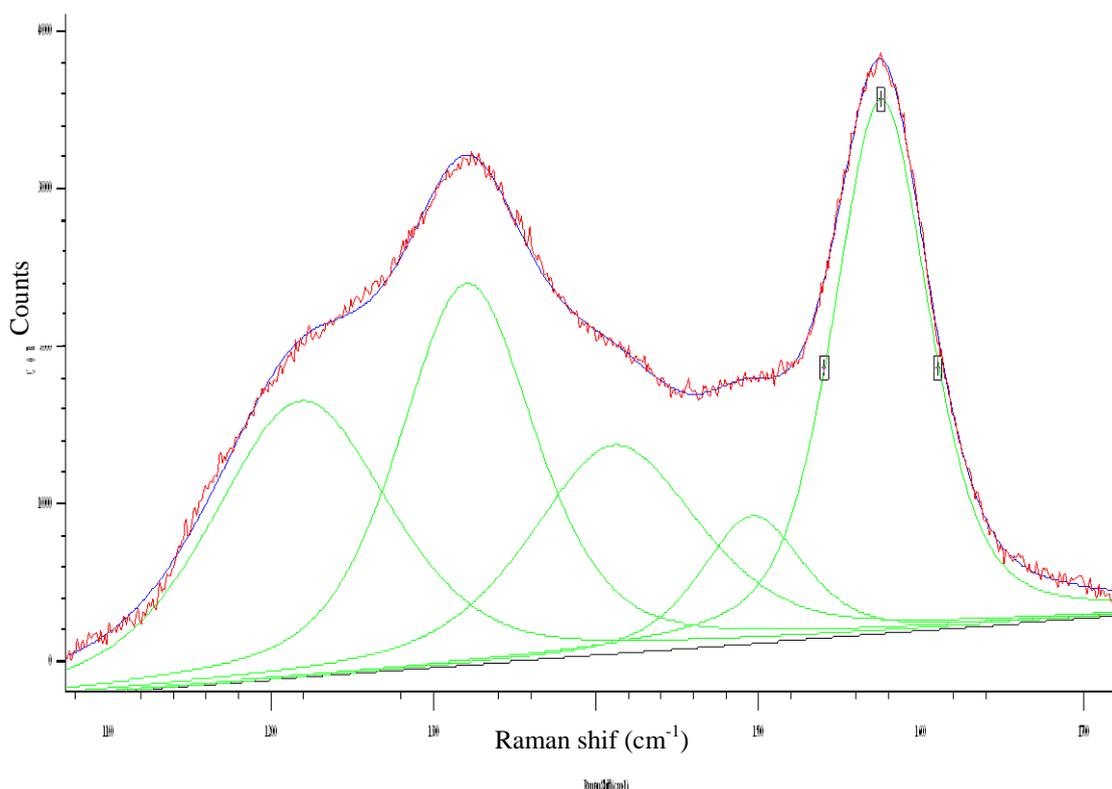


Figura 4.1.3.3: Spettro Raman registrato tra $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ con laser a diodo (781 nm) per il campione Cat-1 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) scaricato dopo la prova catalitica con ULSK

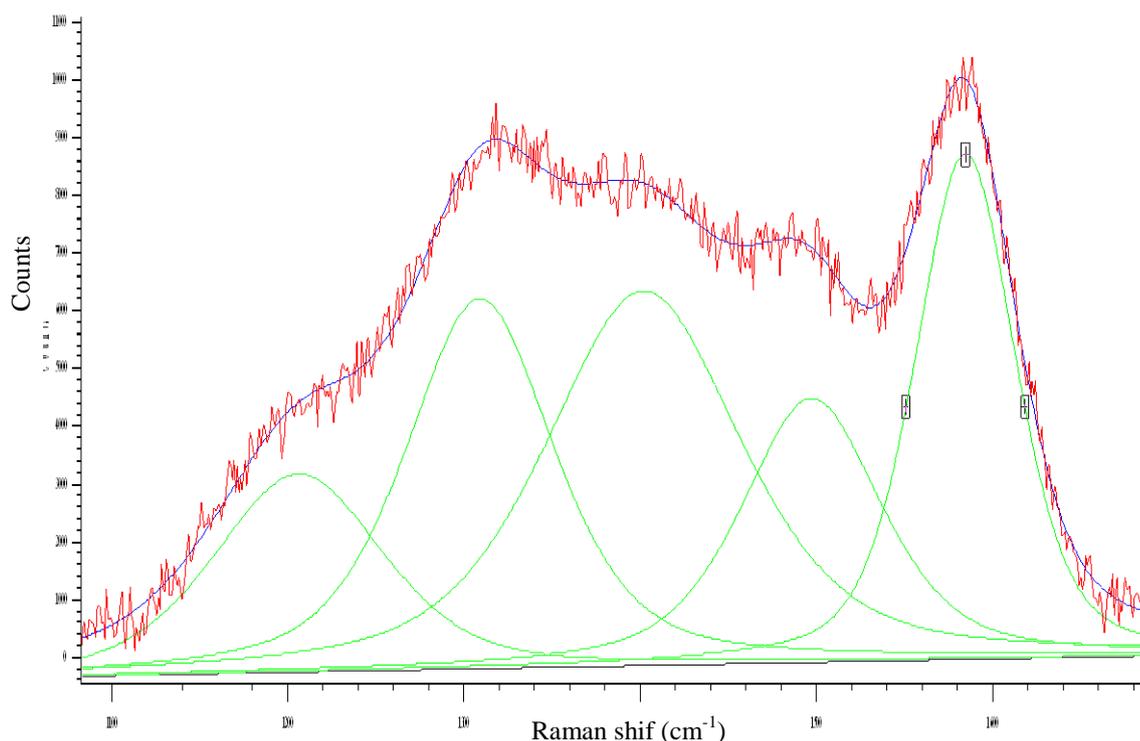


Figura 4.1.3.4: Spettro Raman registrato tra 1000-1800 cm^{-1} con laser a diodo (781 nm) per il campione Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) scaricato dopo la prova catalitica con ULSK

L'effetto dell'acidità nella formazione del coke è confermato anche dalle stime quantitative relative al rapporto carbone ordinato/carbone disordinato, espresso come rapporto tra le intensità dei picchi Raman (Tab. 4.1.3.1). I valori mostrano come la differenza tra i diversi gradi di ordine del carbone sia ancor più marcata nel caso di miscele complesse come il cherosene: infatti, mentre per il Cat-1 senza K l'ordine è stimato 0.73, nel Cat-2 contenente K si raggiunge un valore pari 1.07.

| Catalizzatore | Cat-1 | Cat-2 |
|-------------------|-------------|-------------|
| $I(G+D1) = O$ | 6464670 | 1634176 |
| $I(D2+D3+D4) = D$ | 6060969 | 2250371 |
| O/D | 1.07 | 0.73 |

Tabella 4.1.3.1: Rapporto delle intensità (counts) dei picchi Raman per il carbone

ordinato e disordinato relativo alle prove catalitiche con ULSK per i catalizzatori Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K)

Per valutare analiticamente il contenuto di carbone presente sui catalizzatori scaricati Cat-1 e Cat-2 è stata eseguita l'analisi elementare CHN, utilizzando lo strumento Elementar Vario EL III Analyzer. Questo dato prescinde dalle diverse tipologie di coke e indica il contenuto totale di C sia come coke sia come molecole organiche adsorbite. Osservando i valori riportati in tabella 4.1.3.2, complessivamente il contenuto di C è risultato maggiore per il Cat-1, ad indicare come il contenuto di carbone depositato non sia proporzionale alle ore di esercizio del catalizzatore. Da notare, il Cat-2 ha lavorato 9 ore ripartite in 2 giorni separati, mentre il Cat-1 ha lavorato 12 ore in continuo: questa differenza può essere responsabile del diverso deposito di coke, che risulta più marcato nel caso di lavoro discontinuo, poiché le fasi di raffreddamento e riscaldamento in assenza di alimentazione possono provocare la cokizzazione delle molecole organiche adsorbite sulla superficie.

| Catalizzatore | Cat-1 | Cat-2 |
|---------------|-------|-------|
| % C | 10.3 | 2.8 |
| % H | 0.85 | 0.72 |

Tabella 4.1.3.2: Analisi elementare del contenuto di C e H per i catalizzatori esausti Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) a seguito delle prove catalitiche con ULSK

Per valutare ulteriormente il contenuto di carbone amorfo e/o ordinato si sono eseguite le analisi O₂-TPO sui medesimi campioni. Dai profili di ossidazione riportati in figura 4.1.3.5 si osserva che nei due catalizzatori disattivati il carbone brucia a temperature diverse, in particolare per il Cat-1 si hanno una spalla a 430 °C e un picco significativo a 580 °C, mentre per il Cat-2 si osservano una spalla a 460 °C e un picco intenso a 540 °C. Da questi risultati si evince che il coke presente sul Cat-2 viene

bruciato più facilmente poiché la minore temperatura di combustione rilevata è decisamente inferiore rispetto a quella osservata per il Cat-1, a parità di condizioni di reazione. Inoltre, se si considera che l'area dei picchi è proporzionale all'evoluzione di CO e CO₂ (e quindi al coke che brucia), emerge chiaramente che il coke prodotto sul Cat-1 è significativamente maggiore rispetto a quello prodotto sul Cat-2. Questo dato è significativo poiché conferma quanto messo in luce negli spettri Raman, ovvero che il carbone presente sul Cat-2 è spiccatamente più amorfo rispetto a quello presente sul Cat-1, grazie alla presenza del K che ne riduce l'acidità.

Questo fatto consente di affermare ancora una volta che la presenza del K riduce le reazioni di cracking e porta alla formazione di coke con caratteristiche principalmente amorse, non solo nel caso di molecole singole ma anche quando vengono alimentate miscele complesse.

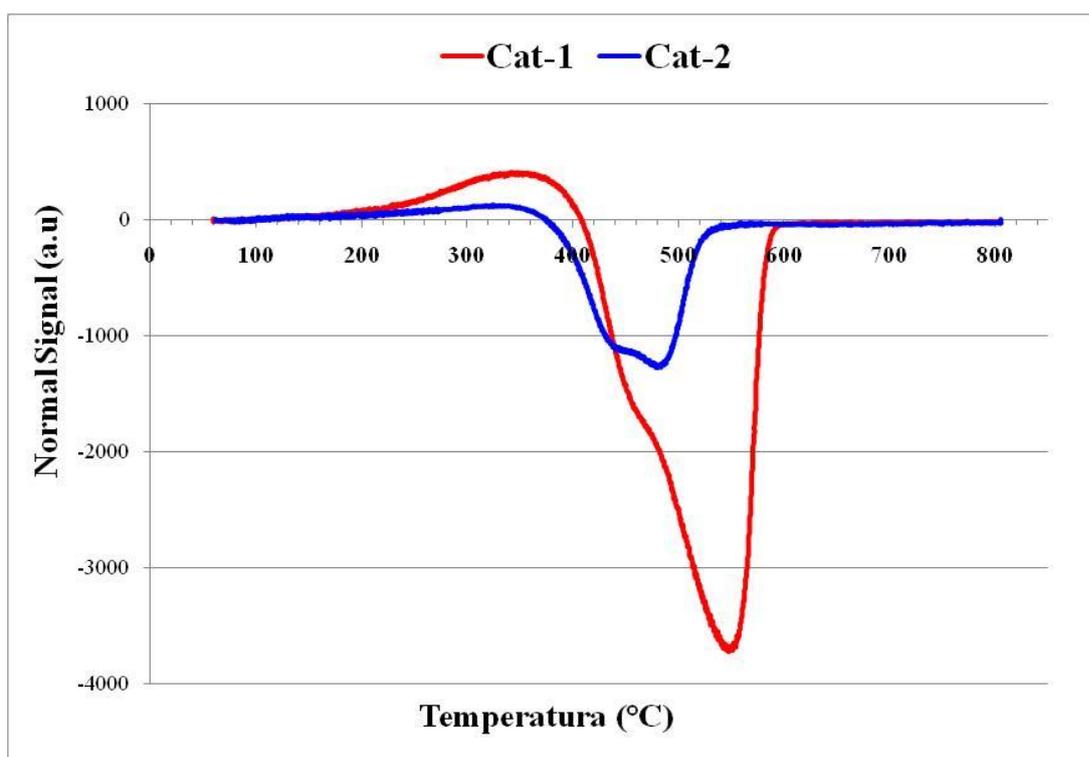


Figura 4.1.3.5: Profili di ossidazione dei catalizzatori esausti Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn) ottenuti tramite O₂-TPO fino a 800 °C, in seguito alla prova catalitica con ULSK

4.1.4 Studio della distribuzione macroscopica del coke

Dopo aver studiato come varia la formazione del coke in funzione della reattività e del tipo di catalizzatore, si è indagato come si localizza il carbone sulla superficie. Per valutare l'accrescimento del coke, si sono eseguite delle mappe Raman su porzioni di campione di $100\ \mu\text{m}^2$, e si sono registrati gli spettri per punti ad intervalli di $10\ \mu\text{m}$. In questo modo si è eseguita un'indagine più accurata sui catalizzatori disattivati, e si è potuto valutare se la distribuzione del coke è omogenea o eterogenea, sia in termini di intensità sia in termini di variazioni strutturali. Gli spettri sono stati registrati su tutti i campioni studiati nei paragrafi 4.1.2 e 4.1.3, ovvero Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K) esausti a seguito delle seguenti prove catalitiche con metilcicloesano, dodecano e ULSK. Per completezza è stata eseguita anche la mappa Raman per il campione scaricato Cat-1 a seguito della prova con la miscela surrogato. Le mappe Raman sono state elaborate in funzione dell'intensità complessiva registrata rispetto alla linea di base, in modo da poter localizzare i punti del campione in cui si trova la maggiore quantità di coke. In questo modo secondo una scala cromatica crescente vengono evidenziati con un colore più intenso i punti dell'area mappata in cui risulta maggiore l'intensità espressa in counts, ovvero dove si concentra il coke. Per mettere in luce come variano gli spettri Raman per punto, di seguito sono riportati gli spettri con la relativa collocazione numerata sull'immagine del campione mappato. Come esempi sono riportate la mappa Raman del Cat-1 esausto dopo la prova con dodecano (Fig 4.1.4.1) e la mappa del Cat-1 disattivato dopo la prova con ULSK (Fig.4.1.4.2). Osservando le figure si può notare che la distribuzione del coke è eterogenea in entrambi i campione, poiché sono presenti zone a diverso contenuto di carbone, come mostrato dai colori più o meno intensi della mappa. Queste differenze sono confermate anche dal confronto degli spettri Raman registrati nei diversi punti dello stesso campione: mentre i picchi non subiscono alterazioni significative, si ha un cambiamento in termini di intensità. Questo risultato dimostra che le caratteristiche del coke non variano localmente ma dipendono dalla tipologia del campione (catalizzatore e condizioni di reazione), mentre la quantità dei depositi varia statisticamente in funzione dell'accrescimento sulla superficie.

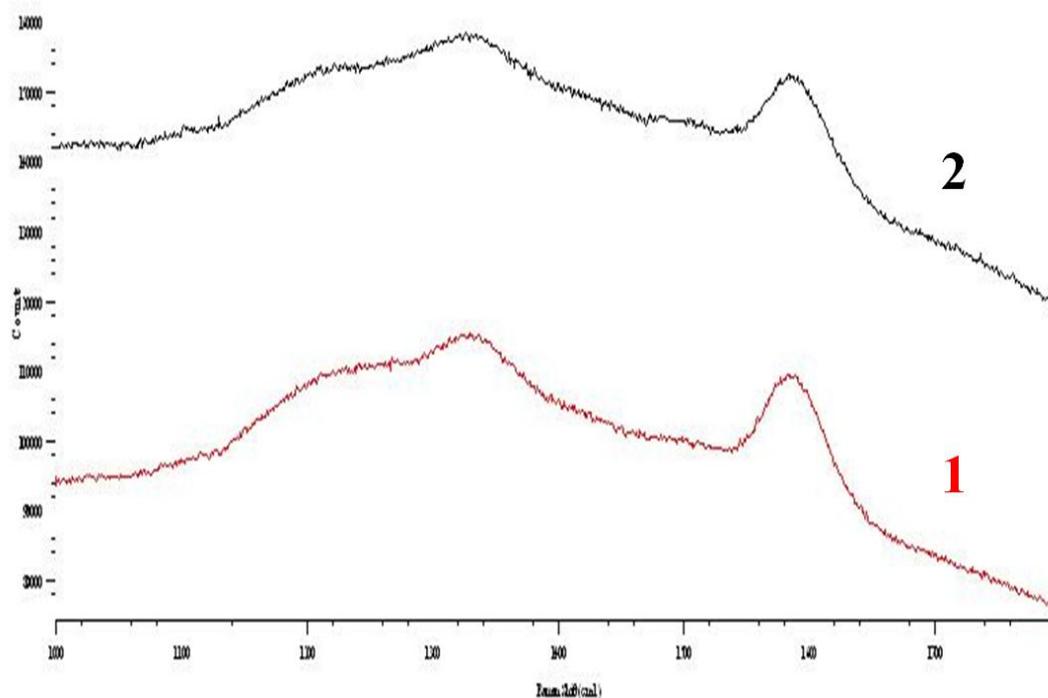
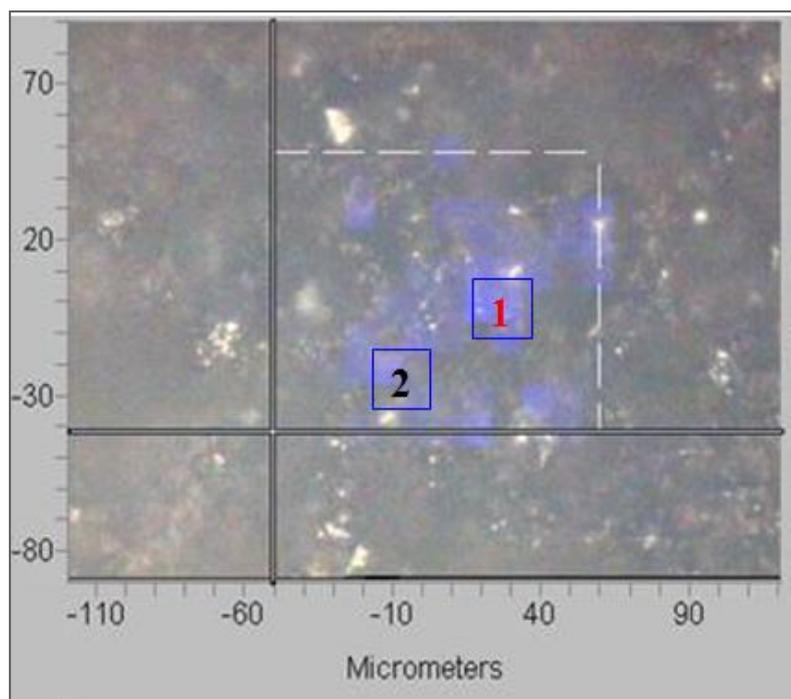


Figura 4.1.4.1: Mappa Raman registrata nel range spettrale tra $1000-1800\text{ cm}^{-1}$, obiettivo 20x, 100% potenza, laser a diodo (781 nm). Campione Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) scaricato a seguito della prova catalitica con dodecano. (1) spettro registrato sul punto 1, (2) spettro registrato sul punto 2.

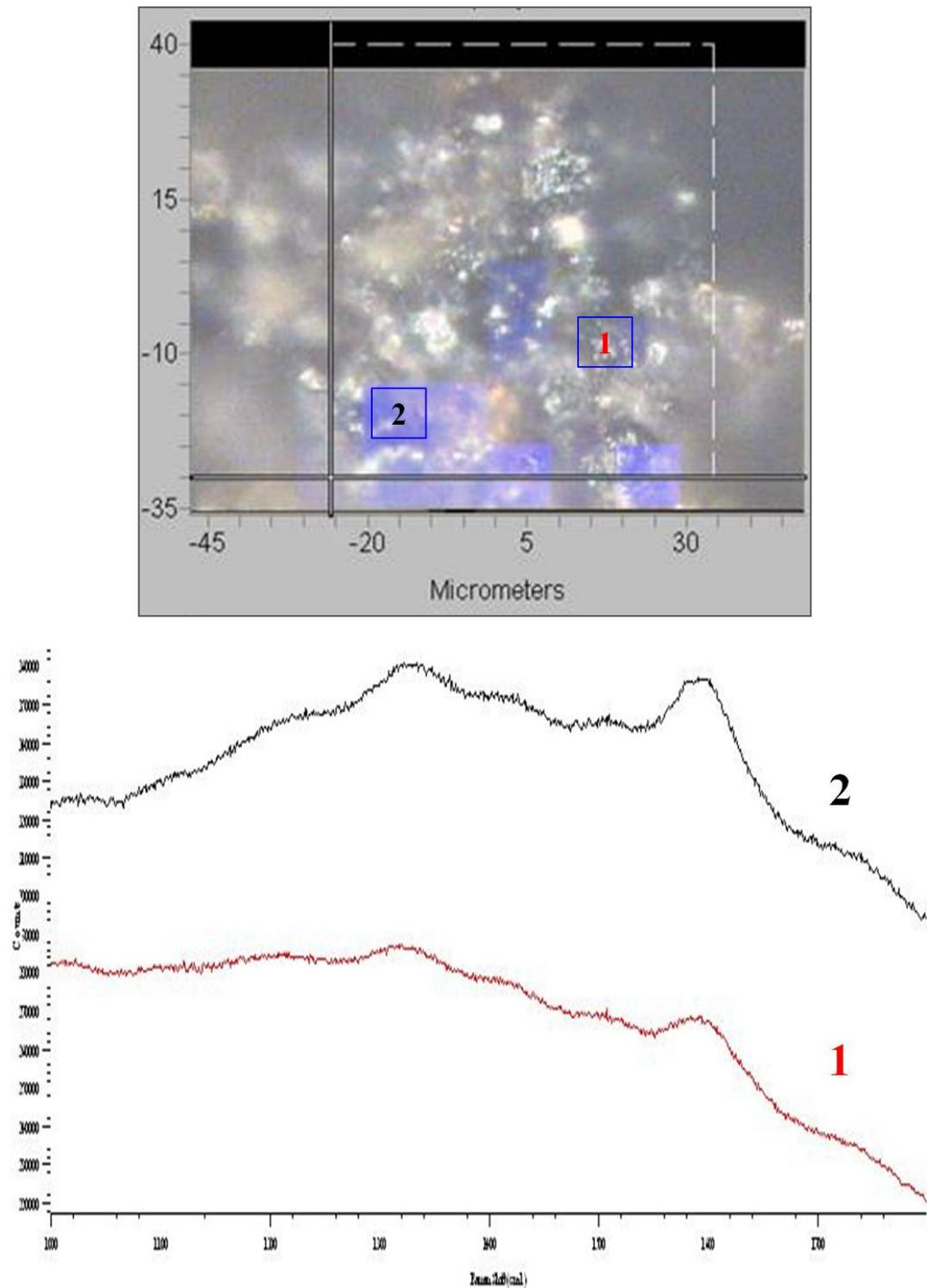


Figura 4.1.4.2: Mappa Raman registrata nel range spettrale tra 1000-1800 cm^{-1} , obiettivo 20x, 100% potenza, laser a diodo (781 nm). Campione Cat-1 (1%Pt, 1%Sn)

scaricato a seguito della prova catalitica con ULSK. (1) spettro registrato sul punto 1, (2) spettro registrato sul punto 2.

Lo studio fino ad ora esposto risulta essere significativo nella comprensione della reazione di deidrogenazione in questo particolare tipo di applicazione, del tutto nuovo in letteratura. Dalle analisi di disattivazione e dallo studio del coke è stato possibile capire quali sono le reazioni in gioco e che cosa porta alla repentina disattivazione dei campioni. Inoltre, variando la qualità dei reagenti utilizzati, è stato possibile correlare alla reattività anche le complesse interazioni a cui partecipano le differenti molecole. Queste infatti concorrono a dare diverse tipologie di reazioni, con velocità differenti e con affinità differenti nei confronti del catalizzatore. Questo rende possibile un miglioramento nella conduzione della reazione, scegliendo opportunamente la frazione idrocarburica da alimentare: queste permette di massimizzare la produttività in idrogeno e diminuire al contempo la disattivazione, in vista della migliore “costruzione” del catalizzatore da utilizzare nel processo. Inoltre l’ampia quantità di dati raccolti su un gran numero di campioni analizzati con differenti tecniche permette di indicare una possibile via di rigenerazione per evitare il sintering della fase attiva preservandone le qualità originali.

4.2 Catalizzatori tioresistenti a base di Pd/Pt

Oltre alla disattivazione da coke, un problema ancor più importante che si incontra nella deidrogenazione catalitica di cherosene avio è l'avvelenamento da zolfo. I catalizzatori a base di Pt supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sono conosciuti per la loro attività nelle reazioni di idrogenazione/deidrogenazione, ma il problema principale associato al loro uso è l'elevatissima sensibilità per i composti a base di zolfo, che rappresenta un potente veleno per il Pt in grado di provocarne la disattivazione anche se presente in tracce (ppm) [24]. Una trattazione più approfondita sull'effetto di molecole solforate nei confronti del Pt verrà presentata nel capitolo 4.4. Sebbene i processi di idrodesolforazione nei combustibili abbiamo permesso di raggiungere un contenuto minimo di zolfo pari a 50 ppm, il problema dell'avvelenamento non è ancora stato risolto [25], per questo è necessario che la ricerca proponga nuovi catalizzatori tioresistenti. Finora questo problema è stato affrontato per i sistemi catalitici a base di Pt utilizzati nelle reazioni di idrogenazione di composti aromatici [25, 26, 27]. Il meccanismo di avvelenamento da zolfo è caratterizzato dal forte chemisorbimento delle molecole contenenti zolfo sul sito metallico, seguito dalla sua idrogenolisi che porta alla formazione di un solfuro metallico stabile sulla superficie che rende il metallo completamente inattivo (Fig 4.2.1).



Figura 4.2.1: Meccanismo di avvelenamento da zolfo del sito metallico M_1

Questo equilibrio può essere spostato a sinistra aumentando la pressione parziale di H_2 , oppure modificando le caratteristiche chimico-fisiche degli atomi metallici; questo può avvenire in vari modi:

- Formazione di una lega metallica
- Cambiamento delle dimensioni delle particelle metalliche
- Cambiamento dell'acidità del supporto

E' noto in letteratura che il modo migliore per aumentare la resistenza allo zolfo dei metalli nobili attivi è modificarne le proprietà elettroniche. Poiché gli atomi di zolfo si comportano da elettrone-accettori [28, 29], tanto più il metallo nobile viene reso elettrone-deficiente, tanto più aumenta la sua tioreistenza. Per aumentare la deficienza elettronica il primo modo è aumentare l'acidità del supporto: l'utilizzo di supporti acidi come le zeoliti, piuttosto che supporti meno acidi come SiO_2 e Al_2O_3 , crea delle interazioni tra il metallo ridotto e i siti acidi di Brønsted, in grado di formare delle specie metalliche elettrone-deficienti $\text{Pt}^{\delta+}$ che permettono di abbassare la forza del legame Me-S. La teoria dell'elettrone-deficienza permette di spiegare come si altera la forza del legame metallo-adsorbato, ed è in linea con i risultati catalitici osservati nelle reazioni di idrogenazione degli aromatici [25, 30]. L'acidità del supporto è considerata un parametro chiave nelle reazioni di idrogenazioni, e deve essere opportunamente modulata per trovare il giusto compromesso tra reattività e reazioni indesiderate di cracking [31]. Sebbene infatti il forte contatto tra sito e acido e metallo conferisca al Pt le peculiari proprietà di tioreistenza, l'elevata acidità del supporto ha l'inconveniente di favorire reazioni indesiderate (cracking, isomerizzazione, ring-opening). Pertanto sono stati studiati sistemi metallici anche su supporti basici (ossidi misti Mg/Al) nella cui struttura non sono presenti siti acidi di Brønsted [32]: questi lavori hanno messo in luce che la resistenza allo zolfo per reazioni di idrogenazioni non dipende unicamente dall'acidità, ma è strettamente legata al ruolo dei metalli.

Un altro approccio per migliorare la resistenza allo zolfo è, infatti, quello di creare una lega tra il metallo attivo e un altro metallo. Per questo sono stati sviluppati dei sistemi bimetallici Pd/Pt, il cui comportamento nelle reazioni di idrogenazione permette di aumentare le selettività e l'attività catalitica, e soprattutto di migliorare la resistenza allo zolfo. La scelta del Pd è dovuta alla minore affinità che questo metallo ha nei confronti dello zolfo: i dati termodinamici riportati nella tabella 4.2.1 mostrano che l'affinità del metallo per lo zolfo cala nel seguente ordine: $\text{Ni-S} > \text{Pt-S} > \text{Pd-S}$, indicando quindi che il Pd è più tioreistente del Pt. Nonostante il solo Pd abbia una attività idrogenante minore rispetto al Pt, quando questi due metalli vengono uniti a formare un sistema misto, si osserva un notevole miglioramento dell'attività catalitica [33].

| Composti | PM (uma) | T fusione (°C) | $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol) |
|-------------------|----------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Pd | 106.42 | 1555 | 0 | 0 |
| Pt | 195.08 | 1769 | 0 | 0 |
| Pd ₄ S | 457.75 | ~ 761 | -69.04 | -68.24 |
| PdS | 138.49 | ~ 1000 | -70.71 | -66.72 |
| PtS | 227.15 | ~ 1330 | -83.09 | -77.54 |

Tabella 4.2.1: Dati termodinamici di Pd e Pt e dei relativi solfuri [27]

Osservando il meccanismo di disattivazione (Fig. 4.2.1), l'equilibrio della reazione può essere espresso come segue:

$$K_p = \frac{a(M_1S) \cdot P(H_2)}{a(M_1) \cdot P(H_2S)} = f(T)$$

Se il metallo M1 forma una lega con il metallo M2 e la loro affinità verso lo zolfo è $M1-S > M2-S$, assumendo che $M1=Pt$ e $M2=Pd$, lo zolfo avrà bisogno di un'energia maggiore per reagire con M1 all'interno della lega (M1+M2), rispetto a quella necessaria per la reazione con M1 monometallico, per questo si spiega l'aumento della tieoresistenza nei sistemi bimetallici Pd/Pt. La resistenza allo zolfo di questi sistemi può essere ulteriormente incrementata per via termodinamica aumentando la temperatura e il rapporto $P(H_2)/P(H_2S)$.

In generale, diverse sono le teorie che spiegano la resistenza allo zolfo che si riscontra nei catalizzatori Pd/Pt supportati, e alcune sono ancora molto controverse. Che la coesistenza di Pt e Pd aumenti fortemente la resistenza allo zolfo, è confermato da moltissimi lavori: idrogenazione della tetralina [34, 26], idrogenazione di aromatici [25, 35], idrogenazione del toluene [33], isomerizzazione del n-esano in presenza di tiofene [36]. Lin *et al.* sostengono che l'aggiunta di Pd inibisca l'agglomerazione delle particelle di Pt [29], mentre per Yasuda *et al.* la resistenza allo zolfo è da attribuire più ad un effetto strutturale-elettronico che al miglioramento della dispersione del metallo [37]. Oltre a spiegazioni teoriche, quello che emerge dagli studi in letteratura è la complessità del sistema Pd/Pt e l'insieme di fattori da cui ne

dipende il comportamento. Copper e Donnis hanno mostrato che l'attività catalitica è fortemente influenzata dalle dimensioni dei cluster metallici, ma anche dai metodi di preparazione dei catalizzatori, dal grado di formazione della lega (soluzione solida o cluster) e dalle interazioni tra particelle e supporto [30]. Altri parametri importanti che influenzano notevolmente la tioresistenza sono: il rapporto molare Pd/Pt [34], la temperatura [33], la tipologia di precursori utilizzati (amminici, cloruri, nitrati, etc) [27], i trattamenti termici (essiccamento e di calcinazione) [38] e la segregazione superficiale del Pd [39].

Considerando quello che accade a livello energetico nei sistemi Pd/Pt, lo zolfo si comporta da veleno poiché provoca un aumento dell'energia di attivazione della reazione coinvolta (idrogenazione del toluene [33]). Questa variazione è più marcata per il Pt (E_a da 36 a 160-180 kJ/mol), è moderata per il sistema bimetallico PdPt (E_a da 36-57 a 96 kJ/mol) e relativamente bassa per il solo Pd (E_a da 64 a 76 kJ/mol): la minore variazione osservata per la presenza del Pd permette di dimostrare l'aumento della tioresistenza nei sistemi bimetallici.

Questo è confermato anche dagli studi relativi all'adsorbimento di H_2 e di H_2S sulle superfici di Pt, Pd e Pd/Pt: valutando come variano le energie di adsorbimento e i siti di adsorbimento preferenziali, è infatti possibile spiegare la resistenza allo zolfo osservata per i sistemi bimetallici Pd/Pt [40]. Si è dimostrato che la copresenza di Pd e Pt sulla superficie provoca una diversificazione dei siti di adsorbimento preferenziale di H_2 rispetto a H_2S e S; questo comporta un aumento dell'energia di adsorbimento (E_{ads}) di H_2 e rende l'adsorbimento dissociativo di H_2 più competitivo dell'adsorbimento di H_2S [41]. In particolare, le variazioni di E_{ads} si osservano al variare del rapporto molare Pd/Pt: quando infatti aumenta il contenuto di Pd (2:1, 3:1, 4:1), le E_{ads} di H_2S e di S atomo restano invariate (rispettivamente -25.6 e -115.5 kcal/mol), mentre l' E_{ads} di H_2 aumenta da -16.4 a -18.7 a -22.1 kcal/mol (2:1, 3:1 e 4:1 rispettivamente). Il massimo di E_{ads} che si verifica per il rapporto Pd/Pt pari a 4:1, conferma quanto osservato nei diversi studi catalitici eseguiti su questi sistemi, dai quali appunto emerge che i catalizzatori con rapporto 4:1 permettono di ottenere i migliori risultati in termini di tioresistenza [40].

Un'altra considerazione importante riguardo ai sistemi Pd/Pt è la loro rigenerazione dopo avvelenamento da zolfo. Nonostante la formazione dei solfuri dei metalli Me-S, sono riportati in letteratura diversi studi in cui si mette in luce la parziale reversibilità dell'avvelenamento da zolfo [31]. Quando infatti questi catalizzatori vengono trattati in aria a 500 °C, i solfuri Me-S si trasformano in solfati SO₂ e SO₃ e, aumentando la temperatura fino a 700 °C, si arriva alla decomposizione dei solfati di alluminio idrati, rendendo così possibile una rigenerazione reversibile del catalizzatore [42].

È importante evidenziare che tutti gli studi riportati in letteratura per i sistemi Pd/Pt riguardano unicamente la loro applicazione in reazioni di idrogenazione di molecole organiche semplici; l'utilizzo di questi catalizzatori in reazioni di deidrogenazione in cui sono coinvolte miscele complesse di idrocarburi è al momento un campo totalmente inesplorato.

Seguendo gli studi riportati in letteratura per i processi di idrogenazione, si è dedicata questa seconda parte del lavoro di tesi allo studio dei sistemi Pd/Pt supportati su γ -Al₂O₃. Questi catalizzatori sono stati applicati al processo di deidrogenazione di cherosene avio, per valutare il loro comportamento deidrogenante in termini di attività catalitica e per studiare se la loro resistenza allo zolfo è tale da renderli dei sistemi catalitici promettenti nei processi di deidrogenazione.

4.2.1 Caratterizzazione dei catalizzatori freschi

In tabella 4.2.1.1 sono elencati i catalizzatori con le relative composizioni ed i risultati ottenuti dalle analisi porosimetriche in termini di area superficiale, volume e diametro medio dei pori, dispersione della fase attiva. Le analisi sono state effettuate sui catalizzatori freschi.

| Campione | (Pt+Pd) % wt | Pd/Pt mol | BET area superficiale (m ² /g) | BJH volume dei pori (cm ³ /g) | BJH ampiezza dei pori (Å) |
|--------------------------------|-----------------|-----------|---|--|------------------------------|
| Al ₂ O ₃ | - | - | 137 | 0.439 | 89 |
| Cat-3 | 1%Pt | - | 138 | 0.436 | 92 |
| Cat-E | 1%Pd | - | 138 | 0.435 | 92 |
| Cat-A | 2 | 1 | 136 | 0.433 | 91 |
| Cat-B | 2 | 2 | 138 | 0.423 | 91 |
| Cat-C | 2 | 4 | 138 | 0.429 | 91 |

Tabella 4.2.1.1: Porosità e area superficiale dei catalizzatori freschi a base di Pd/Pt

Confrontando tra loro i valori di area superficiale dei campioni freschi si può osservare che i valori variano da un minimo di 136 m²/g a un massimo di 138 m²/g, quindi si può dedurre che l'impregnazione dell'allumina con la fase attiva non va a modificare le caratteristiche di porosità e di area superficiale del supporto. Anche per quanto riguarda le dimensioni medie e il volume dei pori, i catalizzatori freschi non mostrano sostanziali variazioni. Questo risultato è molto importante soprattutto se si confrontano i dati relativi ai catalizzatori preparati con diverso contenuto di Pd: si può notare infatti che i valori di area superficiale restano praticamente invariati aumentando il contenuto di Pd, ad indicare quindi che l'impregnazione contemporanea di Pd e Pt non va ad alterare le caratteristiche di porosità del supporto.

I catalizzatori in oggetto sono stati caratterizzati mediante diffrazione ai raggi X, per identificare le fasi cristalline presenti. In figura 4.2.1.1 sono riportati i

diffattogrammi per i catalizzatori freschi Cat-A, Cat-B e Cat-C e per l'allumina SCFa140 della Sasol utilizzata come supporto.

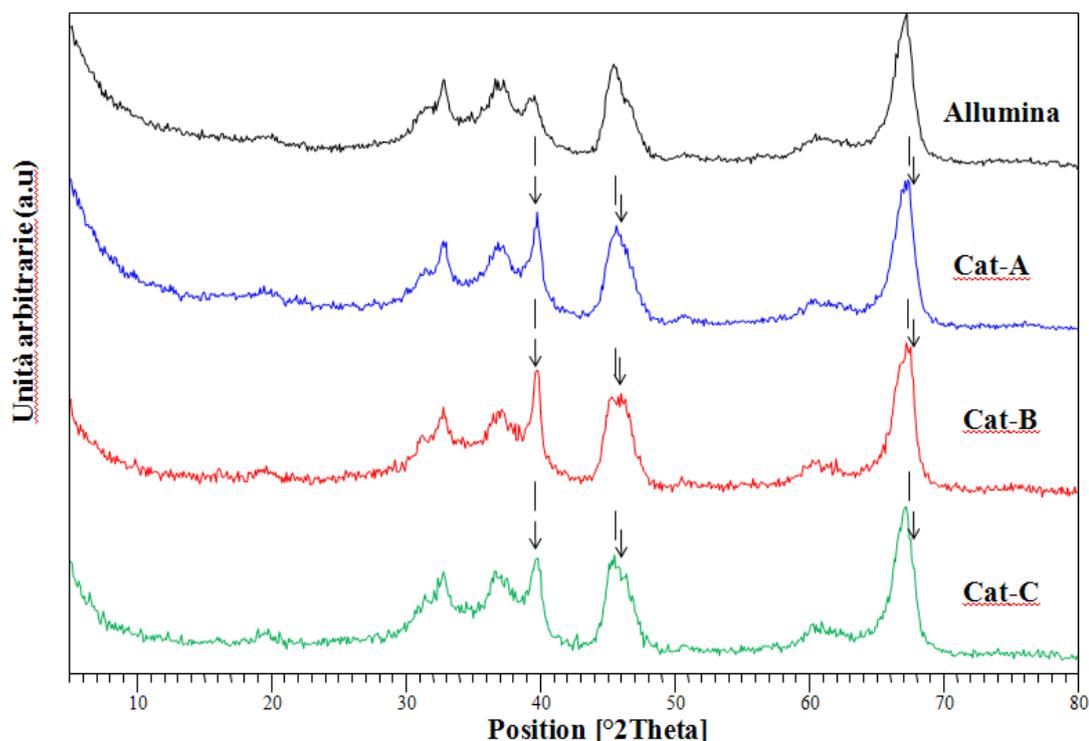


Figura 4.2.1.1: Diffattogrammi dei catalizzatori freschi Cat-A (Pd/Pt:1), Cat-B (Pd/Pt:2), Cat-C (Pd/Pt:4) e dell'allumina SCFa140 Sasol utilizzata come supporto
 Legenda: | Pd⁰ cubico 00-001-1310 ↓ Pt⁰ cubico 00-001-1190

Il supporto mostra i riflessi tipici della γ -Al₂O₃ e della δ -Al₂O₃. Il supporto utilizzato è il medesimo utilizzato per i catalizzatori Pt/Sn (parag. 4.1.1), i riflessi del diffattogramma sono riportati in figura 4.1.1.1. Tutti i catalizzatori mostrano la presenza sia di Pt⁰ che di Pd⁰ entrambi in fase cubica, ma i due metalli sono difficili da discriminare in quanto i riflessi più significativi cadono molto vicini tra loro o sono addirittura coincidenti: Pt⁰, 39.673 e 46.284 2 θ ; Pd⁰, 39.673 e 46.035 2 θ . Nello stesso intervallo cadono per altro i riflessi dovuti alla formazione della lega PdPt o di soluzioni solide a diversa stechiometria. L'identificazione dell'eventuale formazione delle suddette soluzioni solide risulta fondamentale per correlare l'attività catalitica in presenza di zolfo al rapporto dei due metalli nella fase attiva. A questo scopo per

alcuni campioni sono stati registrati i diffrattogrammi in un intervallo $^{\circ}2\theta$ più ristretto con uno step size di 0.04° ed un time per step di 50 s, come riportato in figura 4.2.1.2.

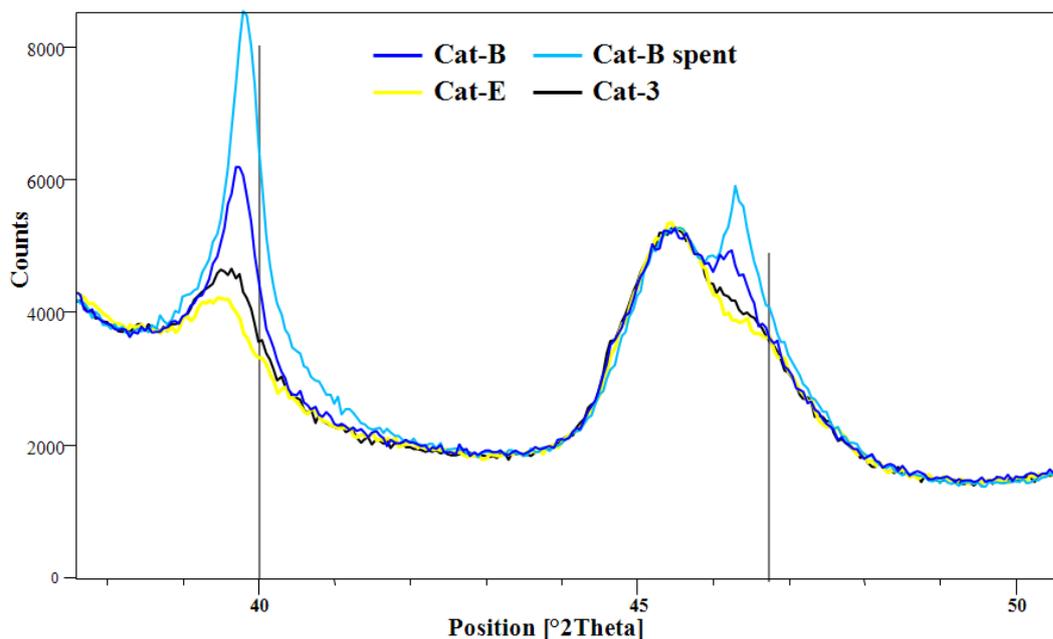


Figura 4.2.1.2: Diffrattogrammi dei catalizzatori freschi Cat-3 (1%Pt), Cat-E (1%Pd), Cat-B (Pd/Pt:2) e del campione Cat-B scaricato dopo reazione con la miscela surrogato

Legenda: — lega PdPt cubica 03-065-6418

E' possibile verificare che quando Pt e Pd sono presenti in un sistema misto, i riflessi tipici dei metalli singoli tendono progressivamente a spostarsi ad angoli maggiori, nella direzione del riflesso della lega PtPd (40.053 e $46.586^{\circ}2\theta$). Questo spostamento è accompagnato da un progressivo aumento dell'intensità, fenomeno che è probabilmente dovuto alla formazione di aggregati misti dei due metalli, che provocano un aumento della dimensione delle particelle. Quando infatti si analizzano i campioni contenenti solo Pt (Cat-3) e solo Pd (Cat-E) questi risultati non sono osservabili. Da notare, la massima intensità e il massimo spostamento registrati si verificano per il campione Cat-B scaricato dopo reazione: questo fatto permette di confermare che l'alta temperatura e le condizioni riducenti della reazione favoriscono

la formazione di soluzioni solide Pt-Pd; un comportamento analogo si era, del resto, osservato per i campioni contenenti Pt e Sn.

Se si confrontano i diffrattogrammi dei catalizzatori Cat-A, Cat-B e Cat-C con i rispettivi campioni scaricati dopo reazione (Fig. 4.2.1.3), è possibile fare alcune considerazioni: 1- osservando i diffrattogrammi dei campioni freschi e di quelli scaricati si nota che, indipendentemente per le due serie, ha luogo uno spostamento della banda verso il riflesso della lega all'aumentare del contenuto di Pd; 2- questo spostamento è più marcato nei campioni scaricati. Da ciò si deduce che nei campioni esposti ad atmosfera riducente in temperatura la formazione di leghe è favorita e che quindi la fase effettivamente presente in ambiente di reazione è quella con maggiore contenuto di lega.

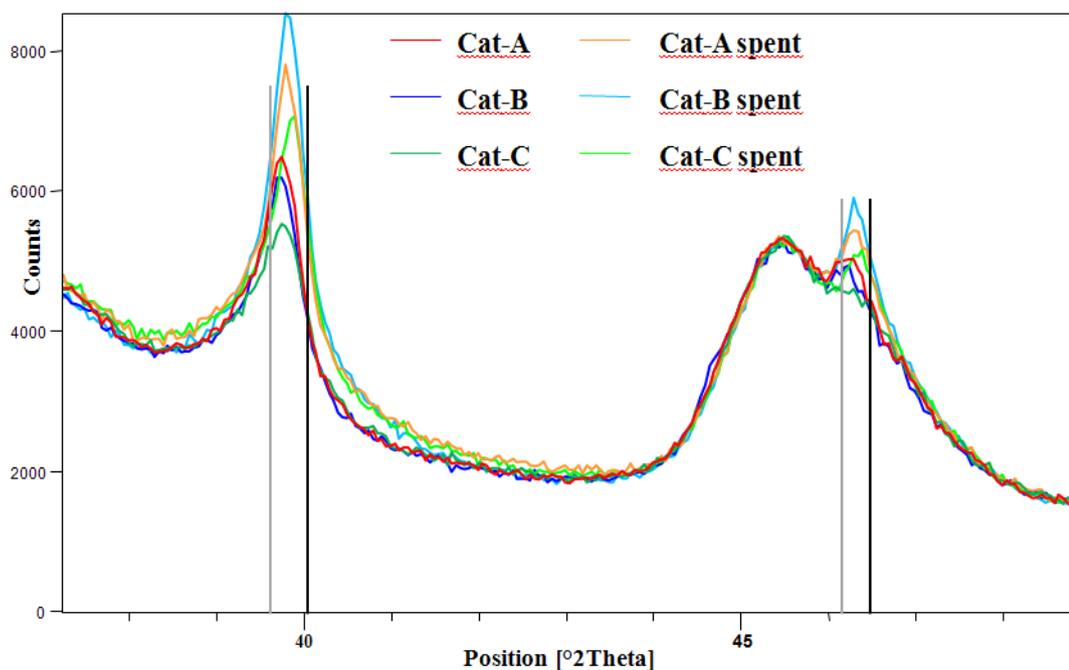


Figura 4.2.1.3: Diffrattogrammi dei catalizzatori freschi Cat-A (Pd/Pt:1), Cat-B (Pd/Pt:2), Cat-C (Pd/Pt:4) e dei rispettivi campioni scaricati dopo reazione con la miscela surrogato

Legenda: — Pt⁰ cubico 00-001-1190 — lega PdPt cubica 03-065-6418

In particolare, i riflessi tendono a spostarsi ad angoli maggiori avvicinandosi progressivamente ai riflessi della lega, senza però cadere in corrispondenza di questi

ultimi. Da questo risultato si evince che i sistemi misti Pd/Pt evolvono formando delle soluzioni solide senza formare delle vere e proprie leghe, poiché la posizione dei riflessi è intermedia tra quella dei metalli singoli e quella della lega. Inoltre il concomitante aumento dell'intensità che si presenta al variare del contenuto di Pd non è da attribuire ad un accrescimento preferenziale, poiché si verifica per entrambi i riflessi a 40.053 e 46.586 °2 θ . La formazione di soluzioni solide in queste condizioni è confermata anche da lavori in letteratura che riportano i diagrammi di fase della lega binaria Pd-Pt [43]. I due metalli infatti sono completamente miscibili tra loro, indipendentemente dalla composizione, soltanto ad una temperatura maggiore di 770 °C, temperature quindi decisamente superiori rispetto a quelle che si presentano nelle nostre condizioni di reazione e di calcinazione. A temperature al di sotto di 770 °C, le due fasi si separano formando soluzioni solide ricche in Pd o ricche in Pt, a seconda della composizione. Il gap di miscibilità può però variare notevolmente in funzione del rapporto Pd/Pt, della segregazione dei metalli, delle condizioni riducenti e anche della dimensione delle particelle (< 5nm) [27]. Bisogna comunque tenere in considerazione che i riflessi osservati per il Pt ed il Pd nei campioni Cat-3 e Cat-E sono poco intensi e presentano un profilo abbastanza allargato, indice quindi che i cristalliti presenti hanno dimensioni ridotte. Questi riflessi cadono però sopra ad uno dei riflessi dell'allumina, pertanto l'intensità osservata è il risultato di entrambi i contributi. I riflessi della soluzione solida, sia per i campioni freschi che per quelli scaricati, presentano un massimo spostato più destra, ma racchiudono anche i rispettivi contributi dei due metalli singoli e dell'allumina. Concludendo si può affermare che nei campioni freschi si ha la copresenza dei metalli singoli Pt e Pd, e di una soluzione solida che cambia in base al rapporto Pd/Pt; nei campioni scaricati, invece, questo effetto è accentuato, ovvero diminuiscono i contributi di Pd e Pt in maniera proporzionale alla soluzione solida che si forma.

La riducibilità delle specie attive è stata valutata mediante H₂-TPR e come per i campioni a base di Pt/Sn è stato effettuato un ciclo TPR/O/R al fine di valutare le caratteristiche di tali siti anche dopo una eventuale rigenerazione in ambiente ossidante. Il confronto con catalizzatori monometallici supportati sulla medesima

allumina risulta indispensabile per discriminare i vari effetti, occorre cioè valutare se il consumo di idrogeno dei sistemi misti sia un semplice effetto somma dei singoli effetti oppure se si riscontra un contributo di nuove fasi tipo leghe o soluzioni solide come evidenziato mediante le analisi XRD e verificato per i campioni a base di Pt e Sn.

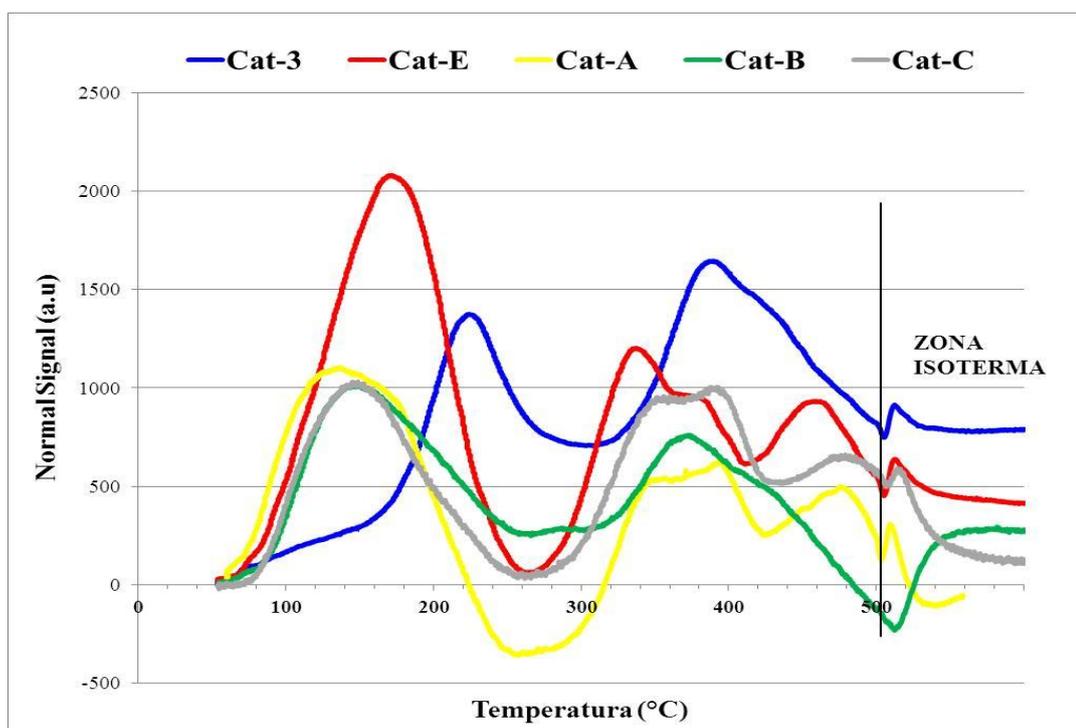


Figura 4.2.1.4: Profili di riduzione dei catalizzatori freschi Cat-3 (1%Pt), Cat-E (1%Pd), Cat-A (Pd/Pt:1), Cat-B (Pd/Pt:2), Cat-C (Pd/Pt:4) ottenuti tramite H₂-TPR fino a 500 °C

Osservando i profili di riduzione dei campioni Cat-3 (1%Pt) e Cat-E (1%Pd) si evidenzia che in entrambi si hanno due picchi principali dovuti a consumo di idrogeno (Fig. 4.2.1.4). In particolare per il campione contenente solo Pt sono presenti due bande rispettivamente a 225 e 380 °C, come già mostrato e discusso nel paragrafo 4.1.1; il campione contenente solo Pd (Cat-E) mostra una prima banda a 170 °C, una temperatura notevolmente inferiore rispetto a quella osservata per il catalizzatore contenente solo Pt. La riduzione degli ossidi di palladio avviene più facilmente rispetto a quella degli ossidi di Pt come del resto ci si aspetterebbe dai potenziali di

riduzione delle varie specie. Bisogna ribadire il fatto che, poichè questa riduzione è effettuata su campioni freschi calcinati, le specie presenti sono molteplici e probabilmente differenti rispetto a quelle che possono formarsi in ambiente di reazione. La letteratura non riporta interpretazioni univoche delle bande di riduzione di questi sistemi, soprattutto di quelli contenenti Pd [25, 40]; la riduzione del Pd può avvenire infatti in un range di temperatura estremamente esteso e questo è indice del fatto che la riducibilità del Pd è influenzata da diversi fattori. La riduzione varia soprattutto in funzione delle specie che si formano, quindi è strettamente legata al metodo di preparazione e infine al tipo di supporto, che interviene sul metallo creando con esso interazioni più o meno forti che possono favorire la formazione di cristalliti di diverse dimensioni. Ritornando al profilo di riduzione del campione Cat-E, a temperature maggiori di 300 °C lo stesso campione contenente Pd mostra tre bande di difficile interpretazione. Nello specifico si osserva una banda a 340 °C, una seconda come spalla della prima a 380 °C e una terza a 460 °C. Come per il Pt, anche per il Pd il consumo di idrogeno a più bassa temperatura è dovuto a specie ossidate scarsamente legate con il supporto o esterne ai cristalliti e quindi esposte all'idrogeno. Le tre bande a più alte temperature sono ascrivibili a specie fortemente interagenti con il supporto o ad un effetto core and shell, e nello specifico a riduzione del core delle particelle. Un altro effetto osservabile, confrontando i profili per i due campioni, è la differenza di intensità/area complessiva dei picchi che esprime una misura diretta della quantità di idrogeno consumata. Il fatto che il campione contenente Pt mostri uno spettro con un consumo di idrogeno complessivamente più basso rispetto al Pd è dovuto al fatto che in questo campione una buona parte del Pt è già in forma ridotta dopo calcinazione, come peraltro riscontrato anche dalle misure di diffrazione ai raggi X. Infine, dai profili di riduzione riportati in figura 4.2.1.4, non si riscontra per il campione contenente Pd (Cat-E) il picco negativo dovuto alla decomposizione degli idruri, picco che invece è osservato da diversi autori in profili di riduzione di catalizzatori a base di Pd [40, 44].

A questo punto se si osservano i profili di riduzione dei tre campioni contenenti sia Pt che Pd (Cat-A, Cat-B, Cat-C) si vede come essi tendono ad essere più simili al profilo di riduzione del campione contenente Pd rispetto a quello contenente Pt. Per tutti e tre

i catalizzatori si osserva una banda a bassa temperatura centrata intorno ai 150 °C ed una serie di bande a temperature più alte. Questa prima banda è sicuramente imputabile ad una riduzione sia del Pt che del Pd ed avviene a temperature più basse per effetto autocatalitico [25]. Il sistema di bande a più alte temperature è più difficile da interpretare ma è molto simile a quanto osservato per il sistema contenente solo Pd. Nello specifico è possibile osservare per i tre campioni una banda con due massimi rispettivamente a 350 e 390 °C (simile al picco con la spalla per il campione Cat-E) e un picco a 480 °C. Le principali differenze rispetto al catalizzatore contenente solo Pd sono due: la prima è uno spostamento dei massimi a temperature più alte e quindi verso il picco di riduzione di specie Pt; la seconda è l'inversione delle intensità dei picchi rispettivamente a 350 e 390 °C. Questo farebbe pensare alla presenza di una interazione tra Pd/Pt e quindi ad un effetto sinergico dovuto probabilmente alla formazione di soluzioni solide o leghe. Emerge dunque che i picchi di riduzione per i catalizzatori contenenti sia Pt che Pd, non sono semplicemente la "somma" dei profili dei rispettivi campioni monometallici, ma mostrano la presenza di interazioni che conducono a supporre la formazione di leghe. Questo risultato è osservato da diversi autori [40] e permette di confermare l'effetto sinergico di Pd/Pt, ritenuto responsabile del comportamento tioresente osservato per il sistema bimetallico.

La valutazione delle proprietà redox di questi campioni è stata poi valutata anche dopo trattamento ossidativo, in modo da poter simulare le condizioni di reazione e un eventuale trattamento di rigenerazione. Osservando i profili di riduzione per gli stessi campioni dopo una riossidazione a 500 °C (Fig. 4.2.1.5), si evidenziano numerose differenze rispetto a quelli fino ad ora descritti. I profili di riduzione si semplificano soprattutto per i campioni contenenti Pd e le temperature di massimo si abbassano.

Per il campione contenente Pt (Cat-3), l'abbassamento delle temperature di riduzione può essere spiegato considerando che dopo il trattamento ossidativo avvenga una ridistribuzione dei siti e la formazione di superfici ossidate più facilmente riducibili, come del resto già discusso nel paragrafo 4.1.1. ed ampiamente in letteratura [7, 8, 9, 10, 11].

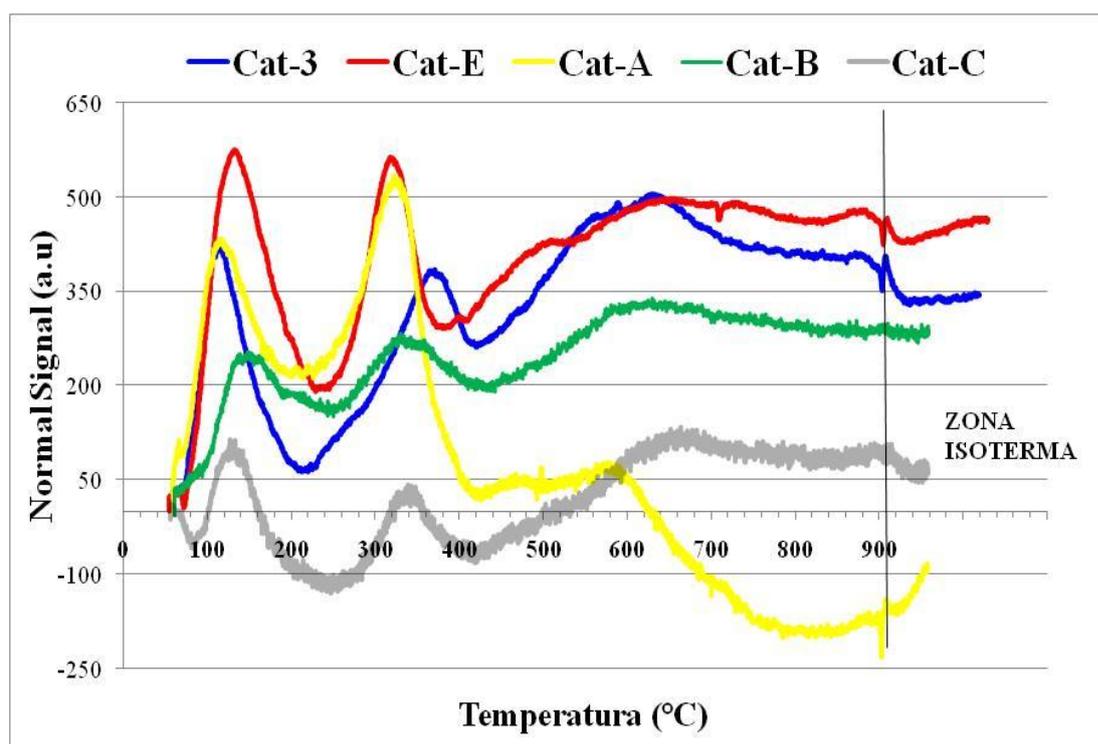


Figura 4.2.1.5: Profili di riduzione ottenuti in seguito a ossidazione dei catalizzatori freschi Cat-3 (1%Pt), Cat-E (1%Pd), Cat-A (Pd/Pt:1), Cat-B (Pd/Pt:2), Cat-C (Pd/Pt:4) ottenuti tramite H₂-TPR fino a 900 °C

Un fenomeno simile si osserva anche per il Pd in quanto il massimo della prima banda passa da 170 °C a 130 °C. A temperature più alte il profilo si semplifica e si osserva una sola banda che cade a 320 °C, al posto del sistema di tre bande osservato nel profilo della prima riduzione (Fig.4.2.1.1). Una spiegazione possibile di questo fenomeno può essere che la redistribuzione dei siti abbia fatto evolvere le specie in una unica più facilmente riducibile; bisogna anche notare che il consumo di idrogeno in questo caso è più basso quindi è possibile che parte del Pd sia rimasto ridotto o che si siano create delle particelle più grosse (sintering) difficili da ridurre fino al core. I catalizzatori contenenti i due metalli (Cat-A, Cat-B, Cat-C) mostrano un andamento simile a quello del Pd. Infatti anche per questi campioni i profili di riduzione alle alte temperature si semplificano dando luogo ad un solo picco invece di tre. L'interazione che si instaura tra i due metalli in questo caso risulta ancora più chiara. Infatti se si osserva il primo picco si vede come all'aumentare della quantità di Pd la sua

temperatura si sposti verso quella del Pd e viceversa. La stessa cosa accade per il picco a più alta temperatura anche se in maniera meno marcata. Alla luce di questi dati si può affermare che tali picchi siano imputabili alla formazione di soluzioni solide o leghe, peraltro osservate anche mediante diffrazione dei raggi X. Naturalmente la letteratura in merito non è di aiuto in quanto le interpretazioni sono spesso poco approfondite e in contrasto tra loro. [25, 40]

4.2.2 Prove catalitiche preliminari con miscela surrogato

Il primo passo per lo studio di nuovi catalizzatori tioresistenti a base di Pd/Pt è stato quello di valutare se questi sistemi noti in idrogenazione sono efficaci anche in reazioni di deidrogenazione. Nel nostro caso l'attività catalitica è stata studiata in termini di produttività in idrogeno, eseguendo prove catalitiche con la miscela surrogato fino al raggiungimento del target minimo (1000 NL H₂/h/Kg). Come è noto in letteratura, l'attività catalitica dei sistemi Pd/Pt in reazioni di idrogenazione è fortemente influenzata dal rapporto molare dei due metalli costituenti la fase attiva. Per questo sono stati eseguiti i test catalitici su tre catalizzatori a diverso contenuto di Pd, ma con la stessa percentuale di metalli totali (2% Pd+Pt): Cat-A (2% [Pd/Pt=1]/Al₂O₃), Cat-B (2% [Pd/Pt=2]/Al₂O₃) e Cat-C (2% [Pd/Pt=4]/Al₂O₃). Tutte le prove sono state condotte caricando 3 cm³ di catalizzatore in pellets 14-20 mesh, nelle condizioni ottimizzate: 450 °C, 10 bar, 93% miscela di alimentazione, 7% riciclo di H₂, tempo di contatto 2s (τ medio: 35 Kg cat/mol feed/s). La durata delle prove è stata eseguita in modo discontinuo, ovvero al termine della giornata (8 ore di reazione) la reazione è stata fermata e fatta ripartire il giorno successivo, simulando quanto avviene a bordo dell'aereo. Come riferimento per il termine della vita del catalizzatore si è considerata una produttività pari a 1000 NL/(h·Kg_{cat}), che corrisponde al target richiesto per alimentare le fuel cells per l'ottenimento di 1 kW, e una volta raggiunto questo valore di produttività la reazione è stata spenta. Nel corso di ogni fermata, il catalizzatore è stato raffreddato e mantenuto in un flusso di H₂ pari a 50 mL/min per tutta la notte, in modo da inibire la cokizzazione delle molecole organiche adsorbite, che avrebbe portato a una preventiva disattivazione da coke.

Prima di eseguire le prove con i campioni sopra elencati, si è effettuata una prova preliminare per valutare l'attività catalitica del solo Pd. Poiché il ruolo del Pd nel sistema bimetallico è molto complesso, si è deciso di eseguire questa prova per avere un termine di paragone tra il comportamento deidrogenante del Pt e quello dei sistemi Pd/Pt. Siccome l'attività di questi catalizzatori è stata studiata principalmente nelle reazioni di idrogenazione, il comportamento del Pd deve essere indagato prima di tutto come possibile fase attiva indipendente dal Pt, in quanto dalla letteratura il Pd è noto per il suo potere idrogenante, ma non per quello deidrogenante [31, 32]. Per questo si sono confrontate le produttività in H₂ ottenute alimentando la miscela surrogato, nel caso in cui la fase attiva è composta rispettivamente da 1% Pt (Cat-3) e da 1% Pd (Cat-E).

Osservando la figura 4.2.2.1 si nota che la produttività in H₂ ottenuta utilizzando il Cat-E è inferiore a quella che si presenta per il Cat-3, anche se l'andamento nel tempo risulta comunque molto simile a quello del Cat-3. Questo significa che il Pd ha un potere deidrogenante inferiore al Pt, quando si alimenta la miscela surrogato esente da zolfo. Questo dato sperimentale permette di mettere in luce un risultato assolutamente nuovo, ovvero che il comportamento del Pd noto in idrogenazione non è ugualmente ascrivibile anche per le reazioni di deidrogenazione; sebbene infatti il Pd abbia un'elevata attività catalitica nelle reazioni di idrogenazione, quando esso è applicato come catalizzatore nelle reazioni di deidrogenazione, la sua attività è decisamente inferiore rispetto a quella del Pt.

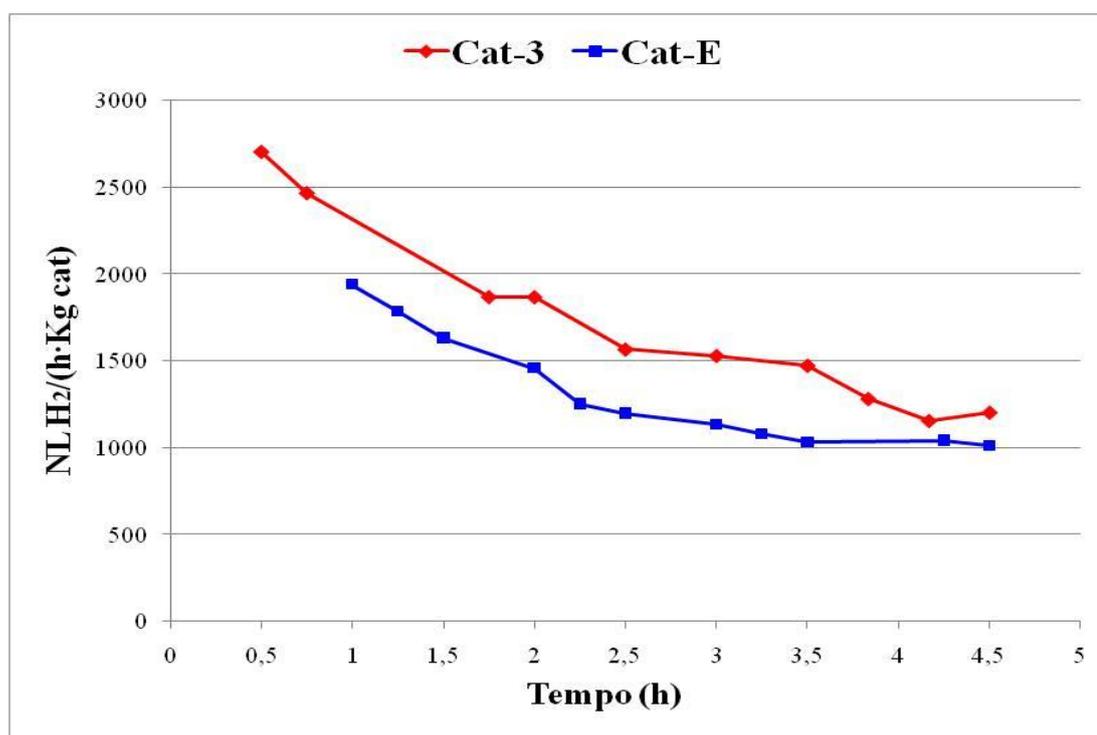


Figura 4.2.2.1: Produttività in H₂ per le prove effettuate con Cat-3 (1%Pt) e Cat-E (1%Pd) alimentando la miscela surrogato

In seguito sono state eseguite le prove catalitiche sui catalizzatori Cat-A (2%[Pd/Pt=1]), Cat-B (2%[Pd/Pt=2]) e Cat-C (2%[Pd/Pt=4]), alimentando la miscela surrogato. Questo ha permesso di studiare il comportamento di tali materiali in condizioni già ampiamente analizzate con altri tipi di catalizzatori (es: sistemi Pt/Sn), in modo da avere un termine di paragone sia in termini assoluti come potere deidrogenante su miscele desolforate, sia per valutare in un secondo momento la perdita di attività in presenza di zolfo. Per tutti i campioni la reazione è proseguita per quattro giorni, con una durata complessiva di circa 30 ore. Osservando i grafici riportati in figura 4.2.2.2, emerge che gli andamenti di disattivazione sono tra loro assolutamente equivalenti, sia per i singoli giorni di reazione, sia per l'esercizio complessivo. L'unica differenza che si osserva è la diversa produttività in idrogeno registrata per il primo giorno di reazione per i tre catalizzatori. Questa differenza è confermata dai valori di conversione ottenuti per i singoli componenti della miscela surrogato, in particolare per i composti mono-ciclici (metilcicloesano); per quanto

riguarda invece decalina e tetralina, che sono più facili da deidrogenare, si ha una conversione paragonabile per ogni catalizzatore (Fig. 4.2.2.3).

Gli andamenti di reazione riportati in figura 4.2.2.2 sono spiegabili se si fa riferimento alle prove con i catalizzatori contenenti i metalli singoli (Fig. 4.2.2.1); poichè è evidente che il Pt ha un potere deidrogenante maggiore del Pd, se si considera che il Cat-A è tra tutti i catalizzatori bimetallici quello con un contenuto maggiore di Pt, si può spiegare perché con questo catalizzatore si verifica una produttività in idrogeno leggermente più alta nelle prime ore di reazione. Naturalmente, una volta iniziata la disattivazione, nelle successive ore di reazione tutti i tre catalizzatori mostrano un andamento simile, poiché si ha un progressivo aumento della disattivazione.

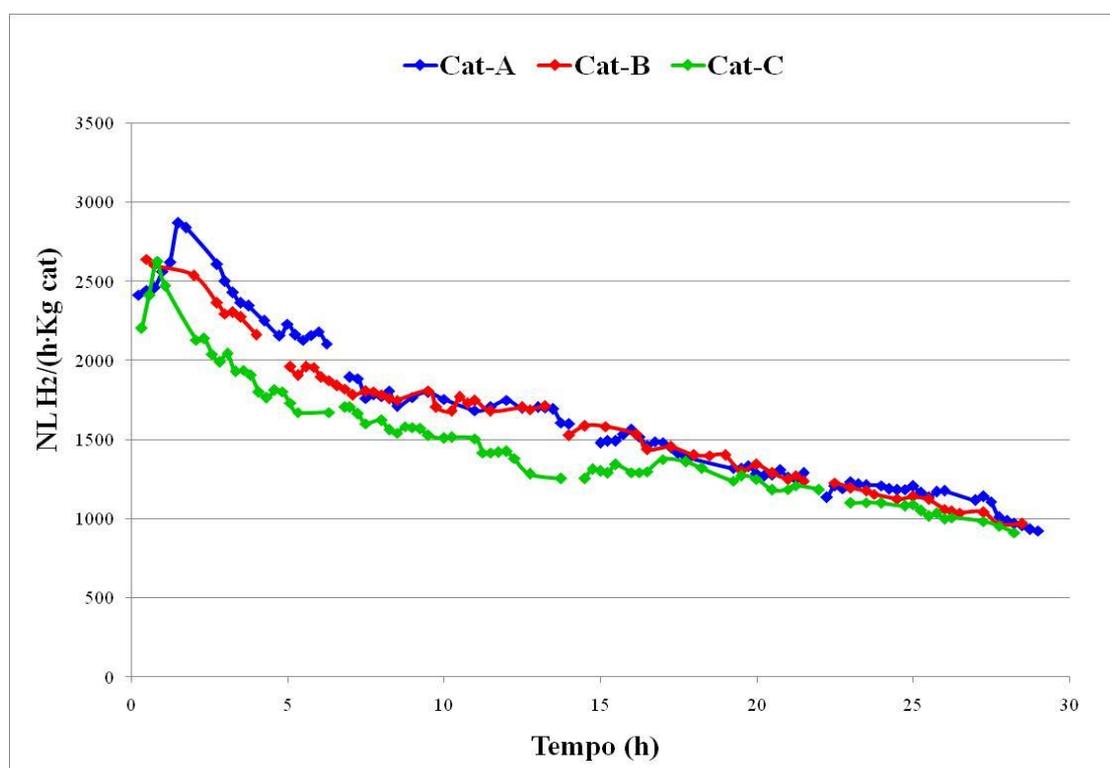


Figura 4.2.2.2: Produttività in H₂ per le prove effettuate con Cat-A (Pd/Pt, 1:1), Cat-B (Pd/Pt, 2:1) e Cat-C (Pd/Pt, 4:1) alimentando la miscela surrogato fino a disattivazione

Considerando nuovamente i grafici riportati in figura 4.2.2.2, si osserva che nel caso di alimentazione esente da zolfo il valore del rapporto Pd/Pt costituente la fase attiva

non altera in modo significativo l'attività catalitica. Questo risultato è importante poiché conferma quanto osservato negli studi sull'idrogenazione riportati in letteratura, ovvero che in assenza di zolfo, i catalizzatori Pd/Pt mostrano attività catalitiche molto simili [33].

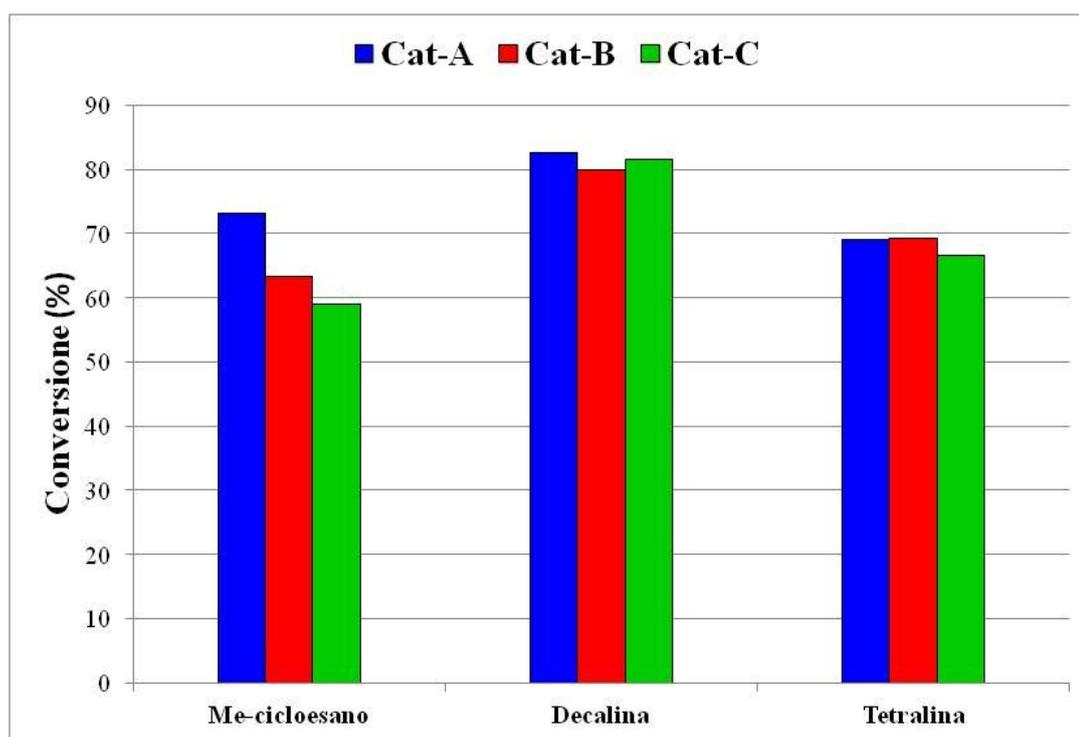


Figura 4.2.2.3: Conversioni per i componenti ciclici della miscela surrogato per il primo giorno di reazione (7 ore) con la miscela surrogato, per i catalizzatori Cat-A (Pd/Pt:1), Cat-B (Pd/Pt:2) e Cat-C (Pd/Pt:4)

Il dato positivo che emerge da queste prove è che a parità di alimentazione, la vita dei catalizzatori bimetallici Pd/Pt è nettamente più lunga rispetto al sistema Pt/Sn. Se infatti si confronta la migliore formulazione Pd/Pt (Cat-A) con il sistema Pt/Sn (Cat-1), si osserva che per il Cat-1 la disattivazione si ha dopo 17 ore, mentre per il Cat-A avviene dopo 30 ore: con il sistema Pd/Pt la vita aumenta di circa il 75% (Fig 4.2.2.4). Sebbene la produttività in H₂ del Cat-A sia minore in termini assoluti se si considera il primo giorno di reazione, la maggiore stabilità nel tempo rende questi catalizzatori ottimi candidati per applicazione specifica. Infatti, la “minore” produttività registrata

risulta comunque ampiamente sopra i target desiderati ($1000 \text{ NL H}_2/\text{Kg}_{\text{cat}}/\text{h}$), per questo il raggiungimento di una maggiore stabilità nel tempo costituisce un notevole passo avanti nel miglioramento delle prestazioni complessive dei catalizzatori destinati al nostro scopo.

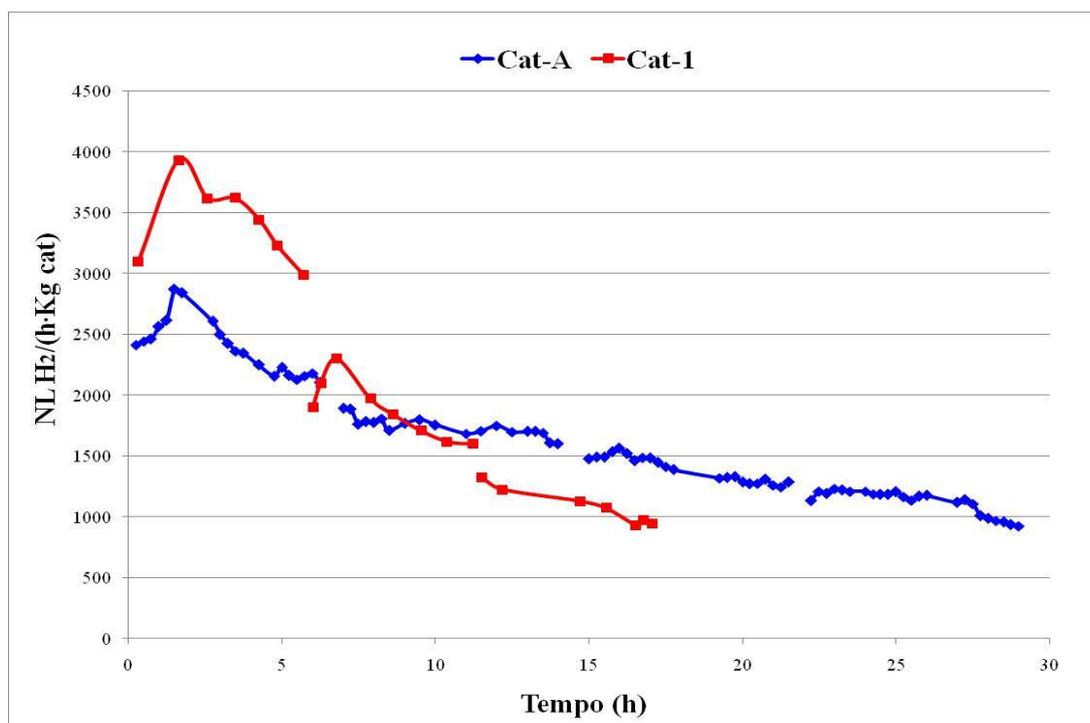


Figura 4.2.2.4: Confronto tra le produttività in H_2 ottenute per le prove catalitiche eseguite con la miscela surrogato, per il Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e per il Cat-A (2%[Pd/Pt=1])

Se si considera la composizione percentuale in peso dei metalli nelle formulazioni dei catalizzatori (Tab 4.2.2.1), si osserva che il contenuto di Pt nel Cat-C è la metà del contenuto nel Cat-A e $2/3$ del contenuto nel Cat-B. Siccome la fase attiva con capacità deidrogenante maggiore è il Pt, se il suo contenuto risulta troppo basso, si avrà una produttività in H_2 minore (Fig. 4.2.2.2); questo effetto non è però direttamente proporzionale alla quantità di Pt, cioè non si evidenzia un dimezzamento della produttività tra Cat-C e Cat-A ma solo un leggero abbassamento, nonostante l'attività deidrogenante del Pd sia nettamente inferiore. Una possibile spiegazione può essere ipotizzata ascrivendo alle soluzioni solide di Pd e Pt un potere deidrogenante

intermedio. A questo punto la reattività di questi sistemi in presenza di molecole solforate merita un approfondimento che può essere così ipotizzato: 1- l'azione del Pd è quella di rendere il Pt elettrone-deficiente, in modo da ridurre la sua affinità per lo zolfo; 2- il meccanismo di disattivazione prevede che lo zolfo si leghi comunque preferenzialmente al Pt, in quanto PtS è il solfuro più stabile. Alla luce di queste considerazioni, il Cat-C con rapporto Pd/Pt uguale a 4 dovrebbe essere il catalizzatore più tiorestante, poiché è la formulazione con il maggiore contenuto di Pd. Occorre però tenere in considerazione anche la quantità di Pt: se il suo contenuto è infatti estremamente ridotto, potrebbe verificarsi una disattivazione repentina. Questo dato è confermato anche da studi riportati in letteratura, in cui a parità di rapporto molare Pd/Pt pari a 4, il contenuto minimo di Pt è considerato pari all'1% in peso [41]. Considerando quanto finora osservato risulta quindi impossibile individuare a priori un candidato migliore tra i catalizzatori Pd/Pt, ma bisogna eseguire dei test con zolfo su tutti e tre i campioni per valutarne l'effettiva tiorestanza.

| Campioni | Cat-A (Pd/Pt:1) | Cat-B (Pd/Pt:2) | Cat-C (Pd/Pt:4) |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| % Pt wt | 1.29 | 0.957 | 0.623 |
| %Pd wt | 0.706 | 1.04 | 1.37 |

Tabella 4.2.2.1: Composizione percentuale di Pd e Pt nella fase metallica (2% metalli totali) per i Cat-A, Cat-B e Cat-C.

Poiché dai test catalitici è risultato che i catalizzatori Pd/Pd hanno una disattivazione più lenta rispetto ai sistemi Pt/Sn precedentemente studiati, si è deciso di eseguire una caratterizzazione dei campioni esausti dopo la prova con la miscela surrogato, per valutare se risulta evidente una diversa disattivazione da coke. Per questo sono stati registrati gli spettri Raman nel range spettrale tra 1800-1000 cm^{-1} con laser a diodo (781 nm), obiettivo 50x, 100% potenza.

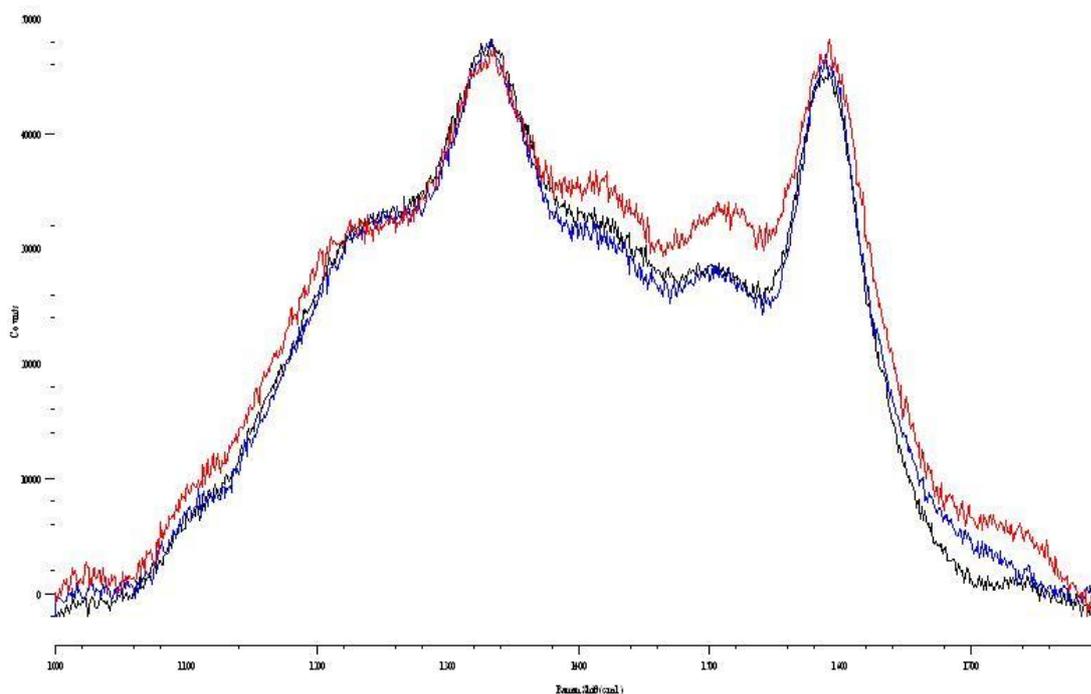


Figura 4.2.2.4: Spettro Raman registrato tra $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ con laser a diodo (781 nm) per i campione Cat-A (nero, Pd/Pt:1), Cat-B (blu, Pd/Pt:2) e Cat-C (rosso, Pd/Pt:4) esausti dopo la prova catalitica con la miscela surrogato

Osservando gli spettri Raman riportati in figura 4.2.2.4, si nota che i picchi sono completamente sovrapponibili per tutti e tre i campioni. A differenza di quanto osservato negli spettri Raman dei campioni scaricati Cat-1 e Cat-2 (paragrafi 4.1.2 e 4.1.3), la banda D3 non è un picco esteso ma è composta da due picchi bene definiti, che cadono rispettivamente a 1400 e 1500 cm^{-1} . Per trovare una spiegazione possibile, occorre ricordare che il carbone può subire delle trasformazioni, che ne modificano parzialmente le caratteristiche amorfiche [45]. Questo avviene in tre passaggi:

- Da grafite a grafite nanocristallina
- Da grafite nanocristallina a carbone amorfo sp^2
- Da carbone amorfo sp^2 a carbone amorfo tetraedrico sp^3

Poiché i picchi centrati 1400 e 1500 cm^{-1} corrispondono a un carbone amorfo idrogenato di tipo polimerico, il fatto che abbiano un profilo più definito può essere attribuito alla presenza di carbone meno amorfo con una struttura più definita.

Un'altra differenza importante che si osserva negli spettri Raman dei catalizzatori Pd/Pt è la presenza di un picco a 1100 cm^{-1} , che era invece assente negli spettri registrati per i catalizzatori a base di Pt/Sn, Cat-1 e Cat-2. Questo picco corrisponde molto probabilmente alla banda T, che è dovuta alle vibrazioni C-C sp^3 , la cui intensità generalmente viene correlata al contenuto sp^3 . Nel nostro caso questo contenuto si può considerare basso, ma la presenza di questa banda è comunque molto significativa poiché indica che il carbone presente sui campioni Pd/Pt ha una struttura diversa rispetto al carbone osservato per i catalizzatori Pt/Sn, confermando quindi i diversi andamenti di disattivazione osservati nelle prove catalitiche.

La caratterizzazione del coke è proseguita eseguendo le analisi O_2 -TPO, come per i campioni Cat-1 e Cat-2 descritti nel paragrafo 4.1.2. I campioni Cat-A e Cat-C scaricati dopo la prova di disattivazione con la miscela surrogato sono stati prima sottoposti al pretrattamento in azoto a $485\text{ }^\circ\text{C}$, poi all'ossidazione programmata di temperatura fino a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Attraverso questa analisi è stato possibile determinare se il coke nei due campioni ha temperature di combustione diverse, mettendo in luce la presenza di eventuali differenze morfologiche. Osservando i profili di ossidazione riportati in figura 4.2.2.5, si nota che sia il Cat-A sia il Cat-C mostrano un massimo a $520\text{ }^\circ\text{C}$ e una spalla che per il Cat-A è molto marcata a $460\text{ }^\circ\text{C}$. Da questa analisi si evince che su questo tipo di catalizzatori si deposita un tipo di carbone molto ordinato come dimostrato dalle analisi Raman. Non è possibile apprezzare differenze significative sia in termini di quantità che di morfologia del coke depositato tra i due campioni scaricati. In particolare, le temperature di combustione non mostrano variazioni molto marcate se si confrontano i profili di ossidazione con quelli eseguiti sui catalizzatori esausti Pt/Sn, Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K), a seguito delle prove con ULSK. Si nota, infatti che le temperature di combustione osservate per i campioni Cat-A e Cat-C si avvicinano molto a quelle riportate per il Cat-1, in quanto risultano in entrambi i casi superiori a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Da questo risultato si evince non solo che il carbone presente è di tipo ordinato, ma anche che per i sistemi Pt/Pd la formazione del coke avviene sostanzialmente seguendo il medesimo

meccanismo di reazione descritto per i sistemi Pt/Sn, in funzione della tipologia di reagente alimentato.

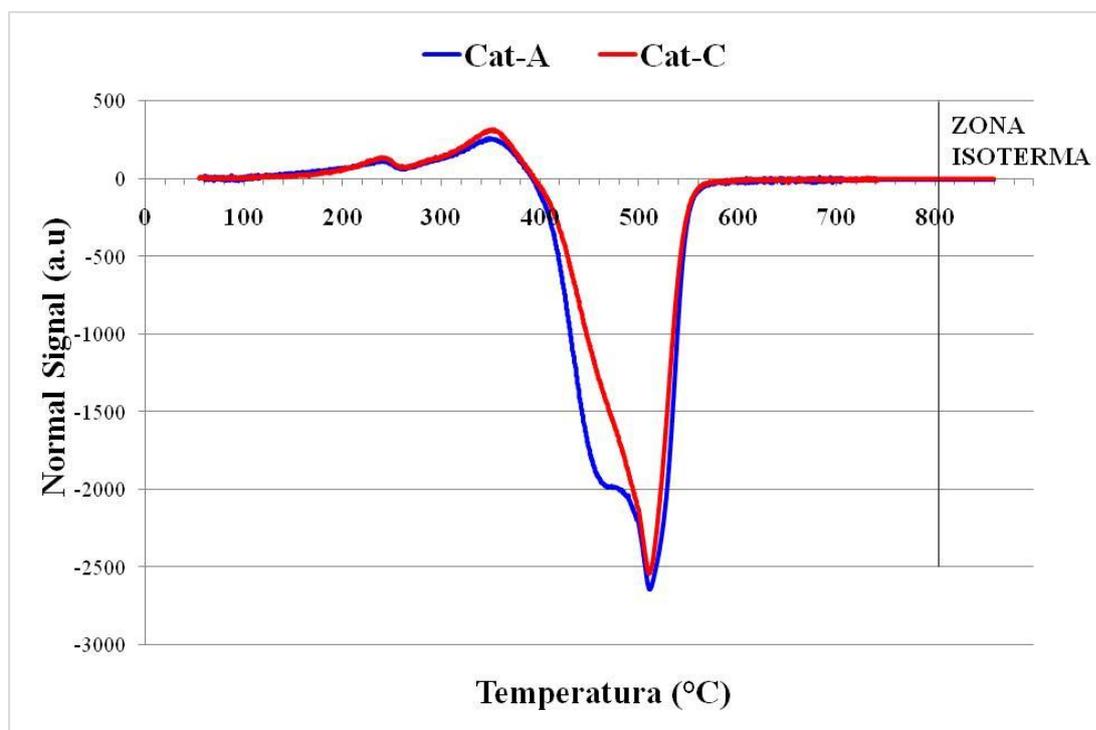


Figura 4.2.2.5: Profili di ossidazione in programmata di temperatura, O₂-TPO, fino a 800 °C per i campioni esausti Cat-A (Pd/Pt:1) Cat-C (Pd/Pt:4) a seguito della prova catalitica con la miscela surrogato.

4.2.3 Prove catalitiche di resistenza allo zolfo

Nel lavoro precedentemente svolto (paragrafo 2.8.3) era stata eseguita una prova di disattivazione da zolfo sul Cat-1 (1%Pd, 1%Sn), alimentando 50 ppm di zolfo nella miscela surrogato (Fig 2.8.3.4). Il catalizzatore disattivava dopo circa 5 ore di reazione, con un calo di produttività in idrogeno molto rapido al punto da renderne impossibile qualsiasi tipo di applicazione.

Si sono quindi eseguite le prove catalitiche sui catalizzatori bimetallici Pd/Pt Cat-A, Cat-B e Cat-C, per valutare se la resistenza allo zolfo determinata dalla copresenza del Pd si verifica anche per le reazioni di deidrogenazione. I tests sono stati condotti

alimentando 50 ppm di zolfo (come 3-metil-tiofene) insieme alla miscela surrogato, nelle stesse condizioni di esercizio delle prove precedenti, fino alla disattivazione considerata al raggiungimento di una produttività pari a 1000 NL H₂/(h · Kg_{cat}). Si è scelto di alimentare un contenuto pari a 50 ppm perché rappresenta un quantitativo intermedio tra quello del cherosene desolfurato (S < 3ppm) e quello del jet fuel reale (300 ppm): in questo modo è possibile studiare l'andamento della disattivazione senza che questa sia troppo rapida. Osservando i profili della produttività in idrogeno riportati in figura 4.2.3.2, emerge che il catalizzatore a minore vita è il Cat-C (Pd/Pt 4:1).

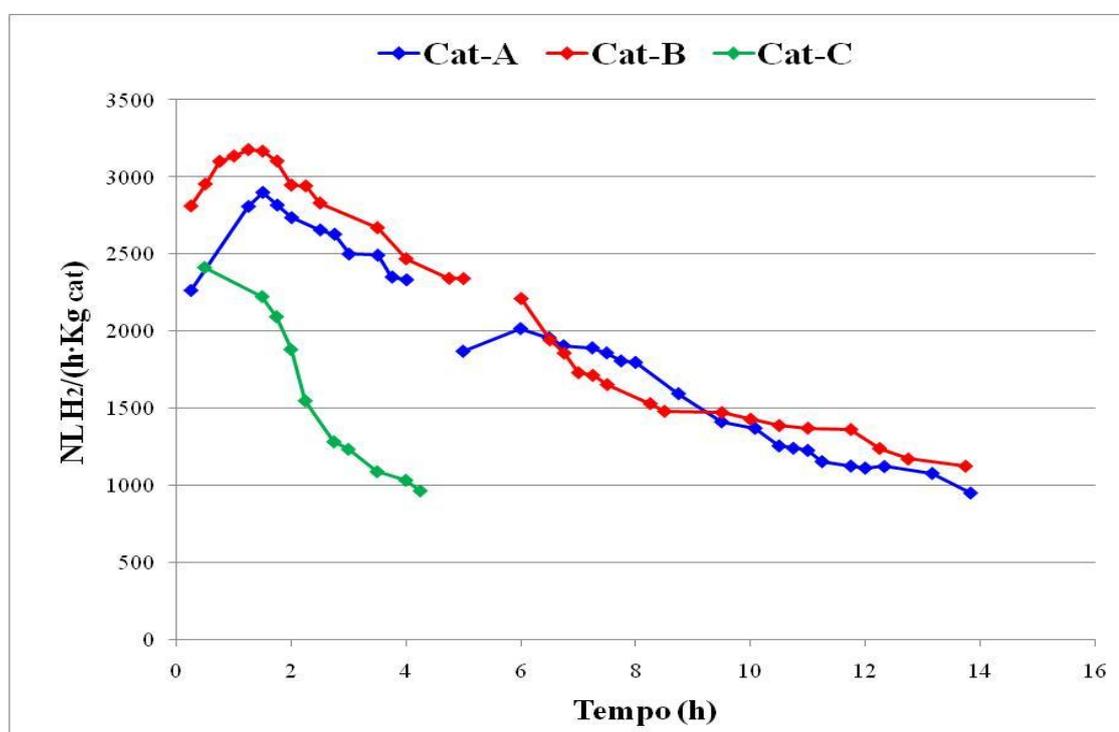


Figura 4.2.3.2: Produttività in H₂ relative alle prove di resistenza allo zolfo, eseguite sui catalizzatori Cat-A (Pd/Pt:1), Cat-B (Pd/Pt:2) Cat-C (Pd/Pt:4) alimentando miscela surrogato contenente 50 ppm di zolfo.

Questo risultato è alquanto sorprendente poiché contrasta con gli studi riportati in letteratura, nei quali risulta che la migliore resistenza allo zolfo dei sistemi bimetallici Pd/Pt si ottiene con formulazioni a rapporto molare 4:1 Pd/Pt [31, 32, 40]. Nel nostro caso, le prove catalitiche eseguite mostrano chiaramente un comportamento opposto,

tanto che il Cat-C (Pd/Pt 4:1) risulta appunto il catalizzatore con la peggiore tioreistenza tra tutti. Questo risultato è molto significativo poiché può portare alla conclusione che i comportamenti catalitici osservati in letteratura per le reazioni di idrogenazione non siano completamente estendibili alle reazioni di deidrogenazione. Una possibile spiegazione può essere data prendendo in esame le diverse condizioni di reazione. Nello specifico, le reazioni di idrogenazione di aromatici vengono condotte ad alta pressione (generalmente 50-60 bar), mentre la deidrogenazione è favorita a bassa pressione (nel nostro caso 10 bar). Se si calcola la concentrazione totale dell'idrogeno nel reattore per le due reazioni, risulta che in idrogenazione la concentrazione di H₂ è pari a circa 0.64 mol/L, mentre per la reazione di deidrogenazione di cherosene condotta in questo lavoro la concentrazione di H₂ è circa 0.10 mol/L [31, 32]. Se si considera che nelle reazioni di idrogenazione degli aromatici la concentrazione di idrogeno è circa 6 volte quella che si presenta nelle condizioni di deidrogenazione della reazione da noi condotta, si può spiegare perché, a parità di catalizzatore Pd/Pt:4, si osservano dei comportamenti catalitici totalmente differenti. La pressione di esercizio e la pressione parziale di idrogeno nel reattore giocano infatti un ruolo chiave nell'attività catalitica dei sistemi Pd/Pt, e il loro effetto è talmente marcato che si possono ottenere risultati assolutamente discordanti quando le condizioni di reazione vengono variate. Questo risultato è molto significativo perché mostra l'importanza dell'effetto della pressione di H₂ nella conduzione di queste reazioni e soprattutto permette di spiegare l'importanza del ruolo dell'idrogeno nel meccanismo di reazione quando è presente lo zolfo come veleno [40].

Concludendo, dalle prove catalitiche è emerso che il catalizzatore con la migliore resistenza allo zolfo e con la maggiore attività catalitica nella reazione di deidrogenazione di miscela surrogato contenente zolfo (50 ppm) è il Cat-B (Pd/Pt:2). Al di là delle osservazioni legate al contenuto di fase attiva, le prove di disattivazione da zolfo hanno portato a risultati molto incoraggianti per lo sviluppo di nuovi catalizzatori tioreistenti basati su sistemi bimetallici Pd/Pt. Se infatti si confronta l'andamento di disattivazione dei catalizzatori Pt/Sn precedentemente studiati Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) con quello del Cat-B (Pd/Pt:2), si osserva che mentre il catalizzatore

Pt/Sn disattiva in 5 ore, quello a base di Pd/Pt disattiva in 14 ore, ovvero ha una vita quasi tre volte maggiore (Fig. 4.2.3.3).

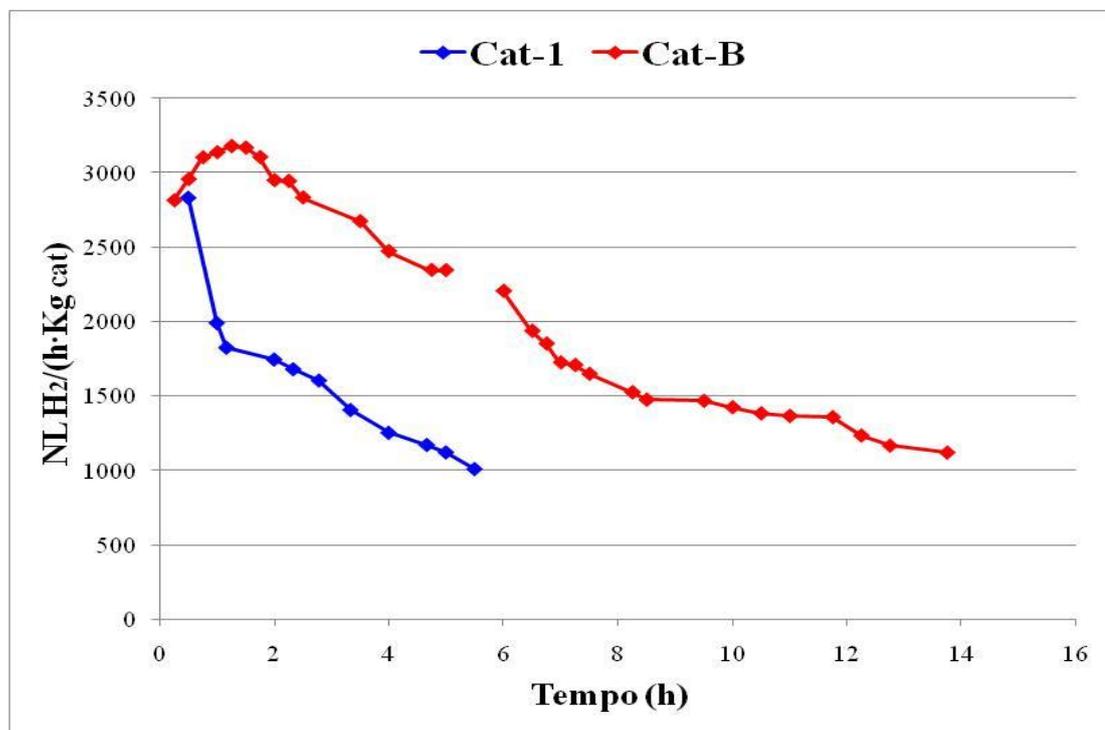


Figura 4.2.3.3: Produttività in H₂ per le prove di disattivazione da zolfo eseguite alimentando miscela surrogato con 50 ppm di zolfo, sui Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-B (2%[Pd/Pt=2])

Per questo, si è cercato di migliorare ulteriormente le prestazioni del catalizzatore Pd/Pt, preparando una nuova formulazione con lo stesso contenuto in metalli del Cat-B (2%[Pd/Pt=2], aggiungendovi però 0.5% K. La presenza del K, già riportata nella formulazione del Cat-2, ha lo scopo di ridurre l'acidità del supporto, permettendo così una minore disattivazione da coke. In questo modo, unendo l'effetto sinergico di Pd/Pt a quello del K, si può migliorare al contempo la resistenza allo zolfo e la resistenza al coke. Sul Cat-D (Cat-B + 0.5%K) è stata dunque eseguito il test catalitico di disattivazione con zolfo, alimentando 50 ppm insieme alla miscela surrogato, nelle condizioni di reazione ottimizzate. In figura 4.2.3.4 sono riportati i

grafici delle produttività in idrogeno per le prove catalitiche con zolfo rispettivamente dei catalizzatori Cat-B e Cat-D.

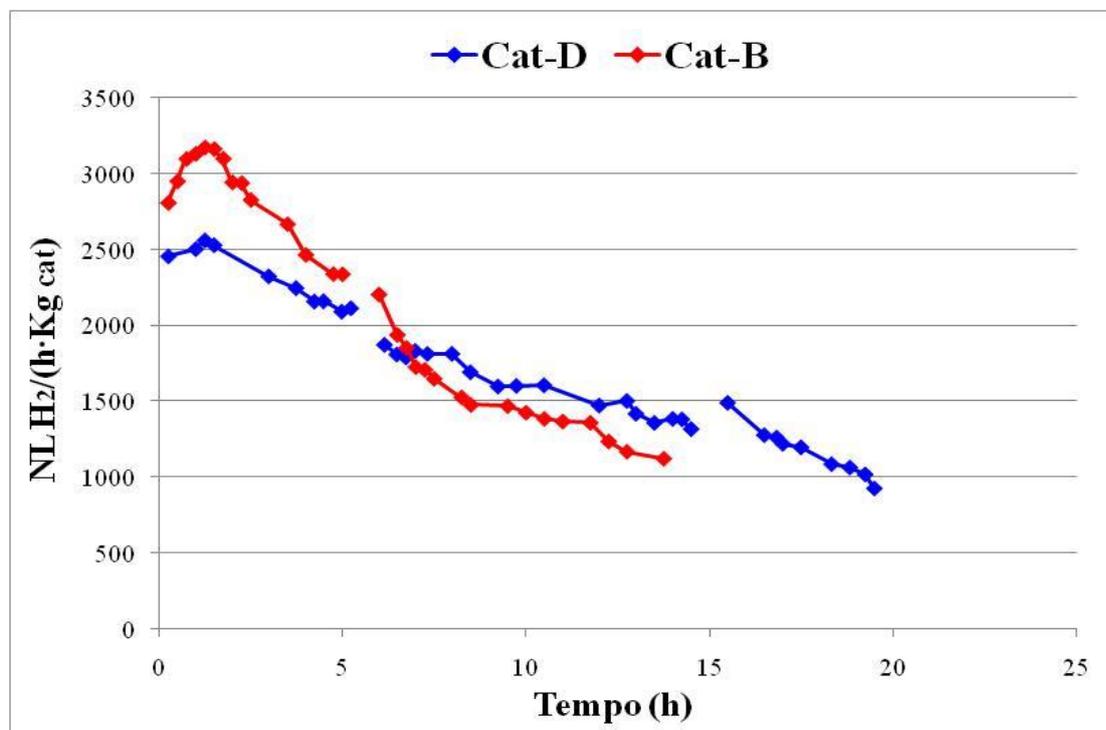


Figura 4.2.3.4: Produttività in H₂ per le prove di disattivazione da zolfo eseguite alimentando miscela surrogato con 50 ppm di zolfo, sui Cat-D (Pd/Pt:2, 0.5%K) e Cat-B (Pd/Pt:2)

Confrontando l'andamento della disattivazione da zolfo del Cat-B con quello del nuovo catalizzatore contenente K, Cat-D, si osserva che con l'aggiunta di K come promotore si ottiene un ulteriore miglioramento delle prestazioni catalitiche. La disattivazione avviene infatti non più in 14 ore, ma in quasi 20 ore, mantenendo inoltre una produttività in idrogeno più costante nel tempo. Il miglioramento della stabilità nel tempo dato dall'effetto del K si era già osservato nelle prove catalitiche eseguite con il Cat-2 (1%Pt, 1%Sn, 0.5%K), e questo risultato conferma che l'effetto del promotore si mantiene anche passando dal sistema Pt/Sn a quello Pd/Pt.

Per valutare se il diverso andamento di disattivazione osservato per i catalizzatori Cat-B e Cat-D ha un suo riscontro nella variazione della morfologia del coke formato sulle

superficie dei due campioni, si sono eseguite le analisi O₂-TPO fino a 800 °C dei campioni scaricati. In figura 4.2.3.5 sono riportati i profili di ossidazione dei campioni Cat-B e Cat-D esausti dopo la prova condotta alimentando miscela surrogato insieme a 50 ppm di zolfo.

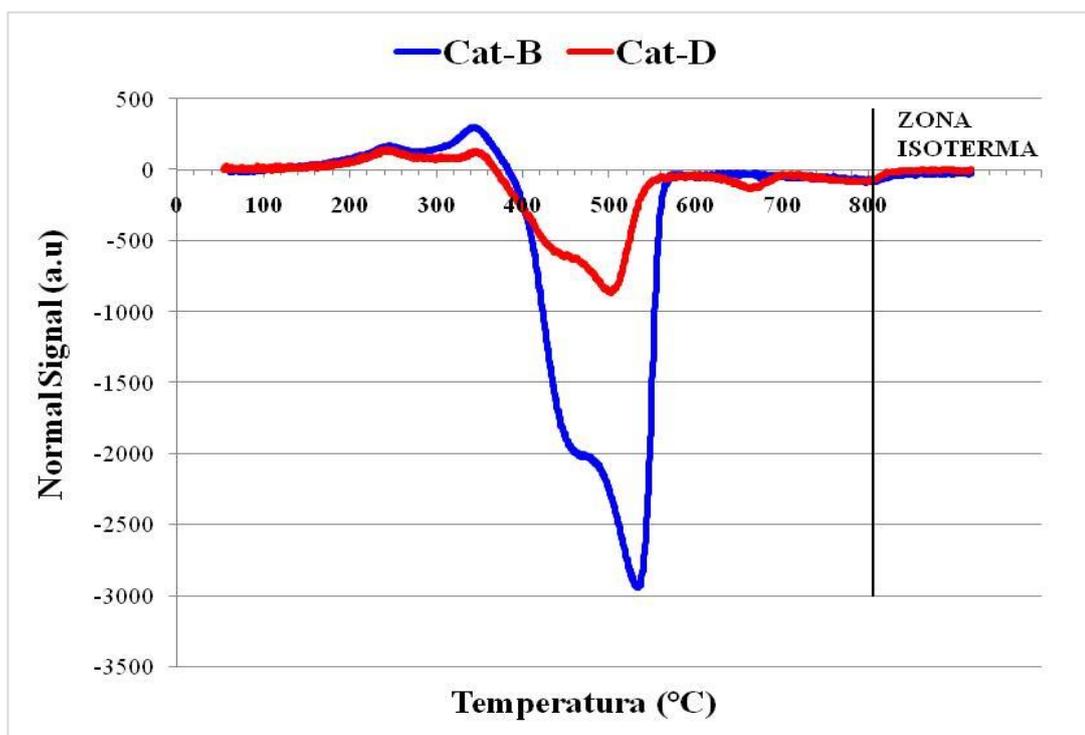


Figura 4.2.3.5: Profili di ossidazione dei catalizzatori esausti Cat-A (Pd/Pt:2) e Cat-D (Pd/Pt:2 + 0.5%K) ottenuti tramite O₂-TPO fino a 800 °C, in seguito alla prova catalitica con miscela surrogato e 50 ppm di zolfo

Osservando i profili di ossidazione emerge chiaramente non solo che nel caso del Cat-D la quantità complessiva di carbone depositato è minore, ma anche che il coke formato brucia ad una temperatura minore rispetto a quello presente sul Cat-B. Infatti, se si considera che l'area dei picchi è proporzionale all'evoluzione di CO e CO₂, si può dedurre che la presenza di K induce una minore formazione di carbone. Per quanto riguarda invece le temperature di combustione, in entrambi i profili si presentano una spalla e un picco marcato: per il Cat-B la spalla è a 430 °C mentre il picco cade a 500 °C; per il Cat-D invece la spalla si trova a 460 °C mentre il picco cade a 540 °C. Poiché per i Cat-D si registrano temperature di combustione minori,

questo risultato ha permesso di affermare ancora una volta che la presenza di K porta alla formazione di un carbone più facile da bruciare, quindi con caratteristiche più amorfe. Grazie all'analisi O₂-TPO l'effetto del K nel miglioramento dell'attività catalitica è stato verificato anche per i sistemi Pd/Pt, poiché infatti a parità di composizione dei due metalli, la riduzione dell'acidità del supporto va a modificare il meccanismo di disattivazione, come confermato dalla diversa morfologia del coke presente sui campioni.

In conclusione si può affermare che lo studio di nuovi sistemi bimetallici Pd/Pt ha portato a risultati molto promettenti, sia in termini di attività catalitica nella reazione di deidrogenazione, sia in termini di resistenza allo zolfo. Inoltre l'aggiunta del K al sistema Pd/Pt ha portato a esiti positivi, rendendo possibile contrastare al contempo la disattivazione da zolfo e quella da coke. I risultati ottenuti con il Cat-D in presenza di zolfo hanno infatti permesso di raggiungere un tempo di vita di circa 20 ore, quadruplicando quello raggiunto con il Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) nelle medesime condizioni di reazione.

4.3 Meccanismi di reazione e disattivazione: considerazioni finali

Finora sono state effettuate molte prove catalitiche e sono stati caratterizzati approfonditamente i prodotti di reazione ed i catalizzatori scaricati, non solo al fine di arrivare ad una formulazione utile ma soprattutto per comprendere i meccanismi sia di deidrogenazione sia di disattivazione di miscele di idrocarburi complesse. La comprensione di questi meccanismi permette di discriminare i fattori che concorrono ad amplificare determinate reazioni, rendendo così possibile costruire un catalizzatore contenente quegli elementi che siano in grado sia di aumentare il potere deidrogenante sia di resistere all'avvelenamento da zolfo e alla disattivazione da coke.

La disattivazione è infatti un fenomeno complesso causato da un insieme di fattori di difficile controllo, la cui azione non può essere completamente bloccata, ma soltanto

modulata agendo sulla composizione della fase attiva, oppure ottimizzando le condizioni operative.

Se si fa un passo indietro e si esaminano le condizioni operative utilizzate per i tests catalitici si nota subito che si lavora in condizioni non del tutto favorevoli alla deidrogenazione da un punto di vista termodinamico. Infatti la deidrogenazione è una reazione endotermica con aumento del numero di moli, quindi favorita ad alta temperatura e a basse pressioni, soprattutto bassa pressione parziale di idrogeno per spostare l'equilibrio a destra. Il fatto di lavorare a 10 bar con riciclo di H₂ è il risultato di una lunga serie di test volti ad ottimizzare le condizioni operative. Nel precedente lavoro di tesi [1] si erano ottimizzate le condizioni di reazione ma era rimasto aperto un interrogativo, cioè perché a pressione atmosferica le prestazioni del catalizzatore fossero estremamente peggiori se confrontate a pressioni maggiori, nonostante lavorare a pressione atmosferica fosse favorevole da un punto di vista termodinamico. Se si osserva la figura 4.3.1, si nota che conducendo la prova a pressione atmosferica il catalizzatore disattiva in poche ore con un andamento di tipo iperbolico. Questo andamento non si può attribuire a fenomeni diffusivi, che del resto sono stati esclusi nel lavoro precedente, ma l'unica spiegazione possibile si può attribuire alla differente velocità di disattivazione data dalla concentrazione dell'idrogeno sul catalizzatore e dalle condizioni di pressione che favoriscono parzialmente l'idrogenazione.

Per valutare l'effetto della pressione parziale dell'idrogeno sono state eseguite delle prove catalitiche sul Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) alimentando la miscela surrogato alla temperatura di 450 °C, variando il contenuto del riciclo di idrogeno e la pressione di esercizio. Osservando i grafici riportati in figura 4.3.1, emerge chiaramente quale sia l'effetto della pressione sulla produttività in idrogeno e sulla vita complessiva del catalizzatore. Infatti, nonostante la reazione sia favorita a basse pressioni (1 bar), quando il riciclo di idrogeno è basso (7%) il catalizzatore disattiva rapidamente poiché l'alta produttività iniziale comporta un'altrettanto rapida formazione di coke, che però non può essere contrastata dalla pressione parziale dell'H₂ riciclato. Quando invece si opera a bassa pressione (1 bar) ma con 50% di idrogeno in riciclo, la disattivazione risulta effettivamente molto più lenta, anche se la produttività complessiva è inferiore poiché naturalmente viene alimentato soltanto il 50% di

miscela surrogato reagente. Se invece si aumenta la pressione (5 bar), è possibile ridurre il riciclo di idrogeno (7%), poiché complessivamente la pressione parziale dell'idrogeno che agisce sul catalizzatore è più alta per l'effetto della pressione totale.

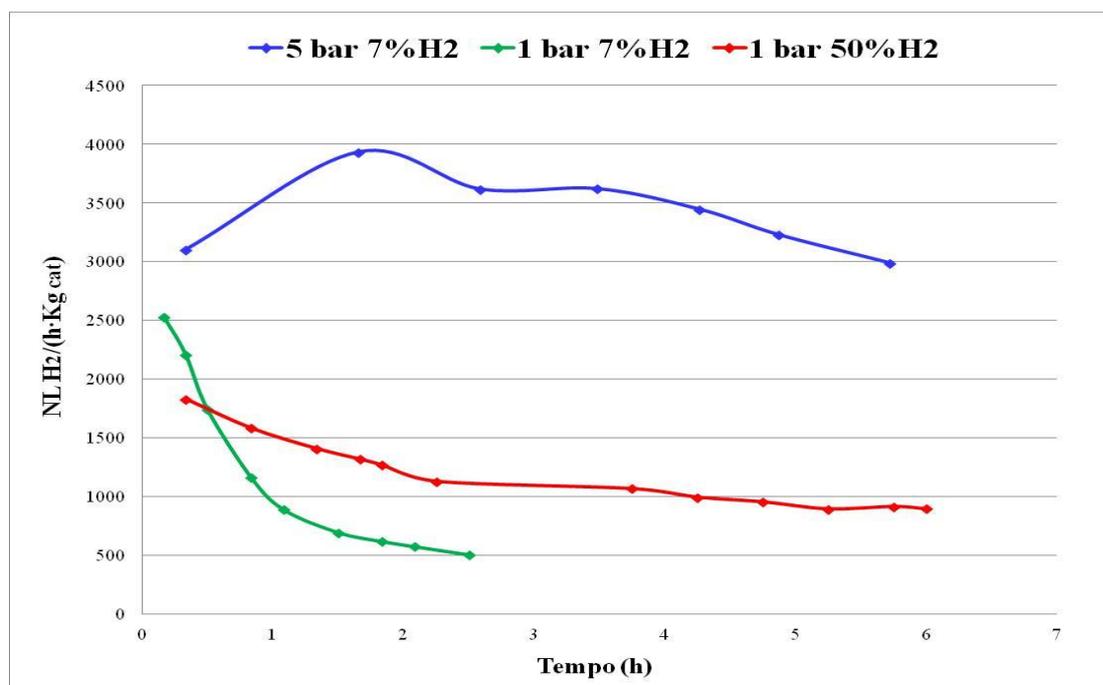


Figura 4.3.1: Produttività in H₂ per le prove catalitiche eseguite sul Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) alimentando la miscela surrogato, variando la pressione di esercizio e la percentuale di H₂ in ricircolo

Per valutare quantitativamente quale sia l'effetto della pressione parziale dell'idrogeno sul catalizzatore, sono state calcolate le concentrazioni molari rispettivamente della miscela surrogato e dell'idrogeno che agiscono sulla superficie del catalizzatore, nelle condizioni di reazione. Si sono ammessi: temperatura operativa 450 °C, alimentazione costante di miscela surrogato (93%), riciclo di idrogeno costante (7%), e a questo si è aggiunto il contributo medio dell'idrogeno prodotto nel corso della reazione. Come si può osservare dai valori riportati in tabella 4.3.1, si nota che operando a pressione atmosferica (1 bar), l'aumento del riciclo di H₂ da 7% a 50% comporta un piccolo incremento della concentrazione dell'idrogeno presente

sulla superficie (da 0.00861 a 0.0125 mol/L), mentre soltanto aumentando la pressione totale di esercizio (5 bar) è possibile raggiungere concentrazioni più alte, mantenendo comunque un modesto riciclo (7%). Operare in queste condizioni (5 bar, 7% H₂) è vantaggioso perchè è possibile raggiungere alte produttività in H₂ senza avere una rapida disattivazione, infatti la miscela surrogato è alimentata al 93%, e l'effetto della pressione permette di rallentare la formazione del coke.

| Condizioni di reazione | 1 bar 7% H ₂ | 1 bar 50% H ₂ | 5 bar 7% H ₂ |
|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Concentrazione Surrogato (mol/L) | 0.0168 | 0.00842 | 0.0783 |
| Concentrazione H ₂ (mol/L) | 0.00861 | 0.0125 | 0.0528 |

Tabella 4.3.1: Concentrazioni della miscela surrogato e di H₂ totale (contenuto del ricircolo più la media di H₂ prodotto dalla reazione) sul catalizzatore alla temperatura di 450 °C per le prove catalitiche eseguite sul Cat-1 (1%Pt, 1%Sn), variando la pressione e il ricircolo di H₂

Riassumendo, si può affermare che la pressione gioca un ruolo chiave nelle prestazioni dei catalizzatori in quanto ne riduce la velocità di disattivazione. Infatti se si opera a pressione atmosferica il catalizzatore è talmente attivo e la deidrogenazione talmente favorita che in pochissimo tempo si forma coke dagli idrocaburi deidrogenati. Se invece si lavora a pressioni superiori, da 5 bar fino a 10 bar, la reazione di idrogenazione (reazione inversa delle deidrogenazione) comincia ad essere parzialmente favorita, permettendo in parte di impedire la deidrogenazione completa degli idrocaburi, e favorendo al contempo l'idrogenazione parziale del coke e/o dei suoi diretti precursori. L'aumento di produttività all'inizio della reazione che si osserva passando dalla prova a pressione atmosferica a quella a 5 bar è un puro effetto di concentrazione dei reagenti sul catalizzatore. Infatti, se si confrontano i valori delle concentrazioni dei reagenti riportati in tabella 4.3.1, emerge chiaramente che a 5 bar

la concentrazione della miscela surrogato in fase gas è circa 5 volte quella presente quando si conduce la prova a 1 bar.

Un altro aspetto rimasto in sospeso riguardo la reattività di questi materiali nella reazione di deidrogenazione è l'attività catalitica dei sistemi a base di solo Pt supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, unitamente al ruolo dello stagno. Si era infatti notato che i sistemi contenenti Sn erano più stabili, raggiungendo tempi di vita nettamente maggiori se confrontati con sistemi contenenti solo Pt. Questo era stato spiegato assumendo che lo stagno modulasse l'attività del Pt riducendo il suo potere deidrogenante (anche mediante formazione di leghe) e che rallentasse la formazione del coke, inibendo le reazioni di deidrogenazioni successive responsabili della produzione dei precursori [46, 47].

Un fatto che all'apparenza sembrerebbe in controtendenza è che il Cat-3 contenente solo Pt mostra un tempo di vita nettamente più lungo rispetto a quello osservato per il Cat-1 contenente 1%Pt e 1%Sn, quando si esegue la prova catalitica alimentando cherosene desolfurato (ULSK). Infatti osservando i grafici riportati in figura 4.3.2, si nota chiaramente che l'attività catalitica del Pt (Cat-3) ha un comportamento anomalo cambiando l'alimentazione.

I test sono stati eseguiti alimentando alternativamente: miscela surrogato pura, cherosene desolfurato (ULSK), miscela surrogato con 3 ppm di zolfo (come 3-metil-tiofene), che corrisponde a un contenuto in zolfo pari a quello presente nel cherosene desolfurato (ULSK). Le prove catalitiche sono state eseguite nelle condizioni ottimizzate, 450 °C, 10 bar, 93% fuel in alimentazione, 7% riciclo di H_2 , fermata e spegnimento della reazione con un flusso di H_2 di 50 mL/min per tutta la notte.

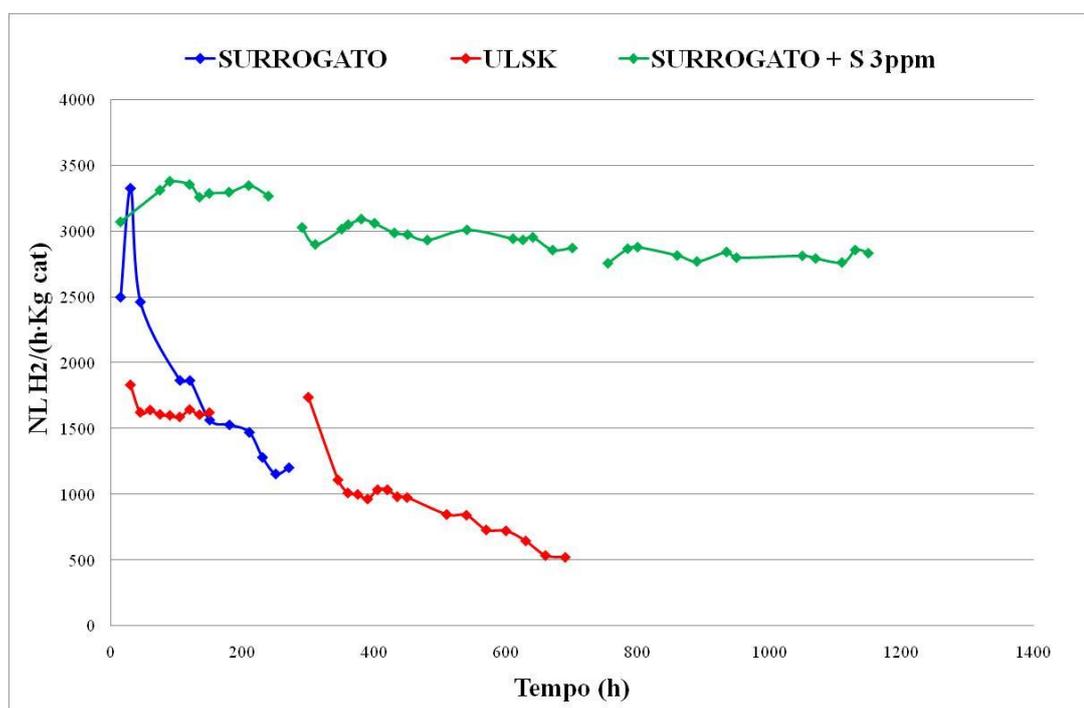


Figura 4.3.2: Produttività in H₂ per le prove catalitiche eseguite sul Cat-3 (1%Pt) alimentando alternativamente: miscela surrogato, ULSK (S < 3ppm), miscela surrogato con 3 ppm di zolfo

Osservando gli andamenti delle prove catalitiche riportate in figura 4.3.2 si ha in effetti un risultato inatteso, poiché la minore produttività in idrogeno si ottiene proprio in corrispondenza della prova con la miscela surrogato pura, reagente che invece sarebbe in grado di produrre il maggior quantitativo di idrogeno, garantendo peraltro una disattivazione più lenta poiché la miscela è esente da zolfo. Quando invece nell'alimentazione è presente un contenuto di zolfo in tracce (3 ppm, ULSK) si ottiene un risultato alquanto sorprendente, che permette di confermare il ruolo dello Sn quando questo è aggiunto come promotore nella fase attiva. Infatti, è proprio nella piccola quantità di zolfo presente nel fuel desolfurato che risiede la chiave della più lenta disattivazione. Lo zolfo è un veleno per il Pt, ma in piccole quantità questo non è sufficiente a disattivarlo completamente: l'azione che ne risulta è che lo zolfo presente modula l'attività del Pt rendendolo meno attivo, riducendo così complessivamente la formazione del coke, nello stesso modo in cui lo Sn agisce da promotore per il Pt.

A riprova di questo effetto è stata eseguita una prova con il medesimo catalizzatore Cat-3 (1%Pt) alimentando la miscela surrogato con 3 ppm di zolfo (come 3-metil-tiofene). Il risultato è lampante. Il catalizzatore mostra un'attività e un tempo di vita di gran lunga superiori al catalizzatore contenente anche Sn (Cat-1) quando addirittura viene alimentato surrogato privo di zolfo. Questo risultato è quindi un'ulteriore prova del fatto che il Pt è il metallo attivo nella deidrogenazione di molecole organiche ma che esso lo è talmente tanto che, se usato tal quale, porta ad una rapida disattivazione per formazione di coke. Per questo, infatti, una possibile soluzione per aumentare il tempo di vita di questo tipo di materiali è quello di modularne la reattività ad esempio con l'introduzione di Sn.

4.4 Possibili strategie per il miglioramento delle prestazioni catalitiche

Rileggendo in senso critico i risultati fino ad ora presentati e le conseguenti teorie derivanti da questi, emerge che la reazione di deidrogenazione di miscele di idrocarburi reali è un processo complesso. Lo studio della disattivazione ha permesso di comprendere i meccanismi che lo controllano e di individuare le reazioni che preferenzialmente portano alla formazione di idrogeno. È stato quindi possibile migliorare il tempo di vita del catalizzatore introducendo il potassio per limitare le reazioni catalizzate dall'acidità del supporto, e di impiegare opportune condizioni operative sempre volte a rallentare il più possibile l'inevitabile formazione di carbone. Fissati questi primi parametri è stato poi affrontato lo studio dell'altro grande problema che questa reazione presenta quanto è applicata su miscele reali: lo zolfo. È stato possibile applicare ai sistemi catalitici Pd/Pt tiorestanti gli stessi accorgimenti applicati ai catalizzatori standard Pt/Sn, portando anche in questo caso ad un notevole aumento del tempo di vita. Si è così giunti alla formulazione di un catalizzatore tiorestante in grado di produrre basse quantità di coke (Cat-D).

Nel capitolo precedente è stato mostrato come una variazione delle condizioni operative provochi un cambiamento sostanziale della reattività di questi sistemi e come l'aggiunta di alcune classe di molecole possa portare giovamento all'attività del catalizzatore.

In questo ultimo capitolo si vuole mostrare come ci siano ancora gradi di libertà nella conduzione di questa reazione e quindi la possibilità di ulteriori miglioramenti.

Per aumentare ulteriormente la resistenza alla disattivazione da coke, è possibile applicare alla nostra reazione alcuni accorgimenti che sono applicati nei processi di deidrogenazione industriali; sebbene infatti questi utilizzino substrati differenti e siano finalizzati alla produzione di olefine e non di idrogeno, è comunque possibile una sorta di parallelismo. Ad esempio il processo STAR (paragrafo 2.7.3), utilizzato per la deidrogenazione di paraffine leggere, rappresenta il processo più simile al nostro, in quanto utilizza lo stesso tipo di fase attiva (Pt/Sn supportato, drogato con metalli alcalini), lo stesso tipo di reattore (letto fisso tubolare isoterma) e condizioni operative simili (temperatura 600-700 °C, pressione 5 bar). La grande particolarità di questo processo è che vengono alimentati simultaneamente vapore acqueo e propano, in un rapporto molare compreso tra 3.5 e 4.2. L'azione del vapore gioca un ruolo fondamentale nel moderare la disattivazione da coke, poiché permette di inibire la deposizione del carbone, gassificando i depositi carboniosi. Considerando dunque l'effetto del vapore giocato nel processo STAR, si è deciso di alimentare acqua anche al nostro impianto, come fase liquida insieme alla cherosene desolfurato, dapprima arrivando a saturazione e poi in un contenuto pari a 1000 ppm.

Le prove sono state eseguite sul Cat-1 (1%Pt, 1% Sn) nelle condizioni di reazione ottimizzate: 450 °C, 10 bar, 93% fuel in alimentazione, 7% riciclo di H₂, fermata e spegnimento della reazione con un flusso di H₂ di 50 mL/min per tutta la notte.

Osservando i grafici riportati in figura 4.4.1, si vede come alimentando grandi quantità di vapore acqueo la produttività in idrogeno sia molto bassa. Analizzando i prodotti di reazione si è riscontrata la presenza massiccia di prodotti derivanti da idrocracking, dunque si è dedotto che quantità elevate di vapore cambiano la reattività di questi sistemi non ottenendo l'effetto desiderato di gassificazione del carbone ma

inducendo la formazione di paraffine a basso peso molecolare. Se invece si alimenta acqua in piccole quantità (1000 ppm) l'effetto sulla vita del catalizzatore è abbastanza marcato e il tempo di vita diventa doppio rispetto al sistema senza acqua.

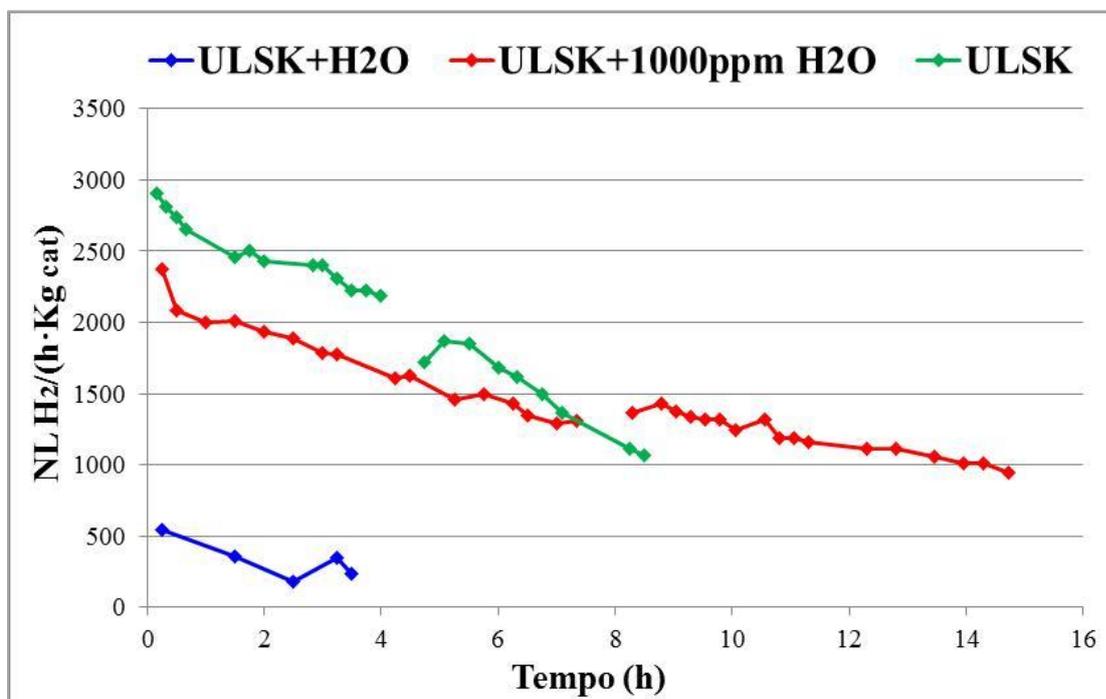


Figura 4.4.1: Produttività in H₂ per le prove catalitiche eseguite sul Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) alimentando alternativamente: ULSK, ULSK saturato d'acqua, ULSK con 1000 ppm di acqua

Differenze decisamente più marcate si osservano quando si alimentano 1000 ppm di acqua insieme al surrogato. In figura 4.4.2 è riportato il confronto tra le prove catalitiche eseguite con il Cat-1 alimentando rispettivamente la miscela surrogato, e la miscela surrogato con 1000 ppm di acqua. Osservando gli andamenti emerge che in questo caso l'aumento del tempo di vita è decisamente molto marcato. Utilizzando il cherosene reale questo avviene in misura minore, anche se bisogna comunque tenere in considerazione la diversa composizione del substrato e la presenza seppur minima di zolfo nel ULSK. Naturalmente questi primi risultati sono stati ottenuti sul catalizzatore Cat-1 non dopato con K, pertanto ci si aspetta un ulteriore miglioramento delle prestazioni con il catalizzatore Cat-2.

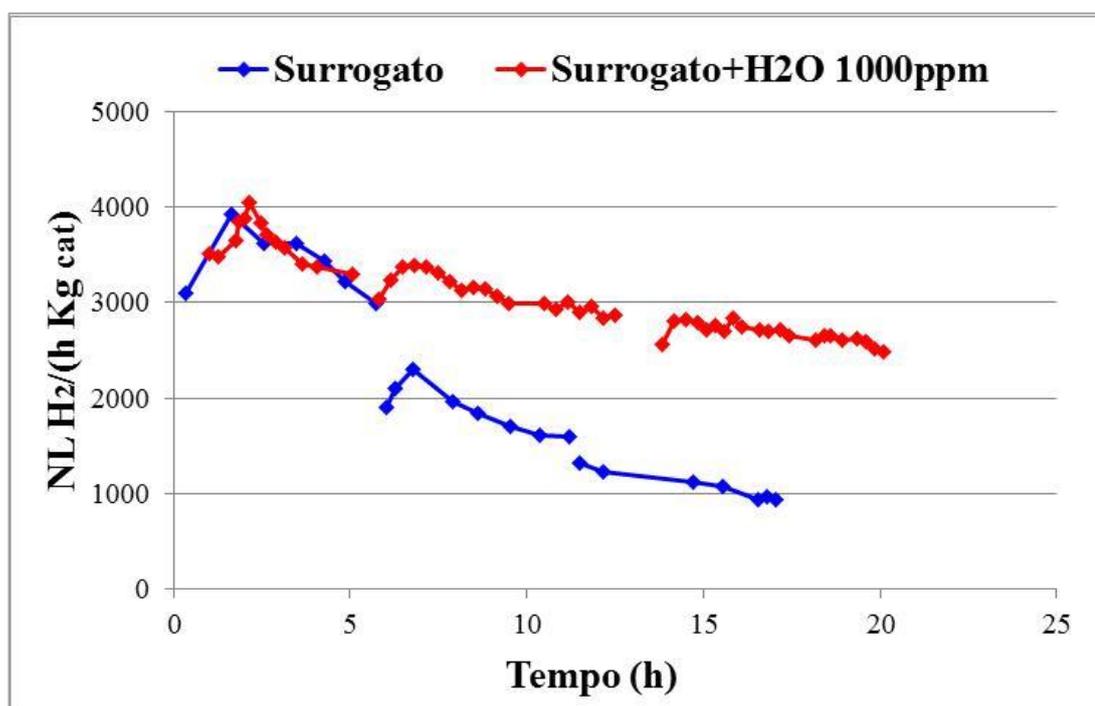


Figura 4.4.2: Produttività in H₂ per le prove catalitiche eseguite sul Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) alimentando rispettivamente miscela surrogato e miscela surrogato con 1000 ppm di acqua

Per valutare l'effetto dell'acqua nella formazione del coke, si è eseguita un'analisi Raman sul Cat-1 scaricato a seguito della prova catalitica con acqua e surrogato. Questo ha permesso di indagare l'azione dell'acqua sulla superficie del catalizzatore, valutando se questa provoca effettivamente un'alterazione morfologica del coke. Si sono eseguite delle mappe Raman su porzioni di campione di 100 μm^2 , e si sono registrati gli spettri per punti ad intervalli di 10 μm . Le mappe Raman sono state elaborate in funzione dell'intensità complessiva registrata rispetto alla linea di base, indicando con colori più intensi i punti del campione dell'area mappata in cui si trova il maggior contenuto di carbone. Osservando le figure riportate in seguito (Fig. 4.4.3) si può notare che la distribuzione del coke è estremamente eterogenea. Questa differenza è ancora più marcata se si confrontano gli spettri Raman registrati in punti diversi del campione: mentre i picchi non subiscono alterazioni significative, si ha una notevole variazione delle intensità registrate. Questo risultato è molto importante poiché permette di mettere in luce l'azione dell'acqua nella pulizia superficiale del

catalizzatore: essa non agisce infatti omogeneamente sulla superficie, ma ha un effetto locale su piccole porzioni che permette di liberare una parte dei siti coperti dal coke. Pertanto la pulizia della superficie avviene localmente, rallentando in questo modo la disattivazione dei siti, che riescono ad essere ciclicamente liberati dai depositi carboniosi, grazie alla gassificazione promossa dall'acqua.

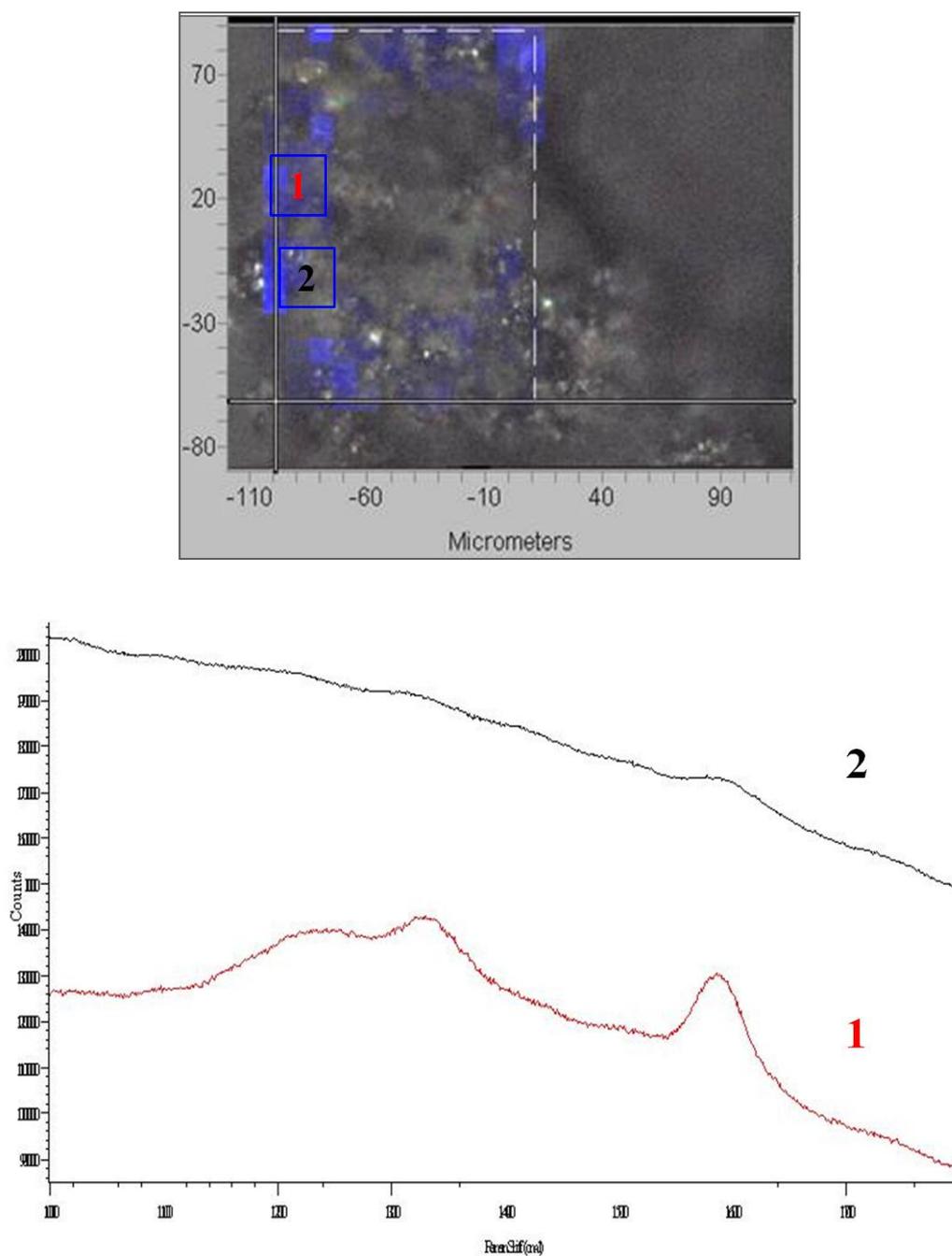


Figura 4.4.3: Mappa Raman registrata nel range spettrale tra $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$,

obbiettivo 20x, 100% potenza, laser a diodo (781 nm). Campione Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) scaricato a seguito della prova catalitica con miscela surrogato insieme a 1000 ppm di acqua. (1) spettro registrato sul punto 1, (2) spettro registrato sul punto 2.

L'impiego di acqua come inibitore della formazione di coke ha portato a risultati interessanti anche su miscele reali. Un ulteriore passo avanti può essere effettuato applicando questa tecnica a catalizzatori contenenti Pd, al fine di implementare la tioreistenza con la resistenza alla disattivazione da coke. Per questo si è eseguita una prova catalitica con il Cat-D (Pd/Pt:2 + 0.5%K), alimentando miscela surrogato con 1000 ppm di acqua e 50 ppm di zolfo (come 3-metil-tiofene). La reazione è stata condotta nelle condizioni ottimizzate. In figura 4.4.4 sono riportati i grafici di produttività per la prova condotta, a confronto con quella eseguita con il medesimo catalizzatore alimentando miscela surrogato e 50 ppm di zolfo, senza l'aggiunta di acqua.

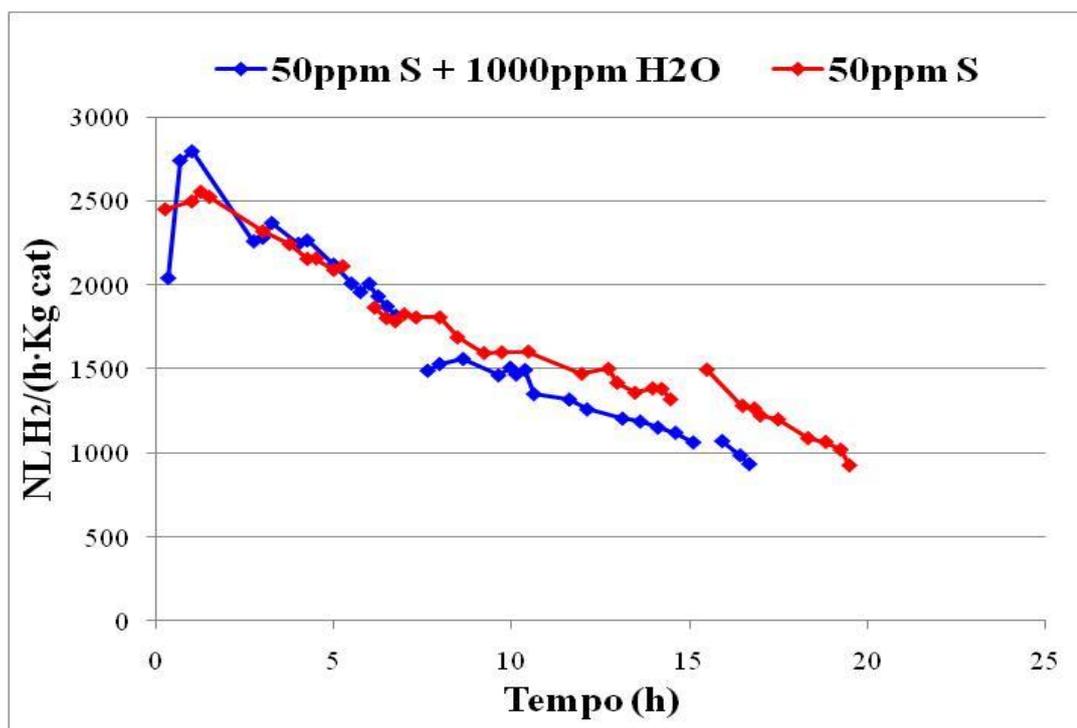


Figura 4.4.4: Produttività in H₂ per le prove catalitiche eseguite sul Cat-D (Pd/Pt:2 +0.5%K) alimentando rispettivamente miscela surrogato con 50 ppm di zolfo, e

miscela surrogato con 50 ppm di zolfo e 1000 ppm di acqua

Come si osserva dai profili delle prove catalitiche, i miglioramenti sperati non si sono verificati e il campione con coalimentazione di acqua mostra un andamento abbastanza simile a quello ottenuto senza alimentare acqua; anche il tempo di vita risulta paragonabile.

Le possibili spiegazioni possono essere sostanzialmente due. La prima si può imputare al fatto che, siccome la causa principale della disattivazione di questi campioni è dovuta allo zolfo, il guadagno in termini di vita del catalizzatore non risulta apprezzabile. La seconda può essere dovuta alla composizione del catalizzatore, che contenendo Pd al posto di Sn potrebbe non avere una formulazione idonea all'impiego di acqua.

Naturalmente, poichè la letteratura è molto povera di studi in merito a questi aspetti, sarà necessario un ulteriore approfondimento della reattività di questi sistemi. Pertanto questo ambito della ricerca risulta al momento un campo completamente aperto e inesplorato.

4.5 Bibliografia

-
- [1] E. Gianotti, Produzione di idrogeno “on-board” mediante deidrogenazione catalitica di kerosene, Tesi di laurea magistrale, Università di Bologna, a.a 2009-2010
- [2] S. He, W. Bi, Y. Lai, X. Rong, X. Yang, C. Sun, *J. Fuel Chem. Technol.* **38** (2010) 452- 457
- [3] H. Lieske, J. Völter, *J. Catal.* **90** (1984) 95 - 105
- [4] H. Verbeek, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **42** (1976) 179
- [5] C. L. Pieck, C. R. Vera, C. A. Querini, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* **278** (2005) 173 – 180
- [6] S. He, C. Sun, Z. Bai, X. Dai, B. Wang, *Appl. Catal. A* **356** (2009) 88 – 98
- [7] J. M. Badano, M. Quiroga, C. Betti, C. Vera, S. Canavese, F. Colma-Pascual, *Catal. Lett.* **137** (2010) 35-44
- [8] P. Reyers, G. Pecci, M. Morales, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* **163** (1997) 145-152
- [9] H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, J. Voelter, *J. Catal.* **81** (1983) 8-16
- [10] T. Huizinga, J. van Grondelle, R. Prins, *Appl. Catal.* **10** (1984) 199-213
- [11] D. Rajeshwer, A. G. Basrur, D. T. Gokak, K. R. Krishnamurthy, *J. Catal* **150** (1994) 135
- [12] R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal.* **71** (1981) 360
- [13] R. Srinivasan, B. H. Davis, *Appl. Catal.* **87** (1992) 45
- [14] A. Borgna, S. M. Stagg, D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 2077
- [15] N. Daisuke, S. Tomoya, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31** (1992) 14-19
- [16] C. A. Querini, S. C. Fung, *Appl. Catal. A* **117** (1994) 53-74
- [17] K. Liu, S. C. Fung, T. C. Ho, D. S. Rumschitzki, *Catalyst Deactivation* (1997) 625-638
- [18] J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, E. J. Churin, N. S. Fogoli, J. M. Parera, *Appl. Catal.* **5** (1983) 43-55
- [19] P. Praserthdam, N. Grisdanurak, W. Yuangsawatdikul, *Chem. Eng. J.* **77** (2000) 215-219
- [20] J. Robertson, *Prog. Solid State Chem.* **21** (1991) 199
- [21] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14 095
- [22] J. Barbier, *Catalyst Deactivation* (1987) 1-17
- [23] S. C. Fung, C. A. Querini, *J. Catal.* **138** (1992) 240-254
- [24] J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Marecot, J. P. Boitiaux, J. Cosyns, F. Verna, *Adv. Catal.* **37** (1990) 121

-
- [25] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. Fierro, *J. Catal.* **189** (2000) 184-194
- [26] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, *J. Catal.* **202** (2001) 162-168
- [27] Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka, *Appl. Catal. A* **322** (2007) 152-171
- [28] W. M. H. Sachtler, A. Yu. Stakheev, *Catal. Today* **12** (1992) 283
- [29] T-B. Lin, C-A. Jan, J.-R Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 4284
- [30] B. H. Cooper, B. B. L. Donnis, *Appl. Catal. A* **137** (1996) 203-223
- [31] S. Albertazzi, E. Rodriguez-Casetellon, M. Livi, A. Jimenez-Lopez, A. Vaccari, *J. Catal.* **228** (2004) 218-224
- [32] S. Albertazzi, G. Busca, E. Finocchio, R. Glöckler, A. Vaccari, *J. Catal.* **223** (2004) 372-381
- [33] K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet, J.-P. Gilson, *J. Catal.* **212** (2002) 63-75
- [34] H. Yosuda, Y. Yoshimura, *Catal. Lett.* **46** (1997) 43
- [35] T. Fujikawa, K. Idei, K. Ohki, H. Mizuguchi, K. Usui, *Appl. Catal. A* **205** (2001) 71-77
- [36] J. K. Lee, H. K. Rhee, *J. Catal.* **177** (1998) 208
- [37] H. Yasuda, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura. *Catal. Lett.* **54** (1998) 23
- [38] P. Gallezot, A. Alcaron-Diaz, J. A. Dalmon, A. J. Renouprez, B. Imelik, *J. Catal.* **39** (1975) 334
- [39] H. Deng, W. Hu, X. Shu, L. Zhao, B. Zhang, *Surf. Sci.* **517** (2002) 177
- [40] H. Jiang, H. Yang, R. Hawkins, Z. Ring, *Catal. Today* **125** (2007) 282-290
- [41] D. R. Alfonso, A.V. Cugini, D. C. Sorescu, *Catal. Today* **99** (2005) 315
- [42] L.-D. An, Y.-Q. Deng, T.-C. Xiao, H.-B. Xu, S.-L. Li, *Catal. Deact.* (1991) 577-580
- [43] T. B. Massalski (Ed.), Binary Alloy Phase Diagram 2nd ed., ASM International, 1992
- [44] G. Chen, W. T. Chou, C. T. Yeh, *Appl. Catal.* **8** (1983), 389
- [45] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **64** (2001)
- [46] R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal.* **71** (1981) 360-372
- [47] H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Appl. Catal.* **30** (1987) 69-80

5. Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è eseguito uno studio volto alla comprensione dei meccanismi di reazione e di disattivazione su sistemi catalitici a base di Pt supportato, applicati nella reazione di deidrogenazione parziale di combustibile avio. Questi studi hanno avuto come fine ultimo il delineamento di una formulazione catalitica in grado di soddisfare i requisiti richiesti per il processo. La complessità di questo problema ha suggerito un impostazione del lavoro suddivisa in diverse parti, valutando prima il contributo dei singoli parametri, e facendo in seguito confluire i risultati ottenuti in una unica soluzione sinergica. Il problema della disattivazione dei catalizzatori per la deidrogenazione di miscele di idrocarburi reali è scarsamente descritto in letteratura, in quanto gli unici parallelismi possibili possono essere fatti con le reazioni di idrogenazione. Lo studio è stato quindi articolato su due problematiche: la disattivazione per formazione di coke e l'avvelenamento da zolfo.

Proseguendo l'attività di ricerca precedentemente svolta su catalizzatori a base di Pt/Sn supportati (parag. 2.8.3), si è dedicato il lavoro al miglioramento delle prestazioni di questi catalizzatori, studiando prima la disattivazione da coke, poi quella da zolfo. In particolare, la prima parte della ricerca ha messo in luce come avviene la disattivazione da coke su catalizzatori Pt/Sn utilizzati in reazioni di deidrogenazione, per riuscire a determinare come si correlano l'attività catalitica e il meccanismo di reazione, quando si varia la tipologia di reagente idrocarburico alimentato. Poiché lo studio di questi sistemi catalitici era stato precedentemente svolto focalizzandosi soltanto sulla ricerca di una formulazione in grado di raggiungere i target necessari in termini di produttività in idrogeno, si è fatto un passo avanti cercando di indagare perché i materiali studiati mostravano le prestazioni ottenute. Per questo, si è studiato il comportamento catalitico dei sistemi Pt/Sn dapprima su molecole organiche singole, per passare poi in secondo momento allo studio su miscele complesse e infine su cherosene avio (Jet-A1 desolfurato). Le molecole singole alimentate sono state scelte in modo da essere rappresentative delle diverse classi di composti costituenti il cherosene avio: si sono utilizzati metil-

cicloesano, per gli idrocarburi ciclici, e dodecano, per gli idrocarburi lineari. Le prove eseguite sul Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) hanno messo in luce la marcata differenza in termini di produttività in idrogeno che si ottiene quando si conducono le reazioni alimentando rispettivamente metilcicloesano e dodecano. La reazione di deidrogenazione del metilcicloesano è selettiva a toluene e produce idrogeno con un rapporto 3:1 in moli, mentre la deidrogenazione del dodecano non è una reazione selettiva ma coinvolge diverse reazioni secondarie, quali cracking e idrocracking che sono promosse dall'acidità del supporto, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Alimentando metilcicloesano si è ottenuta una produttività di idrogeno tre volte superiore a quella ottenuta alimentando dodecano: il motivo è da attribuire al fatto che il dodecano produce idrogeno soltanto tramite le reazioni di deidrociclicizzazione, poiché infatti le reazioni di cracking e di idrocracking portano ad olefine e idrocarburi lineari a minor peso molecolare, senza coproduzione di H_2 . I meccanismi di reazione ipotizzati sono stati confermati dalle caratterizzazioni eseguite sui campioni scaricati dopo reazione; le analisi GC-MS hanno permesso di confermare la presenza di sottoprodotti di cracking e idrocracking, mentre la spettroscopia Raman e le analisi O_2 -TPO hanno messo in luce le caratteristiche morfologiche del coke formato sulla superficie dei catalizzatori. Il coke si forma a partire da precursori olefinici, che reagiscono con aromatici e lineari mediante reazioni di polimerizzazione; questo meccanismo di reazione porta alla formazione di carbone che può avere caratteristiche ordinate, quando si presenta con una struttura tipo grafite, oppure caratteristiche amorfe, quando sono presenti polimorfi con struttura disordinata. La spettroscopia Raman ha permesso di determinare il grado di ordine del carbone presente sui diversi campioni, valutandone singolarmente il contributo delle bande caratteristiche. Questi studi hanno permesso di dimostrare che la morfologia del coke dipende dai precursori che si formano in ambiente di reazione, mostrando chiaramente come la morfologia del carbone dipenda fortemente dalla struttura chimica delle molecole alimentate, dalle caratteristiche del catalizzatore e soprattutto dall'acidità del supporto. Eseguendo le prove catalitiche con il campione Cat-2 contenente K (1%Pt, 1%Sn), la minore acidità del sistema ha portato, a parità di molecola alimentata (dodecano), a una riduzione della produttività in idrogeno, accompagnata da un aumento del contributo amorfo nella morfologia del carbone

formato. Questo è stato confermato anche dalle analisi O₂-TPO che hanno messo in luce il legame tra la temperatura di combustione del carbone e le sue caratteristiche morfologiche: tanto più il carbone presenta una struttura ordinata di tipo grafítico, tanto più è difficile da bruciare; al contrario, all'aumentare del contributo amorfo, si riduce la temperatura di combustione. Le analisi O₂-TPO hanno confermato quanto osservato mediante spettroscopia Raman, ovvero che riducendo l'acidità del supporto aumenta il contributo amorfo del coke, poiché le reazioni di cracking responsabili della formazioni dei precursori olefinici vengono effettivamente inibite.

Lo studio della disattivazione è stato esteso al comportamento delle miscele complesse, ovvero la miscela surrogato e il cherosene avio desolfurato (ULSK). I test catalitici hanno evidenziato nuovamente la correlazione tra disattivazione e composizione della miscela reagente, in particolare nel caso del surrogato si è potuto riscontrare l'effetto delle composizione dei singoli reagenti, sia in termini di produttività in idrogeno, sia in termini di disattivazione da coke. Passando dalle molecole singole ad una miscela di cinque molecole (surrogato) si riesce infatti ad evidenziare come il contributo dei singoli sia determinante: il coke formato sui catalizzatori scaricati ha caratteristiche molto affini a quelle osservate a seguito della reazione con dodecano, a parità di catalizzatore utilizzato. Nel caso del cherosene desolfurato è possibile fare un parallelismo con i risultati ottenuto per la miscela surrogato. Infatti, sebbene la complessità della composizione sia elevata, i risultati ottenuti sono in linea con quanto osservato con miscele più semplici. Bisogna infatti ricordare che il cherosene avio è comunque costituito dalle medesime classi di composti presenti nel surrogato, anche se naturalmente ognuna di queste è rappresentata da una varietà di molecole diverse. In ambiente di reazione questi componenti danno comunque luogo alle stesse tipologie di reazioni che si verificano con il surrogato, anche se il contenuto di molecole potenzialmente precursori di coke è di fatto più elevato; questo permette di spiegare perché la disattivazione che si osserva avviene in tempi minori e il tipo di carbone che ne risulta presenta una morfologia più ordinata. Della composizione del cherosene risente, naturalmente, anche la produttività in idrogeno, a causa della minore disponibilità di molecole facilmente deidrogenabili (metilciclesano, decalina e tetralina). Ad ogni modo, anche

in questo caso le analisi Raman e O₂-TPO hanno permesso di caratterizzare il coke presente, avvalorando nuovamente i meccanismi di reazioni ipotizzati in precedenza. In ultima analisi bisogna rammentare che il cherosene desolfurato utilizzato nelle prove catalitiche presenta un contenuto di zolfo pari a 3 ppm, che contribuisce negativamente aumentando la velocità di disattivazione.

In conclusione, lo studio del coke nei sistemi Pt/Sn ha permesso di determinare i meccanismi di reazione che avvengono nel processo di deidrogenazione, mettendo in luce i fattori da cui dipende la produzione di idrogeno, e gli effetti che concorrono alla disattivazione del catalizzatore, fino ad ora poco noti in letteratura. Dai risultati ottenuti è stato possibile ipotizzare un miglioramento della vita di questi sistemi catalitici, agendo in primo luogo sulla formulazione del materiale, ma anche sulle condizioni operative e, possibilmente, sulla composizione dell'alimentazione reagente, privilegiando alcune frazioni.

Un ultimo parametro su cui indirettamente si sono ottenute informazioni è la rigenerazione. Anche questo aspetto gioca un ruolo chiave, in quanto, soprattutto nello scale-up, può determinare la fattibilità o il fallimento di un processo. In questo caso si è visto che per catalizzatori dopati con K la combustione del carbone avviene a temperature inferiori a 500 °C, ovvero ad una temperatura vicina a quella di esercizio. Inoltre il contenuto complessivo di carbone sul campione scaricato è significativamente minore quando è presente K. Questo ha permesso di supporre che il trattamento di rigenerazione non provochi alterazioni del catalizzatore, soprattutto relativamente al sintering della fase attiva.

La seconda parte del lavoro di tesi è stata invece dedicata allo studio dei sistemi bimetallici Pd/Pt, come possibili candidati per la deidrogenazione di idrocarburi contenenti zolfo. Al riguardo la letteratura riporta studi sull'applicazione di questi sistemi unicamente in reazioni di idrogenazione, pertanto l'utilizzo di questi materiali nelle reazioni di deidrogenazione è da considerarsi un lavoro assolutamente pionieristico. Sebbene infatti siano note le capacità idrogenanti di Pd/Pt e in particolare la resistenza allo zolfo di questi sistemi bimetallici, finora la loro applicazione è stata limitata a reazioni di idrogenazioni di aromatici, per aumentare il

numero di cetano della frazione della nafta. In questo lavoro si è studiata l'attività catalitica in deidrogenazione dapprima del Pd supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e a seguire dei sistemi misti Pd/Pt a rapporti molari diversi, 1:1, 2:1 e 4:1, anch'essi supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con un contenuto totale di metallo pari al 2% in peso. Si sono ottenuti risultati molto interessanti: eseguendo le prove catalitiche con la miscela surrogato, il catalizzatore contenente solo Pd ha mostrato un'attività deidrogenante inferiore a quella del solo Pt. Questo dato sperimentale ha messo in luce un risultato assolutamente nuovo, ovvero che il comportamento del Pd noto in idrogenazione non è ugualmente ascrivibile anche per le reazioni di deidrogenazione. Eseguendo poi le medesime prove catalitiche sui sistemi misti Pd/Pt a diverso rapporto molare (Cat-A, Cat-B e Cat-C), si è ottenuto un altro risultato sorprendente: tutti e tre i catalizzatori hanno mostrato un'alta attività catalitica in deidrogenazione, raggiungendo tempi di vita notevolmente migliori rispetto a quelli ottenuti col sistema classico Pt/Sn Cat-1 (1%Pt, 1%Sn). La disattivazione si è raggiunta infatti dopo circa 30 ore di reazione, mentre a parità di condizioni e di alimentazione, il Cat-1 raggiungeva il target minimo di produttività dopo circa 17 ore. Per valutare se risultava evidente una diversa disattivazione, i catalizzatori scaricati dopo reazione sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman e analisi $\text{O}_2\text{-TPO}$, per studiare la morfologia del coke nello stesso modo eseguito per i campioni Pt/Sn. Dalle analisi eseguite è emerso che il carbone presente sui campioni Pd/Pt ha una struttura diversa rispetto al carbone osservato per i catalizzatori Pt/Sn, confermando quindi i diversi andamenti di disattivazione osservati nelle prove catalitiche. La sua struttura è infatti più amorfa rispetto a quella del coke presente sul Cat-1, e la sua combustione avviene ad una temperatura inferiore di circa 20 °C. Pertanto si è potuto determinare che il catalizzatore con le migliori prestazioni catalitiche nella deidrogenazione della miscela surrogato è il Cat-A, con un rapporto Pd/Pt pari a 1.

Da questi risultati si è potuto scoprire non solo che i sistemi Pd/Pt sono attivi nelle reazioni di deidrogenazione di idrocarburi, ma anche che risultano catalizzatori promettenti in termini di disattivazione e di tempo di vita, grazie al contributo sinergico di Pt e Pd.

Lo studio dei sistemi Pd/Pt ha messo in luce l'importanza del rapporto molare tra i due metalli unitamente al ruolo cardine del Pt come fase attiva deidrogenante: osservando i risultati ottenuti si è potuto verificare che quando il contenuto del Pt è inferiore all'1% in peso, l'attività catalitica ha un crollo, che risulta decisamente marcato quando si opera in presenza di zolfo. Alimentando infatti 50 ppm di zolfo (come 3-metil-tiofene) insieme alla miscela surrogato, i catalizzatori Pd/Pt hanno mostrato una notevole tioresistenza, raggiungendo tempi di vita di circa 14 ore. Questi dati risultano fortemente incoraggianti, e hanno permesso non solo di individuare una formulazione promettente per la deidrogenazione di idrocarburi, ma anche un sistema in grado di garantire ottime prestazioni catalitiche in presenza di zolfo. La tioresistenza ha mostrato di essere fortemente dipendente dal rapporto molare Pd/Pt, anche se i risultati ottenuti sono in apparente controtendenza con agli studi riportati su questi catalizzatori per reazioni di idrogenazione. Mentre infatti in letteratura la maggiore resistenza allo zolfo si osserva in corrispondenza del rapporto molare Pd/Pt pari a 4, nel nostro caso questa formulazione ha mostrato le prestazioni peggiori. Questo risultato ha permesso di mettere in luce per la prima volta l'effetto del rapporto molare Pd/Pt nella resistenza da zolfo, dimostrando che questa dipendenza non segue il comportamento osservato per le reazioni di idrogenazioni. Il catalizzatore che infatti ha mostrato il migliore compromesso in termini di stabilità e di resistenza allo zolfo è stato il Cat-B (Pd/Pt:2). Per ridurre ulteriormente la disattivazione da coke, il Cat-B è stato drogato con K: questo nuovo catalizzatore ha mostrato un tempo di vita ancora maggiore, raggiungendo la disattivazione in 20 ore, e non più in 14. Le analisi Raman e O₂-TPO del campioni scaricato hanno permesso di dimostrare nuovamente la variazioni morfologiche del coke che si forma quando nel catalizzatore è presente K, dimostrando quindi che la riduzione dell'acidità è vincente anche per sistemi Pd/Pt, quando questi sono utilizzati nella reazione di deidrogenazione di idrocarburi contenenti zolfo.

Gli studi svolti hanno permesso di tracciare una serie di linee guida in grado di portare ad un progressivo miglioramento dei sistemi catalitici. Questo ha permesso di chiarire soprattutto il ruolo dei componenti della fase attiva e l'effetto di alcune condizioni

operative. Ad esempio, si è potuto confermare che l'azione dello Sn è quella di diminuire il potere deidrogenante del Pt mediante la formazione di leghe, mentre si è approfondito il ruolo fondamentale della pressione nella conduzione della reazione. Pressioni operative comprese tra i 5 e i 10 bar permettono infatti di rallentare la disattivazione da coke, favorendone la parziale idrogenazione che sostanzialmente sfavorisce le reazioni di deidrogenazioni consecutive responsabili della formazione del coke. Questo effetto ha portato a supporre che l'impiego di vapore acqueo in ragione di 1000 ppm potesse incrementare positivamente l'azione di gassificazione dei depositi carboniosi, ipotesi che si è confermata su catalizzatori Pt/Sn con un notevole aumento del tempo di vita.

In conclusione, questo lavoro ha permesso di comprendere molti aspetti fino ad ora inesplorati sulla deidrogenazione catalitica di idrocarburi. I risultati ottenuti hanno permesso di mettere in luce gli aspetti che devono essere ancora implementati per sviluppare ulteriormente questo tipo di processo, allo scopo di migliorare il più possibile la produzione di idrogeno mediante deidrogenazione catalitica.

Ringraziamenti

Ringrazio i membri del progetto europeo “GREENAIR” per aver avuto l’opportunità di svolgere questo lavoro di tesi, in particolare Johnson Matthey, EADS, CNRS, EFCECO, CESA e HyGEAR.

Ringrazio la dott.ssa Stefania Albonetti e il prof. Angelo Vaccari per aver seguito attivamente questo lavoro.

Ringrazio il dott. Carlo Lucarelli per tutto quello che mi ha insegnato quotidianamente in laboratorio, per la disponibilità e la pazienza.

Ringrazio tutto il gruppo di Sviluppo Processi del Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, per aver reso piacevoli e formativi questi mesi trascorsi in laboratorio.

Infine, Grazie...

A Paolo, per essermi accanto da cinque anni.

A mio fratello Nicola, per avermi fatto capire la bellezza della ricerca scientifica.

A miei genitori, per tutti i sacrifici che hanno fatto per permettermi di studiare.

Ai miei zii, Giovanna, Giorgio ed Enrico, per volermi bene come una figlia.

A tutta la mia famiglia, per il sostegno e l’affetto che mi hanno sempre trasmesso.

A Giada, Francesca e Melissa, per esserci sempre, da sempre.

A tutti i miei compagni di corso, per aver reso questi cinque anni un’esperienza meravigliosa.

*“O frati, dissi, “ che per cento milia
perigli siete giunti a l’occidente,
a questa tanto picciola vigilia
d’i nostri sensi ch’è del rimanente
non vogliate negar l’esperienza,
di retro al sol, del mondo senza gente.*

*Considerate la vostra semenza:
fatti non fosti a viver come bruti,
ma per seguir virtute e conoscenza”.*

*Li miei compagni fec’io sì aguti,
con questa orazion picciola, al cammino,
che a pena poscia li avrei ritenuti,
e volta nostra poppa nel mattino,
de’ remi facemmi ali al folle volo,
sempre acquistando dal lato mancino.*

(Inferno, XXVI, 112)