

**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

**Deidrogenazione catalitica di cherosene  
per la produzione di H<sub>2</sub> “on-board”:  
studio della disattivazione dei catalizzatori**

**TESI DI LAUREA SPERIMENTALE**

Presentata da

**Chiara Molinari**

Relatore

**Dott.ssa Stefania Albonetti**

Correlatori

**Dott. Carlo Lucarelli**

**Prof. Angelo Vaccari**

**Dott.ssa Diletta Di Domenico**

II sessione

---

Anno Accademico 2011/2012

---



## **Parole chiave:**

Idrogeno

Deidrogenazione

Catalizzatori Pt-Sn

Catalizzatori CoP/Ni<sub>2</sub>P

Disattivazione



# Indice

<b>1</b>	<b>Scopo del lavoro .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Introduzione .....</b>	<b>2</b>
2.1	Produzione di idrogeno.....	3
2.2	Celle a combustibile .....	5
2.3	Stoccaggio dell'idrogeno.....	9
2.4	Deidrogenazione.....	11
2.5	Deidrogenazione catalitica .....	13
2.5.1	Catalizzatori per la deidrogenazione .....	13
2.5.2	Processi industriali di deidrogenazione .....	18
2.6	Deidrogenazione di idrocarburi ciclici per la produzione di idrogeno .....	19
2.7	Disattivazione dei catalizzatori Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
2.7.1	Disattivazione per formazione di coke superficiale.....	22
2.7.2	Disattivazione per avvelenamento da zolfo.....	24
2.8	Rigenerazione dei catalizzatori Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
2.9	Catalizzatori tioresistenti .....	27
2.10	Sommario delle attività precedenti.....	30
2.11	Bibliografia:.....	31
<b>3</b>	<b>Parte sperimentale .....</b>	<b>39</b>
3.1	Descrizione dell'impianto .....	39
3.2	Reagenti.....	41
3.3	Preparazione dei catalizzatori.....	43
3.4	Attività catalitiche .....	44
3.5	Elaborazione dei risultati sperimentali .....	47
3.5.1	Calcolo della produttività .....	47
3.5.2	Calcolo delle conversioni .....	48
3.6	Tecniche di caratterizzazione .....	48

3.6.1	Spettroscopia Raman.....	50
3.6.2	Area superficiale e porosità.....	49
3.6.3	Analisi TPD/R/O.....	48
3.6.4	Diffrattometria ai raggi X.....	49
3.6.5	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X.....	49
3.6.6	Analisi elementare.....	48
3.6.7	Spettrometria di massa .....	50
3.7	Bibliografia .....	51
<b>4</b>	<b>Risultati e discussione.....</b>	<b>52</b>
4.1	Disattivazione per formazione di coke.....	53
4.1.1	Influenza dell'alimentazione sulla disattivazione .....	55
4.1.2	Rigenerazione.....	70
4.1.3	Diminuzione della velocità di disattivazione .....	79
4.2	Disattivazione per avvelenamento da zolfo .....	86
4.2.1	Caratterizzazione dei catalizzatori .....	87
4.2.2	Reazione con miscela surrogato.....	92
4.2.3	Reazione con fuel reale .....	102
4.3	Bibliografia .....	105
<b>5</b>	<b>Conclusioni.....</b>	<b>106</b>

# 1 Scopo del lavoro

Questo lavoro di tesi è stato sviluppato nell'ambito del progetto europeo "GREEN AIR" (7FP – Transport), svolto in collaborazione con diversi enti europei, pubblici e privati. Si tratta di un programma finalizzato alla produzione di idrogeno "on – board" per deidrogenazione catalitica di cherosene avio, da alimentare ad un sistema di fuel cells per la produzione di energia elettrica necessaria al funzionamento della strumentazione e dei sistemi di comando degli aeroplani.

La particolare applicazione della reazione di deidrogenazione e le stringenti specifiche di progetto richieste rendono necessari alcuni approfondimenti volti a chiarire aspetti ancora oscuri, nonostante questa reazione sia ben nota ed industrialmente applicata per la produzione di olefine.

L'obiettivo che ci si è posti è stato quello di investigare i meccanismi di reazione e di disattivazione al fine di correlarli da un lato alla formulazione del catalizzatore e dall'altro alla composizione dei combustibili avio.

La comprensione dei fenomeni che avvengono a livello molecolare appare dunque l'unica strada percorribile per delineare delle linee guida generali al fine di formulare un sistema catalitico performante per l'applicazione richiesta.

Saranno dunque da comprendere non solo i meccanismi di reazione delle differenti molecole, ma anche come queste possano interferire tra loro quando la complessità dei sistemi aumenta in maniera esponenziale, questo senza tralasciare il problema dello zolfo che non è presente nei processi industriali, ma che è contenuto in quantità rilevanti nei combustibili avio.

Attraverso questo studio ci si aspetta quindi di poter costruire un processo che possa rispettare a pieno le specifiche richieste.

## 2 Introduzione

Negli ultimi anni la richiesta energetica mondiale in costante aumento si è dovuta confrontare con una crisi energetica associata principalmente ad un esaurimento delle risorse fossili [1]. A questa si aggiunge un aumento delle problematiche ambientali; il largo utilizzo di combustibili fossili per la produzione energetica è considerata la maggior fonte di origine antropica di anidride carbonica. Oltre alla diminuzione della disponibilità di petrolio ed alla instabilità politica delle regioni aventi grandi riserve di petrolio, normative sempre più stringenti associate alle emissioni rendono necessari combustibili alternativi alle materie prime fossili.

Delle tecnologie alternative attualmente in fase di studio vengono prese in considerazione la rinnovabilità ed i problemi ambientali relativi al loro utilizzo.

In quest'ottica l'interesse nei confronti dell'idrogeno è notevolmente aumentato.

Un altro motivo del crescente interesse nei confronti dell'idrogeno è dato dalla necessità di trovare carburanti per il settore dei trasporti, a causa del forte aumento della richiesta soprattutto da parte dei paesi emergenti. L'utilizzo di celle a combustibile per l'autotrazione può comportare un notevole miglioramento in termini ambientali e di salute, procurando ad esempio benefici in termini di qualità dell'aria urbana [2].

Numerosi lavori hanno affrontato questo problema, alcuni dei quali concentrandosi in particolare sul mercato dell'idrogeno come combustibile e sulla diffusione del mercato di veicoli alimentati a fuel cell [3,4]. Ciò che emerge da questi studi è come la scarsa disponibilità di infrastrutture, come stazioni di rifornimento, risulti ai primi utilizzatori un aspetto più critico rispetto al costo della tecnologia.

A differenza dal petrolio, l'idrogeno non è una fonte energetica primaria ma un vettore energetico; diventa quindi necessario sviluppare tecnologie efficienti per la sua produzione [5].

Attualmente oltre il 90% viene ottenuto per steam reforming del gas naturale, in quanto si tratta dell'unico processo che permetta ad oggi di avere un netto recupero di energia. Altre tecnologie possibili a partire da materie prime rinnovabili, come elettrolisi dell'acqua [6-9], processi che sfruttano l'energia solare [10], le biomasse [11-13] ed i rifiuti [14], non permettono attualmente di ottenere un guadagno energetico.

Nel caso particolare delle biomasse, essendo queste caratterizzate da una stagionalità associata alla loro produzione, la possibilità di sfruttare l'idrogeno per stoccarne l'energia ne permetterebbe una più ampia diffusione sul mercato.

La maggior parte dell'idrogeno attualmente prodotto viene utilizzato nell'industria chimica per la produzione di ammoniaca (49%), nei processi di raffinazione quali idrodesolforazione ed idrodeazotazione (37%), produzione di metanolo (8%), per la produzione di idrocarburi da syn gas e come agente riducente nei processi di saldatura in ambito metallurgico.

L'idrogeno ha un'importanza strategica nel perseguimento di un sistema energetico a basse emissioni, pulito e sostenibile. Inoltre è possibile individuarvi un ruolo chiave nel sviluppo energetico dei prossimi anni, sia in termini di energia che di mobilità, rispondendo alle due sfide principali; una sicurezza degli approvvigionamenti energetici ed una riduzione delle cause dei cambiamenti climatici.

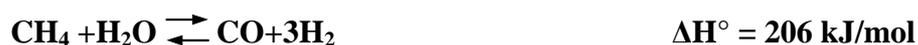
## 2.1 Produzione di idrogeno

Nonostante i numerosi studi per la produzione di idrogeno a partire da materie prime rinnovabili, i principali processi attualmente utilizzati, aventi le tecnologie più sviluppate, sono quelli che partono da materie prime fossili.

### **Steam reforming del metano (o gas naturale) [15-17]**

Lo steam reforming del metano (o del gas naturale) è il processo industriale più utilizzato per la produzione di gas di sintesi o idrogeno. Circa il 50% della richiesta di idrogeno è soddisfatta per mezzo di impianti di questo tipo. Negli ultimi anni, causa la maggior richiesta di idrogeno, si è avuto un notevole miglioramento di questa tecnologia.

Il processo coinvolge la seguente reazione;



### **Reforming autotermico [18-20]**

Il reforming autotermico è stato utilizzato per la produzione di idrogeno fin dalla fine degli anni '50. Si tratta della tecnologia maggiormente utilizzata per produrre sin gas per la sintesi di metanolo e combustibili mediante il processo Fischer-Tropsch. Le reazioni coinvolte sono;



L'idrocarburo viene fatto reagire con una miscela di ossigeno e vapore in una fiamma sub stechiometrica. La composizione del gas è funzione dell'equilibrio termodinamico in funzione della temperature e pressione in uscita dal reattore.

### **Ossidazione parziale [21-23]**

Si tratta del metodo più diretto ed economico per la produzione di gas di sintesi; è la reazione di parziale ossidazione del metano o frazioni petrolifere leggere. A seconda della tecnologia il processo può essere o meno catalitico.



Il processo porta ad un gas con rapporto H<sub>2</sub>/CO compreso tra 1,7 ed 1,8.

La produzione di gas di sintesi attraverso questo processo non permette di ottenere elevata selettività.

### **Water gas shift [24-26]**

Si tratta di una reazione che permette la produzione di idrogeno attraverso la conversione di CO in CO<sub>2</sub>. Generalmente è associata a processi, quali steam reforming, che producono miscele di CO e H<sub>2</sub>.



### **Gassificazione del carbone [24,27,28]**

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



### Dry reforming [22,23,29]

Si tratta di una reazione di reforming del metano che utilizza CO<sub>2</sub> al posto del vapore acqueo. L'interesse ambientale per questo processo è la produzione di gas di sintesi a partire da un gas serra.



Accanto alle tecnologie tradizionalmente utilizzate si stanno sviluppando molti processi basati sull'utilizzo di risorse rinnovabili. Oltre ad essere svincolati dalla dipendenza dalle risorse fossili, permettono in certi casi di valorizzare scarti industriali e agricoli. I principali attualmente in fase di studio si basano su fermentazione catalizzata da batteri [30-32], produzione foto sintetica da alghe [33], pirolisi di biomasse [34,35], bioproduzione da rifiuti organici [14], elettrolisi dell'acqua [6, 7, 8, 9]. Quest'ultimo è l'unico ad avere una effettiva rilevanza pratica. La produzione di idrogeno avviene per decomposizione dell'acqua tramite il passaggio di corrente elettrica. All'anodo si ha la produzione di ossigeno mentre al catodo di idrogeno. La quantità di energia necessaria per la produzione di idrogeno risulta però essere maggiore rispetto a quella ottenibile dal gas stesso. Inoltre, data la necessità di energia elettrica, la sua applicazione su larga scala risulta economicamente vantaggiosa nei paesi in cui questa è ottenibile a bassi costi. La sua competitività rispetto alle tecnologie tradizionali, in particolare allo steam reforming, non è ancora sufficiente se non per produzioni di nicchia.

## 2.2 Celle a combustibile

Un sistema per sfruttare l'idrogeno per la produzione di energia elettrica è quello che vede l'impiego di celle a combustibile.

Le celle a combustibili, o fuel cell, sono dispositivi in grado di fornire energia attraverso una reazione elettrochimica in cui ossigeno ed un combustibile ricco in idrogeno si combinano formando acqua. Le fuel cell hanno una gamma di applicazioni molto ampia; possono essere utilizzate in applicazioni portatili [36], fisse e per trasporto. Il vantaggio di questa tecnologia è l'assenza di emissioni inquinanti; permette inoltre di ottenere una elevata efficienza in quanto si hanno rendimenti di conversione maggiori rispetto ai

processi che prevedono l'intervento di un ciclo termico intermedio tipico delle macchine termiche tradizionali [37-39].

Una unità di celle a combustibile (fuel cell stacks) è costituita da una pila, formata da un certo numero di celle singole.

Tutte le celle a combustibile sono costituite da una struttura di base che utilizza due elettrodi separati da un elettrolita solido o liquido, con lo scopo di trasportare le specie cariche da un elettrodo all'altro. Generalmente vengono classificate in funzione del tipo di elettrolita utilizzato, ad eccezione di quelle che prevedono l'utilizzo di metanolo come combustibile. L'elettrolita gioca un ruolo chiave nel funzionamento della fuel cell; deve permettere il passaggio dei soli ioni coinvolti nella reazione. Se altre specie cariche fossero in grado di attraversarlo si otterrebbe una diminuzione dell'efficienza della cella.

Ogni tipo richiede particolari materiali ed alimentazione, ed è ottimale per una specifica applicazione. La struttura delle celle mostrata in figura 2.1, tipica di una cella a combustibile a membrana a scambio protonico (PEMFC), è rappresentativa delle diverse tipologie di fuel cell. Le reazioni che avvengono agli elettrodi sono le seguenti:

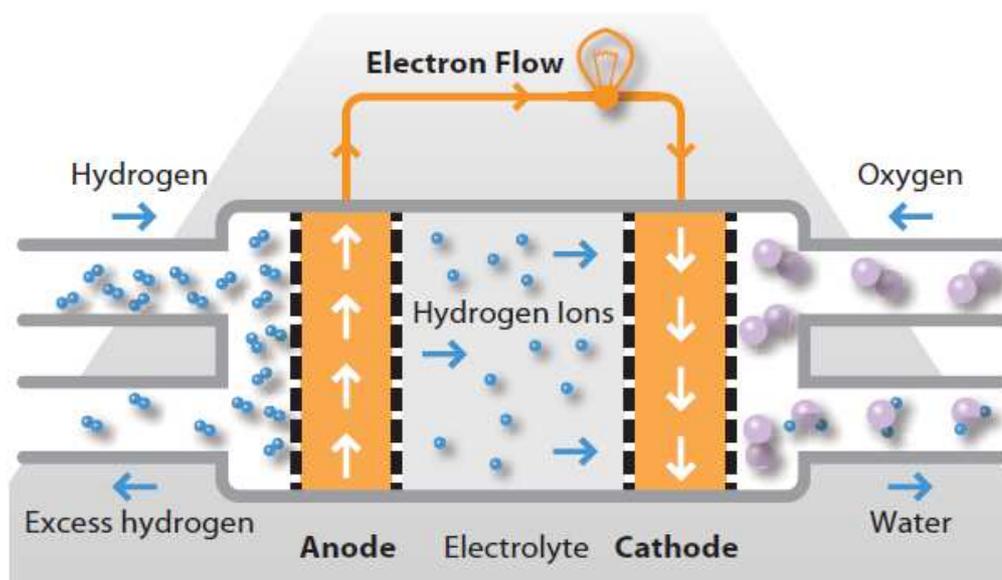
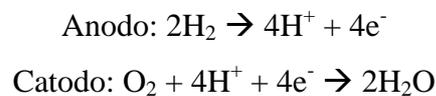


Figura 2.1 Schema di funzionamento di una cella a combustibile tipo PEMFC [36]

Le principali classi di fuel cell vengono di seguito riportate in ordine di importanza commerciale.

- A membrana a scambio protonico (PEMFC-HT PEMFC) [36, 40,41]
- A metanolo (DMFC, direct methanol fuel cell) [42,43]
- A carbonati fusi (MCFC) [44,45]
- Ad acido fosforico (PAFC, phosphoric acid fuel cell) [46-48]
- A ossidi solidi (SOFC, solid oxide fuel cell) [49,50]
- Alcaline (AFC, alkaline fuel cell) [51,52]

In tabella 2.1 vengono riportate le principali caratteristiche delle diverse tipologie di celle a combustibile.

	PEMFC	HT PEMFC	DMFC	MCFC	PAFC	SOFC	AFC
Electrolyte	Ion exchange membrane (water-based)	Ion exchange membrane (acid-based)	Polymer membrane	Immobilised liquid molten carbonate	Immobilised liquid phosphoric acid	Ceramic	Potassium hydroxide
Operating temperature	80°C	120-200°C	60-130°C	650°C	200°C	1,000°C	60-90°C
Electrical efficiency	40-60%	60%	40%	45-60%	35-40%	50-65%	45-60%
Typical electrical power	<250 kW	<100 kW	<1 kW	>200 kW	>50 kW	<200 kW	>20 kW
Applications	Vehicles, small stationary	Small stationary	Portable	Stationary	Stationary	Stationary	Submarines, spacecraft

Tabella 2.1 Principali caratteristiche delle celle a combustibile [36]

L'elenco riportato non considera alcuni tipi di celle a combustibile, come ad esempio quelle che utilizzano cellule microbiche come combustibile; queste tecnologie sono ancora in fase di ricerca e sviluppo e difficilmente commerciabili in un prossimo futuro.

Nel 2010 le vendite di celle a combustibile sono aumentate del 40%, il 97% delle quali è di tipo PEMFC [36]. In tabella 2.2 vengono riportati i dati relativi alla crescente diffusione di questa tecnologia.

<b>Shipments by fuel cell type</b>					
<b>'000 Units</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>
PEMFC	3.4	12.3	158.8	222.8	277.7
DMFC	8.3	5.4	5.8	6.7	7.5
PAFC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SOFC	0.1	0.0	0.1	0.1	0.4
MCFC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
AFC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>Total</b>	<b>11.8</b>	<b>17.7</b>	<b>164.7</b>	<b>229.6</b>	<b>285.6</b>

Tabella 2.2 Quantità di celle a combustibile vendute negli ultimi 5 anni [36]

Come indicato in tabella 2.2, la maggiore crescita è relativa alle celle di tipo PEMFC. Si tratta della tecnologia principalmente utilizzata nelle automobili in quanto, operando a temperature più basse, permette di velocizzare sia la fase di avviamento che la produzione di energia, requisito fondamentale nella propulsione a bordo di un mezzo di trasporto. Nelle applicazioni stazionarie, come nel caso di centrali elettriche, si predilige l'uso delle PAFC, MCFC e SOFC. Non avendo problemi nel raggiungere alte temperature né restrizioni in termini di spazio e peso, vengono utilizzate in applicazioni in cui l'esigenza principale rimane l'elevata durata.

È possibile quindi identificare diversi vantaggi nell'utilizzo delle celle a combustibile confrontandole con le tradizionali fonti di alimentazione:

- Si ha una maggiore efficienza rispetto ai motori diesel
- Le celle a combustibile evitano l'inquinamento provocato dalla combustione di combustibili fossili dando come unico sottoprodotto acqua
- Le celle a combustibile a bassa temperatura danno un ridotto sviluppo di calore, che le rende utilizzabili in applicazioni militari
- Le celle a combustibile ad alta temperatura sviluppano una notevole quantità di calore, che le rende applicabili in sistemi di cogenerazione (ad uso residenziale).
- Rispetto alle batterie classiche permettono di ottenere tempi di vita molto maggiori, senza problemi di "effetto memoria"
- La manutenzione risulta essere molto semplice per il numero ridotto di parti in movimento

## 2.3 Stoccaggio dell'idrogeno

L'utilizzo di idrogeno per l'alimentazione delle celle a combustibile genera problematiche relative allo stoccaggio sia nel caso di dispositivi fissi che in movimento, a causa del basso rapporto tra energia ottenuta dalla reazione e volume di combustibile [53,54]. Le potenzialità associate all'utilizzo di questo combustibile sono elevate, ma il costo associato allo stoccaggio, a causa delle tecnologie necessarie, risulta essere il principale problema. Le alternative possibili per un suo immagazzinamento possono sfruttare un metodo fisico o uno chimico.

### Immagazzinamento fisico

I metodi che permettono di ottenere un immagazzinamento fisico aumentano la densità dell'idrogeno sfruttando pressione e temperatura.

- Gas compresso ad alta pressione [55]
- Idrogeno liquido [54]
- Adsorbimento [56, 57]
- Crioadsorbimento [58-60]

Il metodo più facile ed economico è rappresentato dalla compressione del gas fino al raggiungimento di una pressione finale che varia tra 350 e 700 atm in funzione delle applicazioni, mantenendolo a temperatura ambiente. Per poterlo contenere sono però necessari serbatoi in grado di resistere alle elevate sollecitazioni meccaniche. Generalmente si tratta di dispositivi di elevate dimensioni e peso e questo li rende difficilmente applicabili per la trazione. Nonostante questo viene considerata come la tecnologia migliore per l'elevata autonomia di movimento ottenibile e per la rapidità in fase di rifornimento.

Immagazzinando il gas allo stato liquido, invece, si è in grado di aumentare la quantità di combustibile caricato; questo necessita però che si operi, a pressione atmosferica, ad una temperatura di  $-252,87\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Inoltre, per le applicazioni di trasporto, si hanno dei funzionamenti in discontinuo per la necessità di rifornimento, con problemi nel mantenimento della temperatura. Da un punto

di vista economico inoltre, circa il 30% dell'energia chimica immagazzinata corrisponde all'energia richiesta per la liquefazione contro il 4-7% nel caso della compressione.

L'immagazzinamento dell'idrogeno, sia come gas compresso che liquefatto, necessita di sistemi di sicurezza che ne rendono difficile l'applicazione nel settore dei trasporti.

Sia adsorbimento che crioadsorbimento sfruttano la formazione di legami di tipo fisico, deboli, tra le molecole di gas ed il supporto adsorbente. Il materiale adsorbente può variare in funzione della tecnologia (zeoliti, carboni, polimeri microporosi). Nel caso particolare di nano tubi di carbone, ad esempio, non è ancora ben noto se l'interazione sia completamente di natura fisica o se vi sia anche la formazione di legami chimici [61]. L'idrogeno che riesce ad essere adsorbito dal supporto è ridotto; per aumentarlo è necessario diminuire la temperatura fino a circa  $-200^{\circ}\text{C}$ , condizioni difficilmente ottenibili nei veicoli.

### **Immagazzinamento chimico**

Nel caso dell'immagazzinamento chimico, la produzione di idrogeno si ha per reazione chimica ad opera di un precursore. È possibile identificare principalmente tre sistemi:

- Idruri metallici [62]
- Addotti ammino-borani [54]
- Ammidi e immidi [63]

Gli idruri metallici e gli addotti ammino-borani liberano facilmente idrogeno per reazione di idrolisi ma la specie che si forma non può essere rigenerata "on board", aumentando i costi di utilizzo associati alla manutenzione.

Le reazioni di idrolisi sono difficilmente controllabili e la formazione di un solido comporta problemi da un punto di vista di impianto.

Se da un lato l'utilizzo degli addotti ammino-borani permette di stoccare notevoli quantità di idrogeno, questo viene prodotto con una purezza molto bassa a causa della formazione di prodotti di decomposizione. La presenza di elevate percentuali di impurezze ne limita l'applicabilità per le celle a combustibile.

I sistemi ammidici necessitano di temperature elevate per desorbire l'idrogeno in maniera completa, in genere superiore ai  $400^{\circ}\text{C}$ , rendendo meno conveniente il processo. In questo caso si ha la formazione di ammoniaca, che va a diminuire la purezza dell'idrogeno prodotto e l'applicabilità per le fuel cell.

## 2.4 Deidrogenazione

La reazione di deidrogenazione di una molecola organica consiste nella rottura di due legami C-H, con formazione di un legame C=C ed H<sub>2</sub>. E' possibile sfruttare il processo reversibile di idrogenazione-deidrogenazione di molecole, dette per questo motivo "idruri organici", per stoccare e trasportare idrogeno [64], prescindendo così dalla sua forma gassosa. La deidrogenazione permette di ottenere idrogeno senza CO e CO<sub>2</sub> che sono un veleno per le fuel cell, in particolare per i catalizzatori a base di platino delle PEMFC. Inizialmente i processi di deidrogenazione nascono per la produzione di olefine e per questo vengono classificate in funzione delle molecole di partenza/prodotti ottenuti. Possono essere raggruppati in tre categorie:

- Deidrogenazione di paraffine leggere (2-5 atomi di carbonio), per la produzione di olefine [65, 66];
- Deidrogenazione ed aromatizzazione di paraffine lineari pesanti, (10-15 atomi di carbonio), per la produzione di alchil-benzeni lineari [67,68];
- Deidrogenazione di etilbenzene per la produzione di stirene [69,70], monomero di partenza per la produzione dei polistireni.

La reazione di deidrogenazione è, generalmente, un processo endotermico; viene quindi favorito, sia cineticamente che termodinamicamente dalle alte temperature. I diversi processi si distinguono principalmente per l'utilizzo o meno di un catalizzatore. I processi non catalizzati, che sfruttano la sola temperatura, sono difficilmente controllabili in termini di selettività e portano alla formazione di una serie di prodotti indesiderati dati da reazioni di idrogenazione successive. La deidrogenazione catalitica, invece, permette di utilizzare condizioni meno drastiche ed ottenere una maggiore selettività sui prodotti.

### Aspetti termodinamici e cinetici

Da un punto di vista di produzione di molecole deidrogenate a livello industriale si pongono diverse problematiche. La prima è costituita dalla forte endotermicità della reazione che è dovuta sia dalla reazione principale che dalle reazioni successive. L'energia necessaria per la deidrogenazione non è influenzata in maniera determinante dal peso molecolare della molecola di partenza ed ha un valore che può variare dai 110 KJ/mol ai 140KJ/mol [71,72]. Nel caso della deidrogenazione del propano, ad esempio, in condizioni adiabatiche, si ottiene una diminuzione di 200°C per una conversione corrispondente del 25%.

In figura 2.2 viene riportato, a titolo di esempio, lo schema di deidrogenazione dell'iso butano, considerando, oltre alla reazione principale, le reazioni parallele e consecutive (cracking, isomerizzazione, alchilazione, oligomerizzazione, aromatizzazione) che possono avvenire nell'ambiente di reazione.

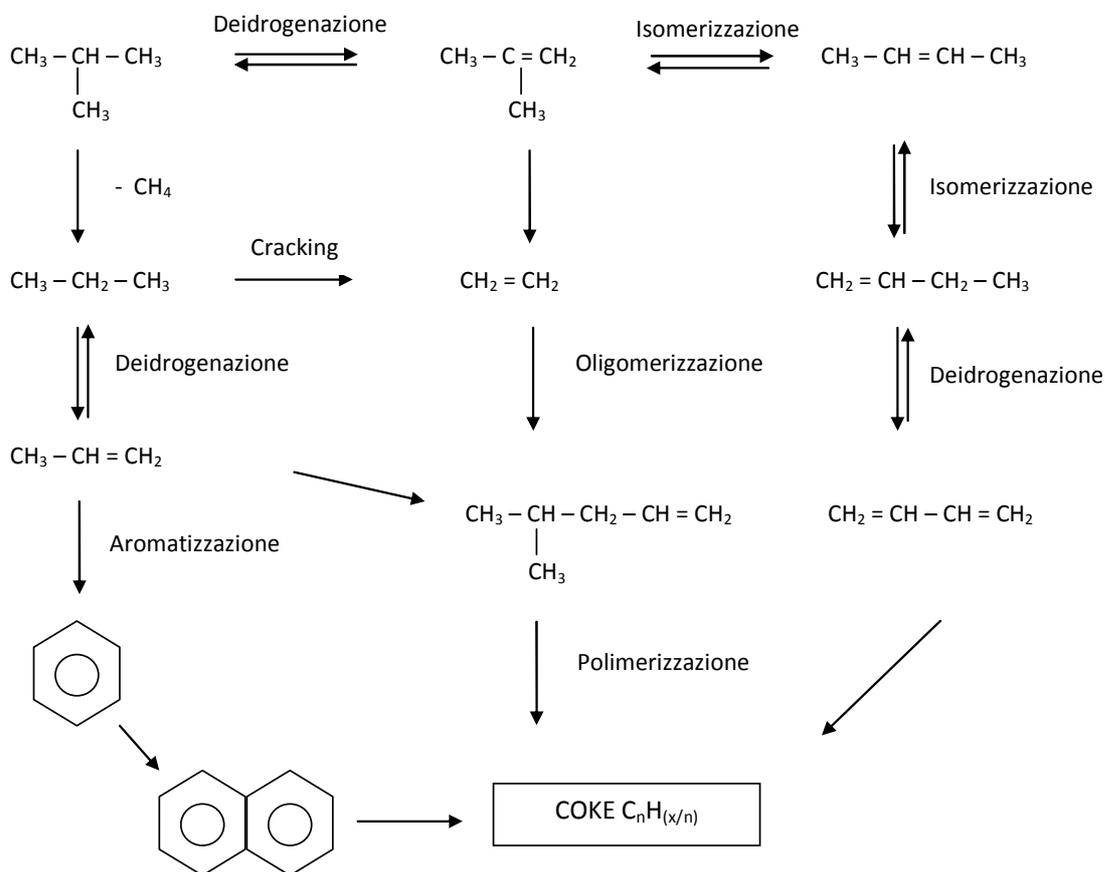


Figura 2.2 Schema di reazione di deidrogenazione

Oltre alla temperatura, anche la pressione costituisce un problema; la reazione prevede un aumento del numero di moli gassose, che viene sfavorita dalle alte pressioni. La reazione viene quindi effettuata a basse pressioni ed in presenza di diluente; è necessario però adottare tecniche per aumentare la conversione per passaggio, in modo da ridurre il riciclo necessario ed abbassare in costi di separazione del prodotto dal reagente non convertito. A questo scopo sarebbe necessario lavorare ad una temperatura tra i 500 ed i 700°C, con notevoli costi in termine energetico ed aumento della reazione di craking termico; la selettività diminuisce notevolmente con un ulteriore aumento di costi connessi ai processi di separazione e purificazione.

Comune a tutti i processi di deidrogenazione, sia termici che catalitici, è la formazione di coke. Nel caso particolare dei processi termici, il coke è causato dalla formazione di radicali; attraverso un meccanismo a catena si ha la trasformazione degli idrocarburi alifatici in ciclici, una successiva aromatizzazione ed infine in policiclici condensati. Si tratta di una reazione non evitabile e difficilmente controllabile che porta ad un aumento del peso molecolare e del grado di aromaticità.

## 2.5 Deidrogenazione catalitica

L'utilizzo di un catalizzatore, nella reazione di deidrogenazione, permette di limitare le reazioni indesiderate e di ottenere una maggiore selettività. La scelta della tipologia di fase attiva, promotori e supporto è fondamentale nel cercare di ridurre la formazione di coke, che non è completamente evitabile. Caratteristica fondamentale di questi catalizzatori è la possibilità di essere rigenerati per rimuovere i depositi carboniosi; devono quindi presentare una elevata stabilità ai ripetuti cicli di reazione/rigenerazione.

### 2.5.1 Catalizzatori per la deidrogenazione

I catalizzatori utilizzati nelle reazioni di deidrogenazione sono molteplici e possono essere raggruppati in cinque categorie:

- Metalli del VIII gruppo (principalmente platino) supportati su allumina e addizionati di promotori (principalmente stagno) [73,74]
- Ossidi di cromo, supportati su allumina o zirconia, con aggiunta di promotori [75,76]
- Ossidi di ferro supportati addizionati di promotori [69]
- Ossido di gallio, come ossido supportato o incluso in strutture zeolitiche [77,78]
- Rame, per la deidrogenazioni di alcoli ad aldeidi [79,80]

I catalizzatori principalmente utilizzati nei processi industriali sono in realtà solo alcuni di quelli citati e vengono classificati in funzione di reagenti di partenza e processo.

- Deidrogenazione di paraffine leggere a olefine: Pt/Sn supportato su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con aggiunta di promotori, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  su  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Deidrogenazione di paraffine a lunga catena per la produzione di alchil benzeni lineari: Pt/Sn supportato su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con aggiunta di promotori

- Produzione di stirene da etilbenzene: ossidi di ferro con aggiunta di promotori

In particolare, i catalizzatori principalmente utilizzati e sviluppati sono quelli a base di Pt e Cr, le cui tecnologie sono state approfondite. La cosa che principalmente li distingue è il tempo di vita; se nel caso dei catalizzatori a base di platino si fa riferimento a tempi di ore-giorni, nel caso dei catalizzatori a base di cromo si considerano tempi molto più ridotti, nell'ordine di minuti-ore. Questo è dovuto anche ad una diversa possibilità di essere rigenerati, che dipende dal tipo di supporto, dalle molecole alimentate e dai trattamenti necessari per rigenerarli, che modificano le proprietà del catalizzatore.

### **Catalizzatori a base di platino-stagno**

Questa categoria di catalizzatori presenta, a differenza di quelli a base di Cr, una minor tendenza a dare formazione di pesanti, rendendoli quindi di maggiore interesse. Altri metalli appartenenti all'VIII gruppo sono stati utilizzati per formulare catalizzatori applicabili in queste reazioni ma i due processi industriali principali utilizzano sistemi a base di Pt/Sn.

1. Processo OLEFLEX, commercializzato da UOP [81], 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 [82], che utilizza un catalizzatore a base di Pt/Sn supportato su alluminati di Mg/Zn.

La fase attiva nella reazione di deidrogenazione è rappresentata sia dal metallo che dai siti acidi del supporto. Una eccessiva acidità comporta però un aumento della velocità di disattivazione del catalizzatore per formazione di coke attraverso reazioni indesiderate di cracking, isomerizzazione, polimerizzazione. Per diminuire l'effetto negativo dei siti acidi è possibile aggiungere al sistema metalli alcalini o altri promotori in combinazioni differenti. L'aggiunta di metalli alcalini risulta essere efficace; diversi studi sono stati condotti al fine di valutare come l'aggiunta di metalli quali Li, Na e K modificasse stabilità, attività e selettività del catalizzatore [83-85]. L'effetto dei promotori alcalini si traduce in; modifica della dispersione del metallo, neutralizzazione dei siti acidi, promozione dello spillover di idrogeno, diminuzione della quantità di coke depositato non solo sul supporto ma anche sui siti attivi.

Nel caso dell'utilizzo di stagno come promotore, si osserva un notevole miglioramento in termini di selettività, attività e stabilità del catalizzatore [86]. Il meccanismo attraverso il quale lo stagno influenza l'attività del catalizzatore è stato studiato in maniera approfondita e le spiegazioni date sono diverse.

La più accreditata fa riferimento ad una variazione della distribuzione elettronica. Lo stagno dona elettroni alle vacanze della banda 5d degli atomi di platino, indebolendo la forza del legame tra gli idrocarburi chemisorbiti ed il platino stesso (effetto elettronico) [87]. Un 15% di stagno rispetto al platino presente è sufficiente per riempire le vacanze presenti. L'effetto che si ottiene è una riduzione della capacità deidrogenante del platino ma contemporaneamente una diminuzione di attività relativa alle reazioni consecutive [88]; i precursori del coke che vengono a formarsi hanno una minore interazione con i cristalli di platino metallico adsorbendosi meno fortemente, spostandosi quindi preferenzialmente sullo stagno e sul supporto. I siti attivi vengono così lasciati liberi e la disattivazione viene rallentata [89].

Le altre teorie considerano una azione dello stagno come distanziatore con aumento della dispersione del platino [90], e la formazione di strutture dimensionalmente favorevoli (effetto geometrico) [91,92].

È stato anche suggerito come lo stagno possa aumentare la mobilità dell'idrogeno [93] ed avvelenare i siti acidi dell'allumina del supporto [94].

Molti lavori si sono focalizzati sullo stato dello stagno, in particolare sul suo stato di ossidazione e sulla possibilità di formazione di leghe dopo riduzione [95-98]. Lo stato dello stagno influenza notevolmente la reazione sia in termini di stabilità che di selettività del sistema bimetallico. Se presente come stagno metallico agisce da veleno mentre in forma non metallica come promotore.

In letteratura vengono riportate diverse specie nelle quali il sistema Pt/Sn lo stagno è presente [99]:

- 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 stato ancora chiarito se l'effetto ottenuto con l'additivazione dello stagno sia causato preferenzialmente da una delle forme sopra citate o ad un loro effetto sinergico.

In figura 2.3 viene riportato un modello delle interazioni Pt-Sn [81].

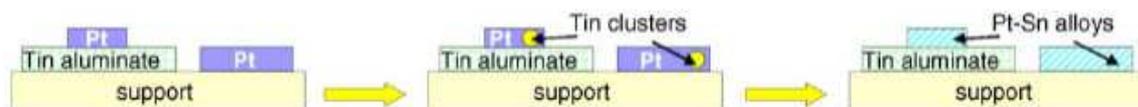


Figura 2.3 Modello delle interazioni Pt-Sn [81]

Aumentando la quantità complessiva di Pt e Sn o la temperatura di riduzione, il sistema tende a spostarsi verso destra; aumentando l'area superficiale del supporto il sistema tende a spostarsi verso sinistra [81].

La formazione di leghe Pt-Sn sono dovute a fenomeni diffusivi dello stagno verso il platino, con ottenimento di sistemi che si differenziano per stechiometria e struttura reticolare. La quantità di lega è proporzionale al contenuto di stagno presente, mentre la tipologia dipende da concentrazione, temperatura e dispersione.

Le composizioni, riportate in tabella 2.3 variano a seconda della concentrazione dei due metalli [99-102].

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

Tabella 2.3 Caratteristiche delle leghe PtxSny

### Effetto del supporto

La scelta del supporto, per i catalizzatori a base di platino, viene effettuata in funzione di come questo influenza le proprietà del catalizzatore. I parametri considerati sono i seguenti:

- Acidità superficiale
- Stabilità e dispersione del platino nelle fasi di reazione e rigenerazione

- Interazione chimica con i promotori
- Distribuzione dimensionale dei pori

I supporti in genere utilizzati sono gli alluminati di zinco o magnesio e le allumine. Gli alluminati di zinco o magnesio sono neutri o leggermente basici [103]. Le allumine, invece, hanno una certa acidità superficiale [104] che deve essere moderata tramite l'aggiunta di promotori alcalini. Questo è fondamentale ai fini di ridurre le reazioni indesiderate di cracking (sia dei reagenti che dei prodotti), oligomerizzazione e polimerizzazione delle olefine, che portano alla formazione del coke [105].

L'allumina permette di ottenere il maggior grado di dispersione del platino, garantendo così un'elevata attività [106]. La stessa morfologia diventa importante per determinare un tempo di vita maggiore del catalizzatore.

Per quanto riguarda la stabilità della dispersione, soprattutto per la fase di rigenerazione con agenti ossidanti per la rimozione del coke, la scelta del supporto risulta determinante. Se su supporti di silice si osserva una sinterizzazione, questa è limitata nel caso di supporti in allumina ed assente nel caso di supporti in alluminato di magnesio anche dopo ripetuti cicli di rigenerazione [107].

Tra le varie forme di allumina la  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  è la più utilizzata, in quanto presenta i valori maggiori in termini di porosità.

### **Catalizzatori a base di cromo**

L'altra categoria di catalizzatori utilizzata, per le reazioni di deidrogenazione, è quella a base di ossidi di cromo, e viene impiegata per la deidrogenazione di paraffine leggere. La fase attiva è costituita da  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , l'ossido di cromo più stabile. Alla temperatura di  $500^\circ\text{C}$  si ha la formazione di  $\text{CrO}_3$ , che è la forma effettivamente attiva nelle deidrogenazioni. Il  $\text{Cr}^{6+}$ , dalle note proprietà cancerogene, si forma durante le fasi di rigenerazione. Se il coke causa una disattivazione di tipo reversibile, la formazione di  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (in soluzione solida) è responsabile di una disattivazione irreversibile. Questo fenomeno si evidenzia ad alte temperature, a causa di forti interazioni cromo-supporto [108]. Cesio, potassio e rubidio si utilizzano come promotori; l'effetto è dato da una diminuzione di acidità, in modo analogo ai sistemi Pt/Sn. L'effetto stabilizzante è dato dalla dimensione dei rispettivi cationi. L'attività di deidrogenazione, indipendentemente dalla presenza di promotori, è direttamente proporzionale al carico superficiale di cromo. In relazione ai

problemi di tossicità, l'utilizzo di questi catalizzatori nei processi di deidrogenazione è stato notevolmente diminuito.

## 2.5.2 Processi industriali di deidrogenazione

Per quanto riguarda il processo di deidrogenazione su scala industriale, i fattori da tenere in considerazione sono il controllo della temperatura e la periodica rigenerazione del catalizzatore.

Essendo la reazione fortemente endotermica è necessario fornire una grande quantità di calore, mantenendo la temperatura in un intervallo molto ristretto intorno a quello ottimale per ridurre le reazioni indesiderate.

La formazione di coke che avviene durante la reazione e che comporta una rapida disattivazione del catalizzatore, comporta la necessità di effettuare periodiche rigenerazioni. Le tecnologie attualmente in utilizzo si differenziano per le diverse soluzioni reattoristiche ai fini di ottimizzare la reazione di deidrogenazione considerata.

Di seguito vengono riportate le principali tecnologie attualmente in utilizzo.

- Tecnologia Oleflex UOP. Si tratta del primo processo di deidrogenazione catalitica sviluppato e commercializzato a partire dal 1940 da UOP [109] negli Stati Uniti e da ICI in UK. Si tratta della reazione del butano a butene per la sua successiva conversione a combustibile avio. 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. L'idrocarburo viene alimentato con un ricircolo di idrogeno per limitare la formazione di coke. Il reagente non convertito viene separato e rimandato in impianto.
- Tecnologia Catofin. La tecnologia Catofin [110] utilizza catalizzatori a base di ossido di cromo supportati su allumina per la deidrogenazione di propano a propilene. Il processo, che opera sottovuoto (0,3-0,5 atm), prevede un sistema di reattori multipli a letto fisso adiabatico, nei quali si alternano in modo discontinuo cicli di reazione e di rigenerazione del catalizzatore in corrente di vapore. A causa del progressivo invecchiamento del catalizzatore la temperatura del reattore (generalmente compresa tra 600 e 650°C) viene progressivamente aumentata per compensare la perdita di attività con notevole perdita di selettività.

- Tecnologia Star. Originariamente sviluppata da Phillips è ad oggi commercializzata da Krupp-Uhde per la deidrogenazione di paraffine leggere e la deidrociclicizzazione di paraffine C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> [109]. Il reattore è a letto fisso multi-tubolare isoterma. Il catalizzatore è costituito da platino/stagno supportato su alluminato di zinco o magnesio, additivato con gli opportuni metalli alcalini. Le temperature di esercizio sono comprese tra i 600 e i 700°C, con pressioni intorno alle 5 atm. L'aggiunta di vapore nell'alimentazione ha diverse funzioni; permette di mantenere un valore di pressione elevato (ottimizzando i costi di compressione), evita una eccessiva diminuzione della temperatura e della cinetica della reazione, permette una gassificazione del coke depositato sulla superficie del catalizzatore.
- Tecnologia FBD (*Fluidized Bed Dehydrogenation*) Snamprogetti. Questa tecnologia utilizza un reattore a letto fluido, in cui il catalizzatore è a base di ossidi di cromo su allumina additivato con un promotore alcalino [111]. Questo sistema permette una continua sostituzione di parte del catalizzatore. La temperatura di reazione è compresa tra 550 e 600 °C mentre la pressione varia tra 1,1 e 1,5 atm.

## 2.6 Deidrogenazione di idrocarburi ciclici per la produzione di idrogeno

Come già anticipato nel capitolo 2.4 la reazione di deidrogenazione può essere utilizzata per la produzione di idrogeno in applicazioni on-board per alimentare celle a combustibile. Gli idrocarburi maggiormente studiati sono molecole cicliche quali metilcicloesano e decalina. Il vantaggio dell'utilizzo di queste molecole consiste nel fatto che i corrispondenti prodotti deidrogenati rappresentano la quasi totalità dei prodotti di reazione; l'idrogeno che viene prodotto non necessita quindi di purificazione [112]. Un ulteriore vantaggio, associato all'utilizzo di queste molecole per l'alimentazione delle fuel cell, consiste nel fatto che la rete attualmente utilizzata per la distribuzione del carburante per motori tradizionali può essere utilizzata per scopi di trazione. A differenza degli altri idrocarburi, queste reazioni sono termodinamicamente favorite, in quanto la deidrogenazione porta a molecole aromatiche molto stabili. Le reazioni che avvengono sono riportate in figura 2.4 e figura 2.5.

Si tratta di reazioni di equilibrio che necessitano di elevate temperature intorno ai 300°C per raggiungere la conversione di equilibrio, più basse per la decalina rispetto al metil

cicloesano. Inoltre, in funzione dei sistemi catalitici utilizzati, possono essere necessarie temperature superiori ai 400°C.

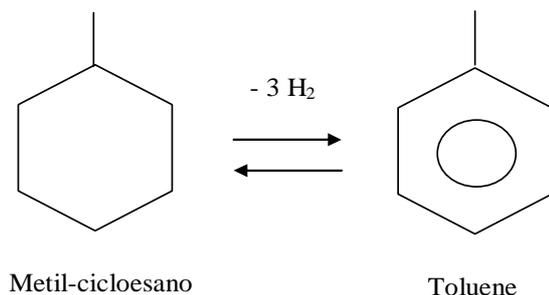


Figura 2.4 Schema delle reazioni di deidrogenazione/idrogenazione del metilcicloesano

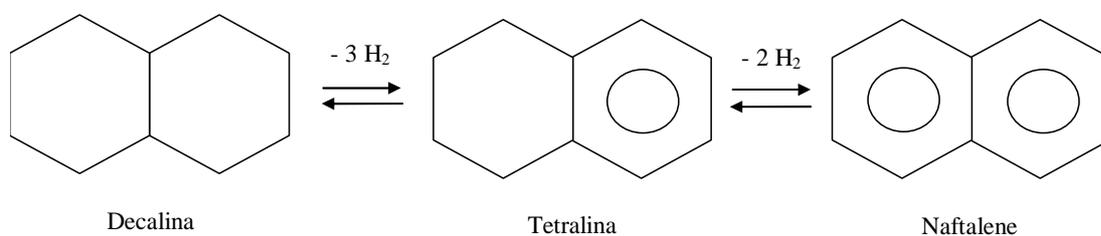


Figura 2.5 Schema delle reazioni di deidrogenazione/idrogenazione del metilcicloesano e della decalina

Si tratta di sistemi con un'elevata capacità di stoccare idrogeno (6,2 %w/w per il metil cicloesano e 7,3 %w/w per la decalina), in linea con i requisiti previsti per l'applicazione alle PEMFC [113]. Le elevate temperature di ebollizioni permettono di trascurare le perdite per evaporazione in fase di riempimento dei serbatoi, che sono invece consistenti nei sistemi di immagazzinamento fisico. Essendo liquidi a pressione atmosferica, il trasporto e lo stoccaggio risultano semplificati.

### **Catalizzatori per la deidrogenazione di idrocarburi ciclici**

I catalizzatori più utilizzati, nelle reazioni di deidrogenazione di molecole cicliche, sono sistemi a base di Pt o Pt/Sn su allumina, alluminati di magnesio e zinco, carboni attivi o zeoliti. Questi catalizzatori necessitano di lavorare a temperature superiori ai 400°C, e questo porta ad una notevole formazione di coke. Le principali tipologie sviluppate negli ultimi anni sono i seguenti:

- Pt su carboni attivi [64]

- Pt su carboni attivi, drogato con Mo, W, Re, Rh, Ir, Pd [114, 115]
- Pt su  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con promotori [116]
- Pt/Sn su  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [117]

Queste tipologie di catalizzatori permettono di ottenere elevate selettività e conversioni. Altre tipologie di catalizzatori, a base di Ni, Ru e Pd, sono state studiate nella reazione di deidrogenazione ma sono ad oggi meno sviluppate dei precedenti.

## 2.7 Disattivazione dei catalizzatori Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La disattivazione dei catalizzatori, che comporta una diminuzione dell'attività e della selettività, è un problema importante nei processi industriali [118]. La sostituzione dei catalizzatori esausti rappresenta una spesa notevole; conoscere i meccanismi di disattivazione risulta quindi essere fondamentale ai fini di ridurre il fenomeno ed aumentarne il tempo di vita. I fenomeni che causano la disattivazione del catalizzatore possono essere riassunti in cinque principali categorie, riportate in figura 2.6.

Mechanism	Type	Brief definition/description
Poisoning	Chemical	Strong chemisorption of species on catalytic sites, thereby blocking sites for catalytic reaction
Fouling	Mechanical	Physical deposition of species from fluid phase onto the catalytic surface and in catalyst pores
Thermal degradation	Thermal	Thermally induced loss of catalytic surface area, support area, and active phase-support reactions
Vapor formation	Chemical	Reaction of gas with catalyst phase to produce volatile compound
Vapor-solid and solid-solid reactions	Chemical	Reaction of fluid, support, or promoter with catalytic phase to produce inactive phase
Attrition/crushing	Mechanical	Loss of catalytic material due to abrasion Loss of internal surface area due to mechanical-induced crushing of the catalyst particle

Figura 2.6 Meccanismi di disattivazione del catalizzatore [118]

L'importanza dei diversi fenomeni dipende dalla tipologia di processo e dal catalizzatore. La disattivazione dei catalizzatori a base di Pt e Pt-Sn supportati su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nelle reazioni di deidrogenazione è dovuta principalmente ad avvelenamento da zolfo e deposito di coke superficiale.

### 2.7.1 Disattivazione per formazione di coke superficiale

Il coke che viene a formarsi durante la reazione provoca una progressiva perdita di attività del catalizzatore. Questo si deposita sulla superficie del catalizzatore bloccando sia i siti attivi che i pori (come mostrato in figura 2.7).

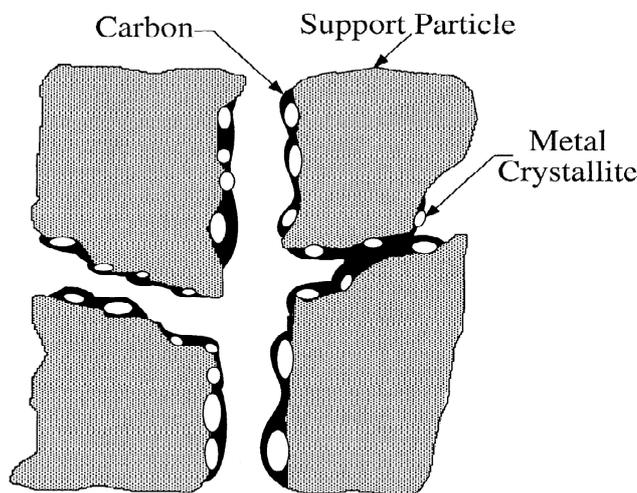


Figura 2.7 Modello di disattivazione per formazione di coke superficiale [118]

In generale, la formazione di coke è data da reazioni di cracking con formazioni di precursori, tipicamente olefine [119,120]. La deidrogenazione e successiva ciclizzazione dei carbocationi intermedi formatisi sui siti acidi portano alla formazione di aromatici; questi reagiscono ulteriormente formando aromatici polinucleari ad alto peso molecolare per poi condensare formando il coke.

I precursori del coke vengono a formarsi sul metallo a seguito di una reazione di idrogenolisi, seguiti da una loro migrazione sul supporto dove avviene la polimerizzazione e ciclizzazione. A questo segue un'ulteriore deidrogenazione da parte del sito metallico con formazione di specie pesanti che causano la disattivazione.

Passando dal sistema monometallico Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a un sistema misto Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si osserva una diminuzione della velocità di disattivazione. Come già anticipato nel paragrafo 2.5.1.0, lo stagno è in grado di migliorare la stabilità del catalizzatore controllando la formazione del coke, poiché comporta una diminuzione dell'interazione tra la molecola organica ed il sito metallico, facilitando lo spostamento verso il supporto.

Il comportamento dello stagno è però dipendente dalla concentrazione e dallo stato di ossidazione in cui è presente. Se allo stato metallico si comporta da veleno in forma di ossido (SnO, SnO<sub>2</sub>) si comporta da promotore. Inoltre aggiunto in percentuali maggiori rispetto al platino la diminuzione dell'attività catalitica diventa importante [121].

È possibile identificare due tipologie di siti. In figura 2.8 viene riportato schematicamente la tipologia dei siti coinvolti, facendo riferimento ai precursori ossidici della fase attiva.

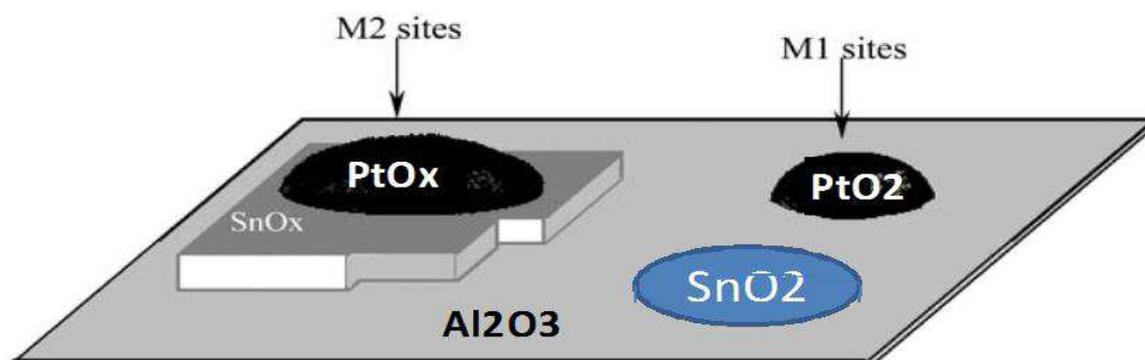


Figura 2.8 Schematizzazione dei siti di tipo M1 e siti di tipo M2 presenti nei catalizzatori Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nei siti M2 Pt e Sn sono strettamente in contatto in una struttura a strati Pt-SnO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che può evolvere in lega a seguito della riduzione del catalizzatore; nei siti M1 invece Pt e SnO<sub>x</sub> non sono in contatto e il Pt<sup>0</sup>, che si forma a seguito della riduzione, è isolato. L'aggiunta di stagno permette di passare da siti di tipo M1 a siti di tipo M2, riducendo il numero di siti che danno la formazione dei precursori del coke. La formazione di leghe Pt-Sn, però, porta alla presenza di una minor quantità di Pt<sup>0</sup>, con conseguente diminuzione della capacità deidrogenante.

Dagli studi riportati in letteratura [122-124] è noto che esistono diversi tipi di coke. La motivazione secondo cui se ne formi una rispetto ad un'altra dipende da una serie di parametri tra cui: condizioni operative, tipo di catalizzatore, tempo di esercizio, peso molecolare e tipologia di molecola alimentata, conversione del reagente. Le due forme principali sono:

- Carbone ordinato: grafítico e “diamond-like”
- Carbone amorfo/disordinato

Il coke ordinato viene a formarsi preferenzialmente sui siti acidi dell'allumina per reazione di polimerizzazione dei precursori olefinici con formazione di anelli condensati (dando strutture di tipo grafítico) o sistemi a minor grado di deidrogenazione condensati solo parzialmente (dando strutture di tipo diamond-like). Queste due tipologie di coke, caratterizzate da bassi rapporti H/C, prende anche il nome di “hard coke” ed è caratterizzato da una minore reattività, ad esempio con idrogeno ed aria.

Il coke amorfo, detto anche “soft coke”(ad elevato rapporto H/C), viene formato principalmente sul sito metallico a partire da olefine e da aromatici alchil sostituiti. Non essendo influenzato dall'acidità del supporto, le reazioni di polimerizzazione e condensazione sono limitate, generando una struttura con un maggior grado di disordine. Studi in letteratura evidenziano l'esistenza di una terza tipologia di coke, intermedia tra le precedenti. Si tratta del coke che viene a formarsi su siti acidi a contatto con un sito metallico [125].

### **2.7.2 Disattivazione per avvelenamento da zolfo**

Un problema che si riscontra nei processi di deidrogenazione che coinvolgono miscele reali di composti organici, come il cherosene avio, è quello dell'avvelenamento da zolfo. I catalizzatori a base di Pt sono molto sensibili a questo tipo di disattivazione; sono sufficienti tracce di zolfo, nell'ordine dei ppm, per determinarne la disattivazione [126]. Studi di disattivazione di catalizzatori a base di platino sono stati eseguiti in maniera approfondita in relazione ai processi di deidrogenazione di composti organici [127-129]. Il meccanismo attraverso il quale lo zolfo determina una riduzione dell'attività del catalizzatore consiste in un forte chemisorbimento delle molecole contenenti zolfo sul sito metallico. La successiva idrogenolisi della molecola porta alla formazione di un solfuro metallico stabile, che rende non disponibile il sito metallico a successive reazioni catalitiche. Oltre a bloccare il sito metallico al quale è legato, è possibile individuare altri effetti [118]. In virtù del forte legame che viene a formarsi, questo modifica elettronicamente gli atomi vicini, variando la loro capacità di interagire con le molecole dei reagenti, anche se l'effetto non si estende per oltre 5 a.u. Come terzo effetto si può osservare una modifica della struttura superficiale, che può causare variazioni nell'attività catalitica soprattutto nel caso di reazioni sensibili alla struttura superficiale.

Per aumentare le proprietà di resistenza all'avvelenamento da zolfo è necessario modificarne le proprietà elettroniche del metallo. L'aggiunta di un secondo metallo, come ad esempio il palladio, nonostante causi una diminuzione dell'attività, aumenta la tolleranza del catalizzatore nei confronti dello zolfo [130]. Lavori pubblicati in letteratura [131-134] riportano questo fenomeno e danno una spiegazione di come l'effetto elettronico alteri le proprietà del sito metallico. Il platino metallico ha la capacità di accettare elettroni dall'atomo di zolfo in un orbitale d vuoto formando un legame debole di tipo dativo, in quanto lo zolfo è una debole base di Lewis. Dato il carattere elettron-accettore dello zolfo, per effetto degli orbitali 3d vuoti, si osserva la formazione di un

legame “retro –dativo” tra zolfo e sito metallico. L’aumento della elettrone deficienza nel metallo diminuisce la forza di questo secondo legame, riducendo l’interazione con lo zolfo.

La formazione di particelle elettrone-deficienti,  $M^{\delta+}$ , che dovrebbe incrementare la tolleranza e la tioreistenza, può essere ottenuta anche mediante l’utilizzo di supporti acidi ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $B_2O_3-Al_2O_3$  o zeoliti acide).

Anche modificare la forma e la dimensione delle particelle può essere utile; l’interazione dello zolfo è molto maggiore considerando siti a bassa coordinazione, come nel caso di atomi posti in angoli o vertici dei cristalliti [135].

I sistemi M-S che vengono a formarsi sono parzialmente reversibili [136]. Se trattati con aria a  $500^\circ C$  i solfuri si trasformano in solfati,  $SO_2$  e  $SO_3$ . Aumentando la temperatura fino a raggiungere i  $700^\circ C$  si ottiene la decomposizione dei solfati di alluminio idrati ottenendo la rigenerazione del catalizzatore [137].

## 2.8 Rigenerazione dei catalizzatori Pt-Sn/ $Al_2O_3$

La possibilità di rigenerare i catalizzatori disattivati rappresenta una interessante opportunità, in quanto permette di ridurre notevolmente i costi di processo a livello industriale. Alcuni fattori, determinanti la perdita di attività del catalizzatore, possono essere almeno in parte rimossi, in modo da ripristinarne le caratteristiche iniziali.

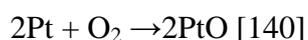
Sui campioni disattivati è possibile effettuare dei pretrattamenti con  $H_2$  o  $N_2$  [138] che permettono di ottenere un parziale recupero dell’area superficiale, dovuto alla rimozione di una porzione di coke “solubile” (molecole con un numero di atomi di carbonio compreso tra 10 e 37) che provoca una ostruzione della porosità di dimensioni comprese tra 150 e  $300 \text{ \AA}$ . Utilizzando  $N_2$  si ha un desorbimento del coke per craking delle molecole mentre utilizzando  $H_2$  si può osservare anche un fenomeno di idrogenolisi degli idrocarburi, catalizzato dallo stesso Pt. Una porzione di coke “solubile” resta comunque legata al catalizzatore per effetto di un forte adsorbimento delle molecole più pesanti o per trasformazione, a seguito delle reazioni di craking ed idrogenolisi, in coke “non solubile”.

Il coke rimosso in fase di pretrattamento è associato al metallo che, a seguito del pretrattamento in idrogeno risulta essere parzialmente ridotto. Il pretrattamento del catalizzatore esausto permette di ridurre il rischio di avere un aumento elevato di temperatura durante la prime fasi di rigenerazione riducendone la quantità. Ciò accade per effetto della combustione del coke maggiormente idrogenato e quindi più reattivo.

Il pretrattamento permette di recuperare parte dell'area superficiale e porosità ma anche una certa attività per effetto sia di fenomeni fisici, quali il desorbimento, che per reazioni di idrogenolisi/cracking. Nel caso in cui si effettui il pretrattamento con idrogeno si osserva anche una limitata gassificazione.

Generalmente la rimozione del coke viene ottenuta mediante la sua combustione con aria o una miscela di aria ed inerte. Trattandosi di una reazione fortemente esotermica, il controllo della temperatura locale è fondamentale, ai fini di non alterare le interazioni Pt-Sn. Un effetto dell'aumento della temperatura è la segregazione dello stagno dal platino e la sinterizzazione dell'allumina [139]. In letteratura [140,141] vengono riportati trattamenti di eliminazione del coke che utilizzano idrogeno, dove l'esotermicità della reazione è più contenuta di quella che utilizza ossigeno. La rimozione del coke può avvenire anche per reazione con l'anidride carbonica, dando una reazione endotermica [142]. Questa tecnica non è utilizzata in quanto la rimozione del coke è di tipo parziale; anche il vapore d'acqua può essere alimentato in fase di rigenerazione ma comporta una progressiva ed irreversibile sinterizzazione dell'allumina. L'ozono può essere utilizzato per rimuovere il coke a basse temperature [139], con temperature che variano da 125°C fino a 150°C, bilanciando l'aumento della velocità di combustione del coke e di decomposizione dell'ozono. Questo agente ossidante viene attivato dalla  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e la combustione parte dal supporto; questa procede sul coke depositato sulla fase attiva metallica per spillover dell'ossigeno. Aumentando la temperatura prevale il fenomeno di decomposizione dell'ozono e combustione ad opera dell'ossigeno.

La rigenerazione ad opera dell'ossigeno parte a temperature maggiori e viene attivata per dissociazione sul metallo, secondo il meccanismo:



La combustione del coke parte quindi dal sito metallico per poi proseguire sul supporto mediante spilt-over dell'ossigeno attivato. Aumentando la temperatura la capacità ossidante aumenta.

Una combustione in ossigeno comporta un più rapido recupero dell'attività in quanto il primo coke che viene rimosso è quello associato alla fase attiva; ossidando con ozono si necessita di un tempo di rigenerazione maggiore in quanto la combustione parte dal supporto, ma permette di controllare meglio le interazioni Pt-Sn.

Nella rigenerazione in ossigeno, quindi, la combustione parte dai depositi sul Pt (caratterizzati da maggior rapporto H/C) per effetto della sua azione catalitica. L'ultima

parte di coke che viene rimosso è quello più distante dai siti attivi, con un minor rapporto H/C.

I risultati della rigenerazione sono fortemente influenzati dalle condizioni mantenute durante il trattamento di ossidazione [143]. Il parametro che principalmente determina il risultato è la temperatura, in quanto influenza direttamente la stabilità della fase metallica e del supporto. Aumentando la temperatura si osserva un maggior recupero di area superficiale, porosità ed attività catalitica, a dimostrazione di una maggiore rimozione del coke. Aumentando la temperatura oltre i 450°C è possibile osservare un peggioramento dei risultati, a causa di una sinterizzazione della fase attiva con conseguente perdita di area superficiale.

Anche la velocità di riscaldamento risulta essere fondamentale nel controllare la temperatura locale.

In funzione della temperatura a cui si esegue la rigenerazione, è necessario variare il tempo del trattamento e viceversa. A parità di temperatura, brevi cicli di rigenerazione comportano una parziale rimozione del coke; viene principalmente bruciato quello associato alla fase metallica in quanto maggiormente reattivo.

## **2.9 Catalizzatori tioresistenti**

Il problema dello zolfo è di elevata importanza quando si considerano i catalizzatori tradizionali per la deidrogenazione. La possibilità di trovare catalizzatori, tradizionalmente utilizzati in altri processi, non soggetti a questo tipo di disattivazione rappresenta un notevole vantaggio. Sistemi che possono essere presi in considerazione sono quelli utilizzati nelle reazioni di idrodesolforazione.

Negli ultimi anni, a seguito delle notevoli restrizioni in campo ambientale in termini di emissioni associate all'utilizzo dei combustibili, si sono sviluppati una serie di processi e di catalizzatori al fine di rimuovere lo zolfo [144]. I catalizzatori utilizzati tradizionalmente nei processi di idrodesolforazione delle diverse frazioni del petrolio sono costituiti da un supporto di allumina sulla quale vengono depositati ossidi di molibdeno o di tungsteno e del metallo promotore, cobalto o nichel (successivamente trasformati in solfuri). La scelta dall'allumina come supporto è dovuta alla sua acidità, che permette di ottenere la conversione dei composti solforati più refrattari. Nuovi approcci hanno preso in considerazione metalli di transizione in forme di carburi, boruri e nitrucci-carburi e nitrucci hanno mostrato instabilità in presenza di H<sub>2</sub>S, ottenuto come

sottoprodotto nella reazione di deidrosolforazione, che causa la disattivazione del catalizzatore.

Anche un elevato numero di fosfuri di metalli di transizione sono stati proposti come catalizzatori ad elevata attività nella idrodesolforazione, tra cui nitruri di cobalto e nichel. Inizialmente applicati nelle reazioni di idrogenazione sono poi stati sviluppati per reazioni di idrodesolforazione ed idrodeazotazione.

I fosfuri “metallo-ricchi” sono caratterizzati da proprietà intermedie tra i metalli, come conduttività elettrica e termica, ed i materiali ceramici, come resistenza meccanica, analogamente a carburi, nitruri e boruri [148].

Presentano però differenze per quanto riguarda la struttura; gli atomi di fosforo hanno dimensioni superiori rispetto alle cavità ottaedriche presenti nelle strutture compatte dei metalli. Per questa ragione gli atomi di metallo formano prismi triangolari all'interno dei quali si dispone l'atomo di fosforo (come mostrato in figura 2.9). La diversa disposizione delle unità porta alla formazione delle varie strutture osservate.

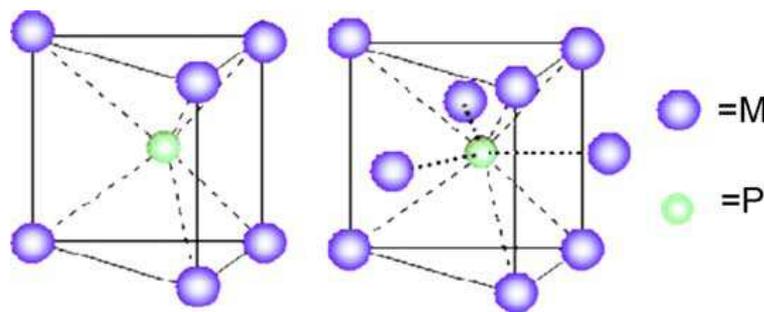


Figura 2.9 Prismi triangolari e strutture tetraedriche tipiche dei fosfuri [148]

Tra i diversi fosfuri, la forma  $Ni_2P$  è quella che presenta migliori caratteristiche in termini di attività [145]. In figura 2.10 ne viene rappresentata la struttura.

Durante la reazione si ha la formazione di un coating di tipo fosfo-solfuro per incorporazione dello zolfo, attiva nella reazione di deidrosolforazione. Anche il cobalto fosfuro presenta interessanti proprietà in termini di attività, inferiori al nichel fosfuro ma più stabili. Entrambi possono essere presenti in diverse stechiometrie

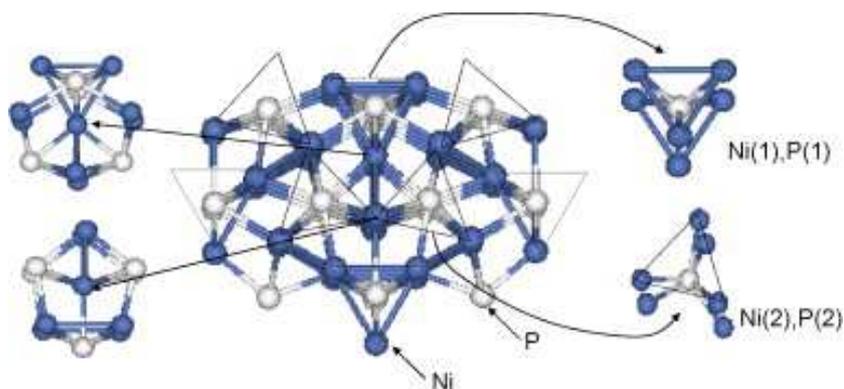


Figura 2.10 Struttura di  $N_2P$  con coordinazione del fosforo (destra) e del nichel (sinistra) [148]

La scelta del supporto risulta essere di fondamentale importanza per le proprietà geometriche ed elettroniche della fase attiva. Le interazioni tra il precursore ed il supporto sono fondamentali ed in particolare legate all'acidità.

Supporti acidi promuovono la reazione di idrogenazione ed una elettrone deficienza del sito metallico, riducendo la disattivazione per deposizione di coke [146]. La silice è un supporto altrettanto utilizzato, in quanto porta ad interazioni più blande con il fosforo e non necessita di trattamenti di attivazione.

Le fosfine che vengono liberate durante la reazione, interagiscono con le particelle metalliche che si sono ridotte a dare il fosforo; l'interazione precursore-supporto determina sia la liberazione delle fosfine che la formazione della fase attiva.

In letteratura A.Jmenez-Lopez [146,147] riporta un metodo semplificato per la produzione dei precursori dei fosfuri di cobalto e nichel, partendo dai corrispettivi acidi fosforosi; in questo modo è più facile ottenere la fase attiva voluta durante la riduzione. L'ottenimento della fase attiva voluta, con la stechiometria corretta, è funzione di un controllo accurato del riscaldamento in fase di riduzione, alla temperatura ed al tempo di riduzione l'utilizzo di idrogeno puro può addirittura portare a locali aumenti di temperatura tali da causare la sinterizzazione della fase attiva.

Questi sistemi, totalmente nuovi ad applicazioni in deidrogenazione, sono molto complessi, ma possono risultare interessanti anche in questo tipo di applicazioni.

## 2.10 Sommario delle attività precedenti

Questa tesi si sviluppa all'interno del progetto europeo "Green Air". Lo scopo di questo progetto è quello di permettere la produzione di idrogeno mediante deidrogenazione "on-board" di cherosene, da alimentare ad un sistema di fuel cell per la produzione dell'energia elettrica necessaria al funzionamento dei dispositivi elettrici dell'aereo. La deidrogenazione avviene utilizzando un reattore presente nell'aereo, a cui segue un sistema di separazione dell'idrogeno dal cherosene deidrogenato; quest'ultimo può poi essere rimandato nei serbatoi per alimentare i motori a turbina, senza che questo ne comporti variazioni nel funzionamento.

Questo approccio ha lo scopo di ridurre gli impatti, in termini di emissioni, relative al trasporto aereo, in quanto il cherosene (o jet fuel) sarà l'unico combustibile utilizzabile negli aerei per il prossimo decennio. La diminuzione degli impatti consiste nell'ottenere idrogeno "on-board" da una materia prima fossile, senza causare per questo variazioni nelle sue proprietà e nel suo diretto utilizzo in celle presenti sul veicolo. Si tratta di una tecnologia conveniente nei termini in cui l'energia elettrica ottenuta mediante l'utilizzo dell'idrogeno nelle fuel cell sia superiore a quella utilizzata per la sua produzione. Il valore limite di produttività del catalizzatore, al di sotto del quale questo si considera disattivato, è di  $1000\text{NL}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{cat}})$ .

Da un punto di vista di impianto sia il reattore che il sistema di deidrogenazione devono essere progettati tenendo in considerazione gli spazi ridotti presenti sul veicolo. Il maggior costo in termini energetici è costituito dal sistema di evaporazione del cherosene, che deve essere alimentato al reattore in fase vapore. Per aumentare l'efficienza del sistema è necessario ottimizzare la deidrogenazione del cherosene, in modo da ottenere un rapporto elevato tra l'idrogeno prodotto ed il cherosene alimentato.

Ne lavoro di tesi precedente [149] si sono studiati i meccanismi di reazione e disattivazione dei catalizzatori, a base di Pt e Pt-Sn supportati su allumina, per la reazione di deidrogenazione parziale del cherosene avio, con lo scopo di ottimizzarne la composizione ai fini catalitici. Considerando inizialmente singoli componenti, si è studiata la dipendenza della disattivazione per deposizione di coke sui catalizzatori. Attraverso la spettroscopia Raman è stato osservato come, al variare del tipo di alimentazione, cambi il grado d'ordine del coke, a dimostrazione del fatto che la sua morfologia dipenda molto dal tipo di precursori che vengono a formarsi.

## 2.11 Bibliografia:

- [1] M. Balat, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 4013-4029.
- [2] C. Mansilla\*, S. Avril, J. Imbach, A. Le Duigou, *Int. J of Hydr. Ener.* **37** (2012) 9451-9458.
- [3] S.Y. Park, J.W. Kim, D.H. Lee, *Ener. Pol.* **39** (2011) 3307-3315.
- [4] C.A. Cottrell, S.E. Grasmann, M. Thomas, K. B. Martin, J. W. Scheffield, *Int J of Hydr. Ener.***36** (2011) 7969-7975.
- [5] H. Larsen, R. Feidenhans, L. S. Petersen, Risø Energy Report 3 (2004), Technical University of Denmark.
- [6] H S. D. Li, C. C. Wang, C. Y. Chen, *J. Memb. Sci. A* **330** (2009) 334–3400.
- [7] T. Marschall, R. G. Haverkamp, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 4649–4645.
- [8] K. Zeng, D. Zhang, *Progr. Ener. Comb. Sci.* **36** (2010) 307–326.
- [9] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, C. Etievant, *Int. J. Hydr. Ener.* **36** (2011) 4134–4142.
- [10] R. Boudries, R. Dizene, *Ren. Ener.* **36** (2011) 2872–2877.
- [11] W. Yan, C. L. Zheng, Y. L. Liu, L. J. Guo, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 7405–7409.
- [12] A. Tanksale, Y. Wong, J. N. Beltramini, G. Q. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 717-724.
- [13] G. Yang, H. Yu, F. Peng, H. Wang, J. Yang, D. Xie, *Renew. Ener.* **36** (2011) 2120–2127.
- [14] B. La Licata, F. Sagnelli, A. Boulanger, A. Lanzini, P. Leone, P. Zitella, M. Santarelli, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 8765–8773.
- [15] Y. Bang, J. Lee, S. J. Han, J. G. Seo, M. H. Youn, J. H. Song, I. K. Song *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 11208-11217.
- [16] E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.* **65** (2010) 1539–1550.
- [17] K. Hou, R. Hughes, *Chem. Eng. J.* **82** (2011) 311–328.
- [18] J. Gao, J. Guo, D. Liang, Z. Hou, J. Fei, X. Zheng, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 5493–5500.
- [19] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, Z. Mi, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 2507-2514.
- [20] M. Z. Nezhad, S. Rowshanzamir, M. H. Eikani, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 1292–1300.

## Bibliografia

- [21] D. K. Liguras, K. Goundani, X. E. Verykios, *J.Pow. Sources* **130** (2004), 30–37.
- [22] Z. Al-Hamamre, S. Voß, D. Trimis, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 827–832.
- [23] P. Corbo, F. Migliardini, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 55–66.
- [24] M. Di Luozzo, *Enciclopedia degli idrocarburi - Industria della raffinazione: aspetti generali*, Ed. Mondadori, Milano (2007).
- [25] J. Pasel, R. C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters, D. Stolten, *J. Pow. Sources* **152** (2005) 189–195.
- [26] A. Wright, V. White, J. Hufton, E. van Selow, P. Hinderink, *Ener. Procedia* **1** (2009) 707–714.
- [27] T. J. Frankcombe, S. C. Smith, *Carbon*, **42** (2004) 2921–2928.
- [28] V. R. Choudhary, S. Banerjee, A. M. Rajput, *J. Catal.* **198** (2001) 136–141.
- [29] D. K. Liguras, K. Goundani, X. E. Verykios, *J.Pow. Sources* **130** (2004) 30–37.
- [30] F.Fang, R. J. Zeng, G.P. Sheng, H. Q. Yu, *Water Res.* **44** (2010) 3234–3242.
- [31] W. Baebprasert, P. Lindblad, A. Incharoensakdi, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 6611–6616.
- [32] C. Y. Chen, K. L. Yeh, Y. C. Lo, H. M. Wang, L. S. Chang, *Int. J. Hydrogen Energy* **30** (2010) 1–9.
- [33] K. Skjanes, G. Knutsen, T. Källqvist, P. Lindblad, *Int. J. Hydr. Ener.* **33** (2008) 511–521.
- [34] C. Li, K. Suzuki, *Bioresource Tech.* **101** (2010) 586–590.
- [35] A. Tanksale, Y. Wong, J. N. Beltramini, G. Q. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 717–724.
- [36] The fuel cell today Industry review 2011, in;  
[http://www.fuelcelltoday.com/media/1351623/the\\_industry\\_review\\_2011.pdf](http://www.fuelcelltoday.com/media/1351623/the_industry_review_2011.pdf).
- [37] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, New York, 2000.
- [38] A.Qi, B. Peppley, K. Karan, *Fuel Proc. Tech.* **88** (2007) 3 –22.
- [39] J. M. Andújar, F. Segura, *Renew. Sust. Ener. Rev.* **13** (2009) 2309–2322.
- [40] K. Jiao, X. Li, *Progr. Ener. Comb. Sci.* **37** (2011) 221–291.
- [41] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 9349–9384.
- [42] T. S. Zhao, C. Xu, R. Chen, W. W. Yang, *Prog. Ener. Comb. Sci.* **35** (2009) 275–292.
- [43] N. Wongyao, A. Therdthianwong, S. Therdthianwong, *Fuel* **89** (2010) 971–977.
- [44] W. He, *Fuel Proc. Tech.* **53** (1997) 99–113.

- [45] W. He, K. Hemmes, *Fuel Proc. Tech.* **67** (2000) 61–78.
- [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] M. Sahibzada, B. C. H. Steele, D. Barth, R. A. Rudkin, I. S. Metcalf, *Fuel* **78** (1999) 639–643.
- [50] S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, X. Y. Zhou, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 761–786.
- [51] T. Burchardt, P. Gouerec, E. S. Cortezon, Z. Karichev, J. H. Miners, *Fuel* **81** (2002) 2151–2155.
- [52] I. Staffelli, A. Ingram, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 2491–2505.
- [53] C. L. Aardahl, S. D. Rassat, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 6676–6683.
- [54] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 6608–6630.
- [55] J. Zheng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, J. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 1048–1057.
- [56] L. Zubizarreta, A. Arenillas, J. J. Pis, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 4575–4581.
- [57] G. E. Ioannatos, X. E. Verykios, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 622–628.
- [58] R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, S. K. Peng, S. Lasher, K. McKenney, J. Sinha, M. Gardiner, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 4171–4184.
- [59] R. K. Ahluwalia, S. K. Peng, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 5476–5487.
- [60] R. Paggiaro, F. Michl, P. Benard, W. Polifke, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 648–659.
- [61] E. G. Ioannatos, X. E. Verykios, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 622–628.
- [62] B. Sakintuna, F. L. Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 1121–1140.
- [63] X. Q. Gu, W. Chen, D. M. Morales, C. M. Jensen, *J. Mol. Cat A: Chemical* **189** (2002) 119–124.
- [64] D. Sebastian, E. G. Bordejé, L. Calvillo, M. J. Lazaro, R. Moliner *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 1329–1334.
- [65] M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó, *Appl. Catal. A* **221** (2001) 397–419.
- [66] G. R. Kotelnikov, S. M. Komarov, V. P. Besalov, D. Sanfilippo, I. Miracca, *Studies in Surface Science and Catalysis* **147** (2004) 67–72.

## Bibliografia

- [67] P. Meridaudeau, Y. B. Taarit, A. Thangaraj, J. L. G. Alimeda, C. Naccache, *Catal. Tod.* **38** (1997) 243–247.
- [68] G. Zahedi, H. Yaqubi, M. Ba – Shammakh, *Appl. Catal. A* **358** (2009) 1–6.
- [69] N. Mimura, M. Saito, *Catal. Tod.* **55** (2000) 173–178.
- [70] A. Moronta, M. E. Troconis, E. Gonzalez, C. Moran, J. Sanchez, A. Gonzalez, J. Quiñonez, *Appl. Catal. A* **310** (2006) 199–204.
- [71] M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H. J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **113** (2001) 3708–3712.
- [72] J. A. Maguire, A. Petrillo, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9492–9498.
- [73] J. Salmones, J. A. Wang, J. A. Galicia, G. A. Rios, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **184** (2002) 203–213.
- [74] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima, *Int. J. Hydrogen Energy* **31** (2006) 1348–1356.
- [75] D. Shee, A. Sayari, *Appl. Catal. A* **389** (2010) 155–164.
- [76] B. Y. Jibril, N. O. Elbashir, S. M. Al – Zahrani, A. E. Abasaheed, *Chem. Eng. Proc.* **44** (2005) 835–840.
- [77] 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.
- [78] L. Rodriguez, D. Romero, D. Rodriguez, J. Sanchez, F. Dominguez, G. Arteaga, *Appl. Catal. A* **373** (2010) 66–70.
- [79] S. Sato, R. Takahashi, H. Fukuda, K. Inui, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **272** (2007) 164–168.
- [80] C.-Yeh Shiau, S. Chen, J.C. Tsai, S.I. Lin, *Appl. Catal. A* **198** (2000) 95–102.
- [81] D. Sanfilippo, I. Miracca, *Catal. Tod.* **111** (2006) 133–139.
- [82] 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](http://www.uhde.eu/cgi-bin/byteserver.pl/.../uhde_brochures_pdf_en_12.00.pdf).
- [83] P. Praserthdam, P. Choungchaisukasam, S. Assabumrungrat, T. Mongkhonsi, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **32** (2001) 143–149.
- [84] D.T. Gokak, A.G. Basrur, D. Rajeswar, G.S. Rao, K.R. Krishnamurthy, *React. Kinet. Catal. Lett.* **59** (1996) 315–323.
- [85] A.D. Qiu, Y.N. Fan, Y.F. Ma, P.C. Wu, Y. Chen, *Chin. J. Catal.* **22** (2001) 343–347.
- [86] R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic, *Catal. Tod.* **55** (2000) 213–223.
- [87] F.B. Passos, D.A.G. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.* **178** (1998) 478–488.
- [88] R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal.* **71** (1981) 360–372.

- [89] H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Appl. Catal.* **30** (1987) 69-80.
- [90] R. Burch, *J. Catal.* **71** (1981) 348–359.
- [91] L.C. Loc, N.A. Gaidai, S.L. Kiperman, in: M.J. Phillips, M. Ternan (Eds.), Proceedings 9th International Congress on Catalysis: Catalysis, Theory to Practice, Chemical Institute of Canada, Ottawa, Ont., 1988, pp. 1261–1267.
- [92] A. Vasquez-Zavala, A. Ostoa-Montes, D. Acosta, A. Gomez-Cortes, *Appl. Surf. Sci.* **136** (1998) 62–72.
- [93] A. Sachdev, J. Schwank, in: Proceedings 9th International Congress on Catalysis: Catalysis, Theory to Practice, Chemical Institute of Canada, Ottawa, Ont., 1988, pp. 1275–1282.
- [94] J.L. Margitfalvi, M. Hegedus, E. Talas, *J. Mol. Catal.* **51** (1989) 279–284.
- [95] A. Vasquez-Zavala, A. Ostoa-Montes, D. Acosta, A. Gomez-Cortes, *Appl. Surf. Sci.* **136** (1998) 62–72.
- [96] K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.* **127** (1991) 287–306.
- [97] R. Srinivasan, L.A. Rice, B.H. Davis, *J. Catal.* **129** (1991) 257–268.
- [98] N. Nava, T. Viveros, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **243** (2000) 689–696.
- [99] R. Burch, *J. Catal.* **71** (1981) 348–359.
- [100] D. Rajeshwer, A. G. Basrur, D. T. Gokak, K. R. Krishnamurthy, *J. Catal.* **150** (1994) 135-142.
- [101] R. Srinivasan, B. H. Davis, *Appl. Catal.* **87** (1992) 45-67.
- [102] A. Borgna, S. M. Stagg, D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 5077-5081.
- [103] H. Armendariz, A. Guzman, J. A. Toledo, M. E. Llanos, A. Vazquez, G. Aguilar – Rios, *Appl. Catal. A* **211** (2001) 69–80.
- [104] H. Zou, X. Ge, J. Shen, *Thermochim. Acta* **397** (2003) 81–86.
- [105] 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.
- [106] S. He, C. Sun, Z. Bai, X. Dai, B. Wang, *Appl. Catal. A* **356** (2009) 88–98.
- [107] S. A. Bocanegra, A. Guerreo – Ruiz, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, *Appl. Catal. A* **277** (2004) 11–22.
- [108] S. M. K. Airaksinen, J. M. Kanervo, A. O. I. Krause, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **136** (2001) 153–158.
- [109] A. Cericola, Valorizzazione di alcani leggeri mediante processi ossidativi, Tesi di dottorato (XIX ciclo), Università di Bologna, 2007.

## Bibliografia

- [110] V. K. Arora, *Propylene via CATOFIN Propane Dehydrogenation Technology*, (2004) Meyers R.A. Ed. Handbook of petrochemicals production processes, McGraw-Hill, New York, 2004.
- [111] I. Miracca, L. Piovesan, *Catal. Tod.* **52** (1999) 259–269.
- [112] Bo Wang a, D. Wayne Goodman a, Gilbert F. Froment, *J. of Catal.*, **253** (2008) 229–238.
- [113] S. Yolcular, O. Olgun, *Catal. Tod.* **138** (2008) 198–202.
- [114] N. Kariya, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A* **233** (2002) 91–102.
- [115] S. Hodoshima, H. Arai, S. Takaiwa, Y. Saito, *Int. J. Hydrogen Energy* **28** (2003) 1255–1262.
- [116] N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A* **247** (2003) 247–259.
- [117] 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.* **175** (2011) 504-508.
- [118] Bartholomew C.H., *Appl. Catal. A* **212** (2001) 17–60.
- [119] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1979.
- [120] C. Naccache, in: J. Oudar, H. Wise (Eds.), *Deactivation and Poisoning of Catalysts*, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [121] S. He, W. Bi, Y. Lai, X. Rong, X. Yang, C. Sun, *J. Fuel Chem. Technol.* **38** (2010) 452- 457.
- [122] J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, E. J. Churin, N. S. Fogoli, J. M. Parera, *Appl. Catal.* **5** (1983) 43-55.
- [123] S. He, C. Sun, Z. Bai, X. Dai, B. Wang, *Appl. Catal. A* **356** (2009) 88–98.
- [124] H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, J. Voelter, *J. Catal.* **81** (1983) 8-16.
- [125] P. Praserthdam, N. Grisdanurak, W. Yuangsawatdikul, *Chem. Eng. J.* **77** (2000) 215-219.
- [126] J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Marecot, J. P. Boitiaux, J. Cosyns, F. Verna, *Adv. Catal.* **37** (1990) 279-318.
- [127] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. Fierro, *J. Catal.* **189** (2000) 184-194.
- [128] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, *J. Catal.* **202** (2001) 162-168.

- [129] 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.
- [130] D. S. Branda, R. M. Galva, M. da Graca, M. Carneiro da Rocha, P. Bargiela, E. A. Sales, *Cat. Tod.*, **133–135** (2008) 324–330.
- [131] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* **225** (2002) 223–237.
- [132] H. Kim, J. Lee, S.H. Moon, *Appl. Catal. B* **44** (2003) 287–299.
- [133] V. Kougionas, M.J Cattenot, L. Zotin, J.L. Portefaix, M. Breysse, *Appl. Catal. A* **124** (1995) 153–164.
- [134] S.M. Mascaró's, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Catal. Commun.* **3** (2002) 305–311.
- [135] J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Marecot, J.P. Boitiaux, J. Cosyns, F. Verna, *Adv. Catal.*, **37** (1990) 279–318.
- [136] S. Albertazzi, E. Rodriguez-Casetellon, M. Livi, A. Jimenez-Lopez, A. Vaccari, *J. Catal.* **228** (2004) 218-224.
- [137] L.-D. An, Y.-Q. Deng, T.-C. Xiao, H.-B. Xu, S.-L. Li, *Catal. Deact.* (1991) 577-580.
- [138] Julio C. Afonso, Donato A.G. Aranda, Martin Schmal, Roger Frety, *Fuel Proc. Tec.* **42** (1995) 3-17.
- [139] Carlos L. Pieck, Carlos R. Vera, Carlos A. Querini, José M. Parera, *Appl.Catal. A* **278** (2005) 173–180.
- [140] P. Marecot, S. Peyrovi, D. Bahloul, J. Barbier, *Appl. Catal.* **66** (1990)181.
- [141] A. Parmaliana, F. Frusteri, G.A. Nesterov, E.A. Paukshtis, N. Giordano, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **34** (1987) 197-208.
- [142] Yu.M. Zharov, R. Kepsel, *Kinet. Catal.* **25** (1984) 1086-1088.
- [143] J. C. Afonso, D. A. G. Aranda, M. Schmal, R. Frety, *Fuel Proc. Tech.*, **50** ( 1997) 35-48.
- [144] S. Lai, *Processi di desolfurazione mediante l'utilizzo di adsorbenti e catalizzatori solidi*, Tesi di dottorato, Università degli Studi di Cagliari.
- [145] S. T. Oyama, *J. Catal.* **216** (2003) 343-352.
- [146] J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jmenez-Lopez, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 17032-17044.
- [147] J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jmenez-Lopez, *J. of Cat. C*, **263** (2009) 4-15.
- [148] S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y. K. Lee, *Catal. Tod* **143** (2009) 94–107.

## Bibliografia

[149] G. Pavarelli, *Sviluppo di nuovi sistemi catalitici per la produzione di idrogeno “on-board” mediante deidrogenazione di idrocarburi*, Tesi di laurea magistrale, Università di Bologna, a.a. 2010-2011.

### 3 Parte sperimentale

Per la miglior comprensione del lavoro svolto, vengono riportati tutte le caratteristiche dell'impianto utilizzato, le condizioni mantenute nelle diverse fasi e le attività svolte al fine dell'ottenimento dei dati sperimentali.

Si riportano inoltre le tecniche utilizzate per le caratterizzazioni dei catalizzatori.

#### 3.1 Descrizione dell'impianto

L'impianto utilizzato per la reazione di deidrogenazione è stato progettato e costruito in un lavoro di tesi precedente [1]. Si tratta di un impianto per la deidrogenazione sia di cherosene aereo che di altre miscele idrocarburiche.

Lo schema dell'impianto utilizzato viene riportato in figura 3.1.

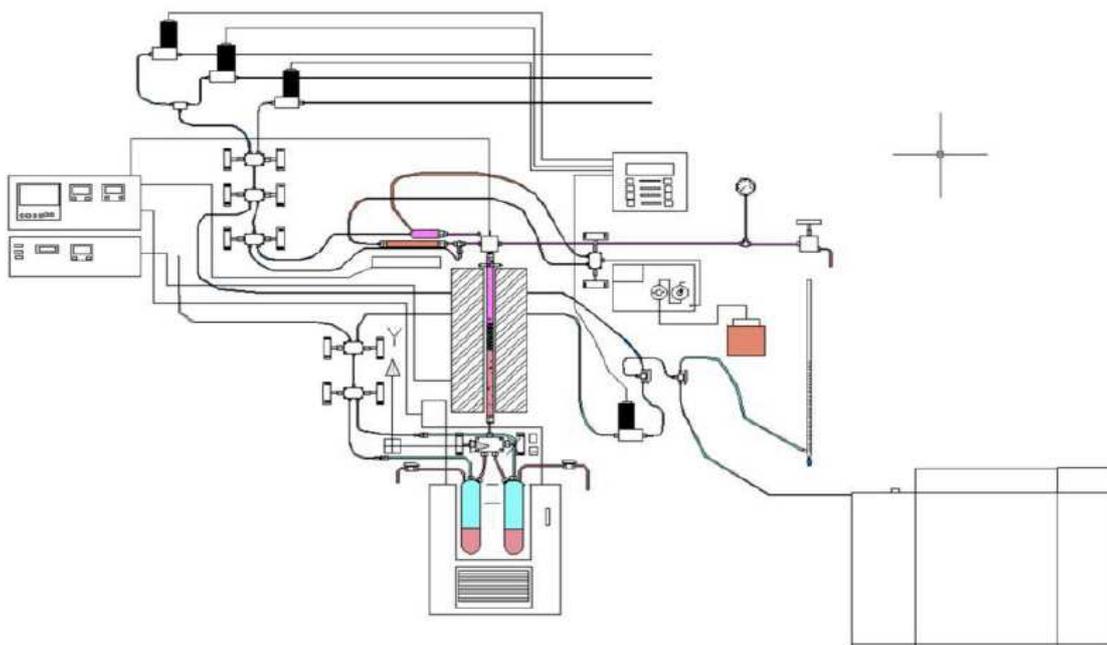


Figura 3.1 Schema dell'impianto di deidrogenazione catalitica

In alto è posta la zona di alimentazione dei gas, costituita da tre controllori di flusso (mass flow controller) per la regolazione delle portate di  $H_2$ ,  $N_2$  ed aria; il controllo di questi dispositivi avviene attraverso una centralina ad essi collegata. I gas possono essere inviati al reattore oppure, mediante una valvola, ad una linea che a sua volta permette di mandarli alternativamente al GC, collegato on-line, o ad un flussimetro.

Una pompa volumetrica a pistone alimenta la miscela surrogato o il cherosene in ingresso all'impianto; l'alimentazione idrocarburica viene inviata all'evaporatore posto in testa al reattore che, operando a 390 °C, lo vaporizza prima di inviarla al reattore. L'alimentazione gassosa, dopo essere stata preriscaldata sfruttando la corrente calda in uscita dall'evaporatore (mediante una disposizione delle linee in controcorrente), viene miscelata insieme ai vapori. La corrente che si ottiene viene convogliata in testa al reattore.

Sulla testa del reattore è disposta una linea dotata di manometro e di valvola reversibile. All'uscita del reattore, sotto il forno, la miscela di gas e vapori viene convogliata, attraverso una valvola, in due serbatoi di raccolta posti all'interno di un criostato a -10 °C. A questa temperatura i vapori vengono condensati, permettendone una separazione dai gas. Questi ultimi vengono inviati, mediante una valvola, al vent o al riduttore di pressione. Dal riduttore di pressione i gas possono essere indirizzati alternativamente al flussimetro a bolle, per la misurazione manuale della portata in uscita, oppure al GC per un'analisi on-line. Quest'ultima permette di valutare la purezza dell'idrogeno prodotto e la composizione della corrente gassosa. Il riscaldamento dell'evaporatore, della testa e della coda del reattore (per evitare condense) avviene mediante fasce riscaldanti. Le temperature sono misurate da termocoppie posizionate a contatto con l'elemento da riscaldare, sotto le fasce stesse. Le termocoppie e le fasce sono collegate ad un quadro elettrico dotato di controlli di sicurezza. La temperatura del letto catalitico è misurata tramite una termocoppia posizionata all'interno del porta termocoppia all'interno del reattore, sempre collegata al quadro elettrico di controllo.

Il reattore utilizzato è di tipo tubolare, costituito da un tubo in acciaio di lunghezza 540 mm e diametro interno 8 mm. All'interno è presente un porta termocoppia di diametro esterno pari a 2 mm.

Essendo molto importante che tutto il catalizzatore caricato sia alla stessa temperatura, è stato eseguito il profilo termico del forno, al fine di determinare la zona isoterma. Per riprodurre le condizioni di reazione, il reattore, riempito di quarzo, è stato portato ad una temperatura di 450 °C e ad una pressione pari a 10 bar. Le misure sono state eseguite dopo un'ora di stabilizzazione, spostando la termocoppia manualmente di un centimetro alla volta. Il profilo termico ottenuto viene riportato in figura 3.2

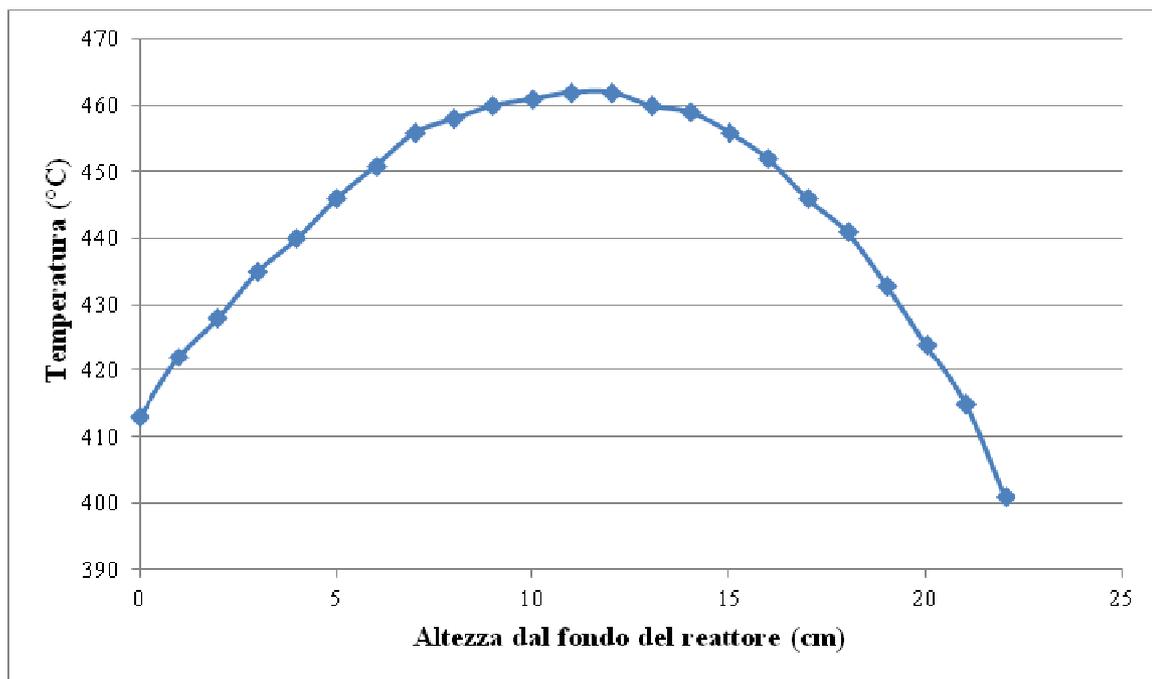


Figura 3.2 Profilo termico del reattore

### 3.2 Reagenti

Le prove catalitiche effettuate sono caratterizzate da diverse tipologie di alimentazioni liquide. Si tratta sia di miscele di molecole organiche, caratterizzate da diversi gradi di complessità, che di combustibili reali.

Come combustibili reali sono stati utilizzati cherosene aereo (Jet-A1) e LSK. Il primo è il combustibile che attualmente viene utilizzato per l'alimentazione dei motori degli aerei mentre il secondo non è altro che il cherosene stesso in cui è stato ridotto il contenuto di zolfo.

I due sistemi sono differenti anche in termini di contenuto di zolfo; se nel cherosene aereo si hanno valori compresi tra 250 e 500 ppm, in LSK si hanno rispettivamente 3 ppm.

La composizione del cherosene aereo viene riportata di seguito (figura 3.3).

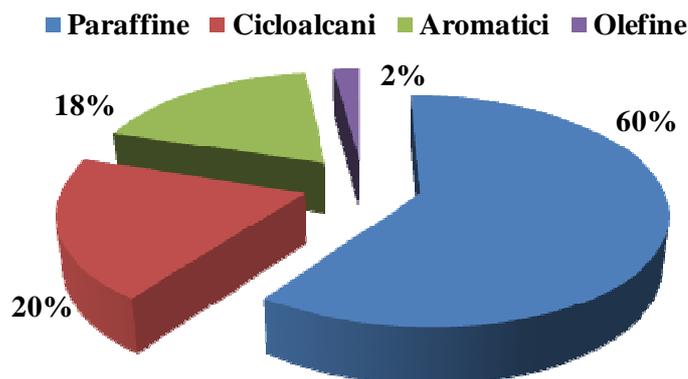


Figura 3.3 Composizione volumetrica percentuale del cherosene aereo Jet A1

Sono quindi state preparate miscele di molecole organiche di diverse tipologie, con lo scopo di ottenere dei sistemi semplici ma che rappresentassero il cherosene aereo. Si sono formulate due composizioni caratterizzate da un diverso numero di componenti e quindi di complessità. Le composizioni sono state formulate mantenendo le proporzioni delle diverse classi di componenti confrontabile a quelle presenti nel Jet-A.

La prima è la miscela surrogato semplice, la cui composizione viene riportata in tabella 3.1.

La miscela surrogato complessa è stata formulata a partire da quella semplice variandone le percentuali ed aggiungendo nuovi componenti (tabella 3.2).

Composto	%vol	X (frazione molare)	Casa produttrice	Purezza
<b>Metil-cicloesano</b>	14	0,20	Sigma-Aldrich	99
<b>Dodecano</b>	65	0,53	Sigma-Aldrich	> 99
<b>T-butilbenzene</b>	10	0,012	Sigma-Aldrich	99
<b>Decalina</b>	6	0,066	Sigma-Aldrich	98
<b>Tetralina</b>	5	0,073	Sigma-Aldrich	99

Tabella 3.1 Composizione miscela surrogato semplice

Composto	% vol	X (frazione molare)	Casa produttrice	Purezza
Metil-cicloesano	35	0,39	Sigma-Aldrich	99
Dodecano	14	0,09	Sigma-Aldrich	> 99
T-butilbenzene	10	0,09	Sigma-Aldrich	99
Decalina	6	0,055	Sigma-Aldrich	98
Tetralina	5	0,053	Sigma-Aldrich	99
Ottano	10	0,089	Sigma-Aldrich	>99
Isoprene	8	0,11	Sigma-Aldrich	99
Butilbenzene	5	0,046	Sigma-Aldrich	>99
2,2,4-trimetilpentano	7	0,062	Sigma-Aldrich	99,8

Tabella 3.2 Composizione miscela surrogato complesso

Per simulare l'effetto dello zolfo nelle miscele reali si è utilizzato il 3-metiltiofene come molecola modello.

### 3.3 Preparazione dei catalizzatori

I catalizzatori utilizzati possono essere suddivisi in due principali tipologie.

La prima è caratterizzata da catalizzatori a base di platino e stagno supportati su allumina, preparati da Johnson&Matthey mediante la tecnica di “incipient wetness impregnation”.

In tabella 3.3 sono riportati i catalizzatori preparati, con le relative composizione e le sigle di riferimento utilizzate.

Catalizzatore	%w Pt	%w Sn	%w K
Cat1	1	1	0
Cat2	1	1	0,5

Tabella 3.3 Composizione della fase attiva per i catalizzatori a base di Pt/Sn

L'impregnazione della fase attiva avviene in due stadi successivi. Il supporto ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SCFa140 Sasol, BET area superficiale 140 m<sup>2</sup>/g) è stato prima impregnato con una

soluzione di acido cloro platinico,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Johnson Matthey), disciolto in toluene. Il solvente è stato portato a secco sotto vuoto in rotavapor; successivamente è stato mantenuto a 110 °C per 2 ore ed infine calcinato in aria a 500 °C (con una velocità di riscaldamento di 8°C/min) per 8 ore.

Sul catalizzatore calcinato è stata eseguita la seconda impregnazione: si è utilizzata una soluzione di  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar), ripetendo le medesime operazioni di essiccamento e di calcinazione riportate in precedenza. Per il Cat2 è stata eseguita una terza impregnazione sul Cat1 calcinato, con una soluzione acquosa di KOH essiccata in seguito 120 °C.

La seconda tipologia è costituita da catalizzatori a base di fosfuri di cobalto e nickel supportati su silice commerciale (Cab-osil EH-5, BET area superficiale 257 m<sup>2</sup>/g ) preparati presso l'università di Màlaga.

In tabella 3.4 sono riportati i catalizzatori preparati, con le relative composizione e le sigle di riferimento utilizzate.

<b>Catalizzatore</b>	<b>%w Co</b>	<b>%w Ni</b>	<b>%w K</b>
<b>CatA</b>	5	0	0
<b>CatB</b>	0	5	0
<b>CatC</b>	0	5	0,5
<b>CatD</b>	0	100	0

Tabella 3.4 Composizione della fase attiva per i catalizzatori a base di CoP e Ni<sub>2</sub>P

La sintesi del precursore parte da una soluzione di nickel (II) diidrogenofosfito ( $\text{Ni}(\text{HPO}_3\text{H})_2$ ) ed una di Co (II) diidrogenofosfito ( $\text{Co}(\text{HPO}_3\text{H})_2$ ) preparate per aggiunta della quantità stechiometrica di nickel (II) idrossido e cobalto (II) idrossido ad acido fosforoso. L'impregnazione del supporto avviene mediante la tecnica di "incipient wetness impregnation". Il catalizzatore viene quindi essiccato in aria a 40°C.

### 3.4 Attività catalitiche

Le condizioni operative impiegate variano in funzione dei catalizzatori impiegati.

Nel caso dei catalizzatori a base di Pt/Sn Le prove catalitiche sono state eseguite caricando 3 cm<sup>3</sup> di catalizzatore in pellets (mesh 14-20, 1.41-0.82 mm). Per posizionare il letto catalitico in corrispondenza della zona isoterma, il reattore è stato riempito con

quarzo prima e dopo il catalizzatore . I catalizzatori sono stati attivati mediante riduzione della fase attiva direttamente all'interno del reattore. Le condizioni utilizzate per l'attivazione vengono di seguito riportate (tabella 3.5).

<b>Pressione (bar)</b>	1
<b>Temperatura (°C)</b>	350
<b>Portata N<sub>2</sub> in ingresso (mL/min)</b>	120
<b>Portata H<sub>2</sub> in ingresso (mL/min)</b>	80
<b>Rapporto H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b>	2/3
<b>Tempo (h)</b>	2

Tabella 3.5 Condizioni operative utilizzate durante la riduzione dei catalizzatori Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le prove catalitiche, eseguite a seguito della riduzione, sono state ottenute nelle seguenti condizioni operative ottimizzate (tabella 3.6):

<b>Pressione (bar)</b>	10
<b>Temperatura (°C)</b>	450
<b>Portata alimentazione liquida (ml/min)</b>	0,63
<b>Alimentazione vapore (%)</b>	93
<b>Ricircolo di H<sub>2</sub> (%)</b>	7
<b>Tempo di contatto (s)</b>	2

Tabella 3.6 Condizioni operative utilizzate durante i test catalitici con i catalizzatori Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

I test sono stati eseguiti in continuo. I serbatoi di raccolta dei prodotti deidrogenati in uscita dal reattore, hanno un funzionamento di tipo discontinuo. Una volta riempiti, è necessario svuotarli. Questa procedura necessita l'interruzione momentanea della reattività.

Viene interrotta l'alimentazione liquida ed isolato il reattore mediante le due valvole di intercettazione poste a valle del reattore stesso. Sfruttando la sovrappressione presente nei serbatoi, questi vengono svuotati mediante l'apertura dei rubinetti di cui sono dotati. Terminata questa operazione le trappole vengono messe nuovamente in pressione inviandovi un flusso di idrogeno. Appena queste si trovano allo stesso valore di pressione

del reattore, i due apparati vengono nuovamente messi tra loro in comunicazione e l'alimentazione viene riavviata.

A reazione terminata il reattore viene raffreddato in flusso di idrogeno per evitare la formazione di coke a partire dalle molecole organiche adsorbite sulla superficie.

Per i catalizzatori a base di fosfuri di nichel e cobalto, le prove catalitiche sono state eseguite caricando 1,5 cm<sup>3</sup> di catalizzatore in pellets (mesh 30-40, 0,60-0,42mm). Al fine di posizionare il letto catalitico nella zona isoterma del reattore si è operato, per CatA, CatB e CatC, come per le prove descritte sopra. Per il CatD si è mescolato il catalizzatore bulk con l'inerte (quarzo) in quantità tali da ottenere un volume complessivo pari a 1,5 cm<sup>3</sup>. Le proporzioni tra i due sono state determinate in modo tale che il catalizzatore (fase attiva) corrisponda al 5% in peso del totale.

Questi catalizzatori prevedono un trattamento di riduzione per passare dalla forma diidrogeno fosfito al fosfuro. Anche in questo caso viene eseguita direttamente nel reattore. Le condizioni mantenute in fase di riduzione variano in funzione del catalizzatore e vengono di seguito riportate (tabella 3.7).

Le prove catalitiche si sono svolte nelle condizioni riportate di seguito (tabella 3.8).

<b>Rampa di riscaldamento °C/min</b>	3
<b>Temperatura CatA (°C)</b>	650
<b>Temperatura CatB/CatC (°C)</b>	610
<b>Temperatura CatD (°C)</b>	725
<b>Pressione (bar)</b>	1
<b>Portata di H<sub>2</sub> (ml/min)</b>	100
<b>Tempo (h)</b>	2

Tabella 3.7 Condizioni operative utilizzate durante la riduzione dei catalizzatori di CoP e Ni<sub>2</sub>P

<b>Pressione (bar)</b>	10
<b>Temperatura (°C)</b>	550
<b>Portata alimentazione liquida (ml/min)</b>	0,32
<b>Alimentazione vapore (%)</b>	88
<b>Ricircolo di H<sub>2</sub> (%)</b>	12
<b>Tempo di contatto (s)</b>	2

Tabella 3.8 Condizioni operative utilizzate durante i test catalitici con catalizzatori di CoP e Ni<sub>2</sub>P

### 3.5 Elaborazione dei risultati sperimentali

La produttività in idrogeno e la conversione dei reagenti sono stati calcolati mediante analisi cromatografiche eseguite con il gascromatografo Agilent 7890°. Lo strumento è dotato di due colonne capillari, DB-1 (lunghezza 40 m - diametro interno 0,1 mm - film 0,4 µm) e GS-CARBONPLOT (lunghezza 30 m - diametro interno 0,530 mm - film 3,00 µm), rispettivamente collegate a due detector di tipo FID e TCD.

Anche la composizione della corrente in uscita è stata determinata mediante GC utilizzando la colonna GS-CARBONPLOT ed il rivelatore di tipo FID.

Le portate dei gas in ingresso sono state misurate mediante flussimetro a bolle mentre la corrente in uscita mediante misuratori di portata (mass flow meter).

#### 3.5.1 Calcolo della produttività

Per produttività in idrogeno si intende il volume di idrogeno prodotto nel tempo per unità di massa di catalizzatore. Per allinearsi alle richieste legate al progetto “Green Air” la produttività, relativa a qualunque corrente gassosa, viene espressa come NL/(h\*Kgcat). Di seguito vengono riportate le formule per il calcolo della produttività globale ed in idrogeno.

$$\text{Produttività} = (\text{Portata out} - \text{Portata H}_2 \text{ ingresso}) * 0,06 * T_n * M^{-1}$$

$$\text{Produttività H}_2 = [(\text{Portata out} * \% \text{H}_2 \text{out}) - \text{Portata H}_2 \text{ ingresso}] * 0,06 * T_n * M^{-1}$$

Portata out = portata di gas totale misurata in uscita dal reattore (mL/min)

%H<sub>2</sub>out = percentuale di idrogeno nella corrente di gas in uscita dal reattore = Area GC\*f

f = fattore di risposta per l'idrogeno

Portata H<sub>2</sub>ingresso = portata di idrogeno in ingresso al reattore (mL/min)

0,06 = conversione da mL/min a L/h

Parte sperimentale

$T_n$  = temperatura normalizzata =  $273,15/[273,5+T \text{ laboratorio (K)}]$

M = massa di catalizzatore (Kg)

### 3.5.2 Calcolo delle conversioni

Le conversioni sono state calcolate per le reattività con le miscele surrogato semplice e complesso. La formula utilizzata è di seguito riportata.

$$X = \frac{\% \text{vol entrante} - \% \text{vol uscente}}{\% \text{vol entrante}}$$

% vol = AreaGC\*fattore di risposta

## 3.6 Tecniche di caratterizzazione

Di seguito vengono riportate le tecniche utilizzate per la caratterizzazione dei catalizzatori, sia freschi che esausti. Vengono indicate le caratteristiche strumentali ed i parametri utilizzati.

### 3.6.1 Analisi elementare

Questa tecnica di caratterizzazione è stata eseguita, mediante Perkin Elmer CHN Analyzer 2400 Series II, per valutare la quantità di carboni depositato sul catalizzatore ed il grado di idrogenazione del deposito.

### 3.6.2 Analisi TPD/R/O

I profili di ossidazione e riduzione sono stati eseguiti sui campioni disattivati al fine di valutare la quantità di coke depositato in superficie tramite il consumo di ossigeno. Si è utilizzato lo strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest. All'interno del reattore in quarzo è stata caricata una quantità di campione compreso tra 0,06 e 0,07 g.

Prima di eseguire l'analisi, sui campioni disattivati è stato eseguito un pretrattamento per rimuovere le eventuali molecole organiche adsorbite sul campione. È stato effettuato un riscaldamento da temperatura ambiente fino a 485 °C/min con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min con una portata di N<sub>2</sub> pari a 20 mL/min. La temperatura di 485 °C è stata mantenuta per un'ora. L'ossidazione è stata condotta in flusso di ossigeno

in elio (20 mL/min – 5% O<sub>2</sub>/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.

### **3.6.3 Area superficiale e porosità**

Le analisi di porosità e di area superficiale, eseguite sia sui campioni fresche che disattivati, sono state effettuate mediante un porosimetro Micrometrics ASAP 2020. Come gas si è utilizzato azoto alla temperatura di 77K. I risultati in termini di area superficiale, porosità, distribuzioni dimensionali dei pori e le isoterme di adsorbimento/desorbimento sono stati calcolati attraverso l'equazione BET.

### **3.6.4 Difrattometria ai raggi X**

Per determinare la tipologia di fase attiva e la sua evoluzione, sono state eseguite diffrattometrie ai raggi X sui catalizzatori a base di CoP e Ni<sub>2</sub>P sia freschi che disattivati. I catalizzatori a base di fosfuri di cobalto e nichel sono stati caratterizzati presso l'università di Màlaga. Gli spettri sono stati ottenuti mediante un rifrattometro automatizzato diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro PANalytical utilizzando Ge (1 1) come monocromatore primario (Cu K $\alpha_1$ ). Il detector ha utilizzato come step 0,017° 2 $\theta$ . Gli spettri sono stati eseguiti ad alto angolo, tra 10° e 70° 2 $\theta$  con un tempo di conteggio di 29.6 s/°.

### **3.6.5 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.

### **3.6.6 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X**

Questa tecnica è stata utilizzata esclusivamente sui catalizzatori a base di fosfuri ed è stata eseguita presso l'università di Màlaga. È stata eseguita sui catalizzatori ridotti per valutare l'evoluzione della fase attiva. Lo spettro è stato ottenuto utilizzando lo spettrometro Physical Electronics PHI 5700. Si è utilizzata una radiazione Al K $\alpha$  non

monocromatica (300 W, 15 kV, 1486.6 eV) con detector multicanale. Lo spettro è stato registrato con passaggio costante di energia a 29,35 eV, utilizzando un'area di analisi con diametro pari a 720  $\mu\text{m}$ . La carica di riferimento è stata misurata per confronto con il carbonio (C 1s at 284.8 eV). L'acquisizione dei dati è stata eseguita mediante un software A PHI ACCESS ESCA-V6.0 F. Dai segnali è stata sottratta una linea di base di tipo Shirley. Il fitting di ogni spettro è stato eseguito tramite una curva di tipo Gaussiana-Lorentziana per determinare in maniera più accurata le energie di legame dei livelli "core" dell'elemento.

### **3.6.7 Spettrometria di massa**

Lo strumento utilizzato per la determinazione dei composti presenti nei prodotti deidrogenati 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 contenente la colonna prevede un'isoterma di 2 min a 50 °C ed il successivo incremento fino a 250 °C con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min. L'iniettore è mantenuto a una temperatura costante par a 250 °C. L'identificazione dei picchi ottenuti dal cromatogramma è effettuata tramite il software dello strumento, che confronta gli spettri ottenuti con quelli presenti nella library NIST.

### **3.6.8 Spettroscopia Raman**

La tecnica di spettroscopia Raman è stata utilizzata per la caratterizzazione dei depositi carboniosi superficiali. Si è utilizzato lo strumento Renishaw Sistema 1000, dotato di un microscopio con focale Leica DMLM con obiettivi 50x videocamera a colori CCD, porta campioni motorizzato XYZ con risoluzione fino a 0,5  $\mu\text{m}$ , laser a diodo 780 nm (rosso). Per tutti gli spettri è stato utilizzato un laser a diodo (780 nm), obiettivo 50x, 100% potenza di irraggiamento del laser. Gli spettri sono stati registrati nel range spettrale 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$ , eseguendo ogni volta 4 accumuli da 10 s.

### **3.6.9 Spettrometria di fluorescenza**

Sui campioni disattivati è stata eseguita una analisi spettroscopica di fluorescenza per valutare la quantità di zolfo presente. Si è utilizzato lo strumento PANalytical axios advanced, dotato di sorgente di rodio e potenza di 4 KW.

### **3.7 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

In questo lavoro di tesi si è cercato di approfondire due aspetti fondamentali della disattivazione dei catalizzatori nelle reazioni di deidrogenazione di miscele complesse: la formazione di coke e l'avvelenamento da zolfo.

Lo studio svolto è stato suddiviso in due parti. La prima parte si è concentrata sullo studio dei meccanismi di reazione e disattivazione di catalizzatori a base di platino stagno supportati su allumina. In un lavoro di tesi precedente [1] si era dimostrato come la tipologia di alimentazione fosse importante ai fini di determinare il tipo di coke che viene a formarsi durante la reazione. Per approfondire lo studio del meccanismo di disattivazione si è cercato di avvicinarsi il più possibile al comportamento ottenuto deidrogenando il Jet A1 fuel desolfurato (LSK-Low Sulfor Kerosene) utilizzando miscele di molecole modello sempre più complesse. Il catalizzatore 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2), che ha mostrato le migliori prestazioni in termini di stabilità tra quelli precedentemente provati [1], è stato quindi testato con miscele surrogato a diverso numero di componenti.

Le metodologie di rigenerazione sono ben note per i catalizzatori utilizzati nelle reazioni di deidrogenazione di paraffine ad olefine. Nella applicazione specifica in studio la complessità dell'alimentazione ha reso necessario uno studio approfondito delle fasi della rigenerazione, al fine di ottimizzarlo.

La seconda parte del lavoro di tesi si è concentrata sullo studio di catalizzatori tioresistenti innovativi a base di Ni e Co. Questi ultimi sono stati messi a punto, in collaborazione con l'Università di Màlaga, in modo da poter lavorare con JetA1 avio non desolfurato, evitando così la costosissima procedura di desolfurazione spinta.

## 4.1 Disattivazione per formazione di coke

Uno dei problemi principali per i catalizzatori utilizzati nelle reazioni di deidrogenazione è la formazione di coke superficiale. Come già osservato in precedenza [1], la produttività in idrogeno per il catalizzatore 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1) varia notevolmente cambiando la tipologia di alimentazione. Confrontando i valori di produttività ottenuti alimentando singole molecole modello, metilcicloesano per le molecole cicliche e dodecano per le molecole lineari, si può notare una notevole differenza di produttività (figura 4.1).

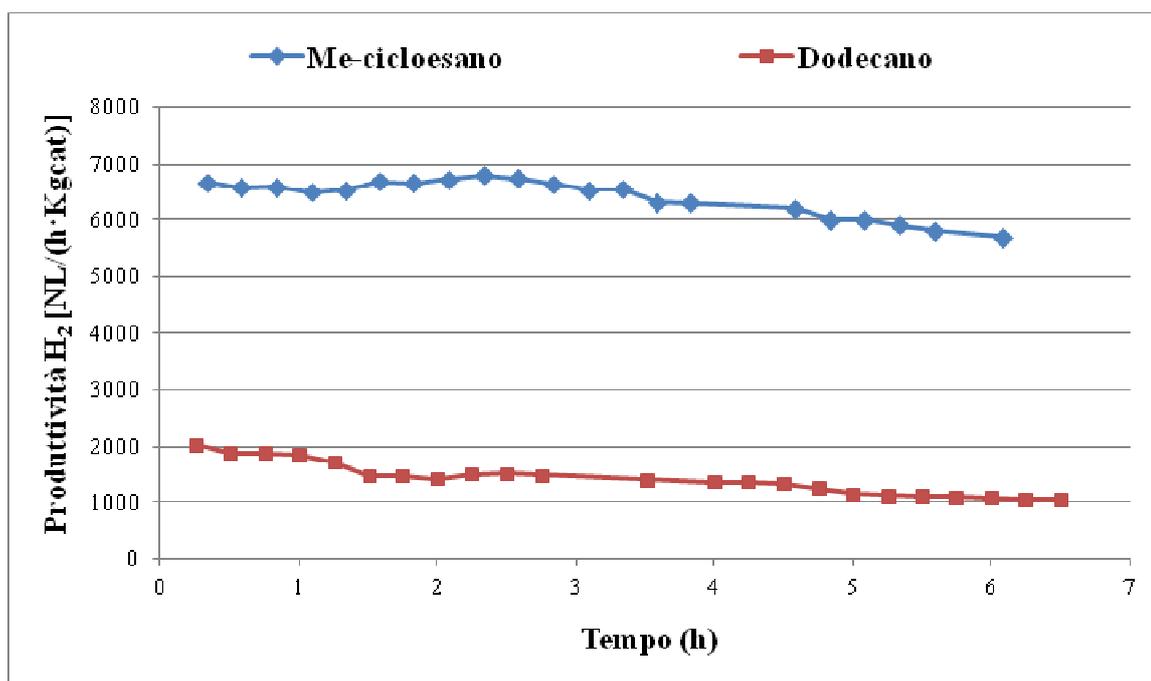


Figura 4.1 Produttività in idrogeno ottenuta con il catalizzatore 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Alimentando metil-cicloesano si ottiene una elevata produttività ed una completa conversione del reagente. La reazione di deidrogenazione del metil-cicloesano è selettiva a toluene e porta alla formazione di 3 moli di idrogeno per mole di reagente convertito (figura 4.2).

Per quanto riguarda il dodecano, questo dà luogo a reazioni di cracking, idrocracking, catalizzate dai siti acidi del supporto e deidrociclizzazione, che necessitano sia del metallo nobile che dei siti acidi (come mostrato in figura 4.3). Come si può notare dallo schema di reazione, solo la reazione di deidrociclizzazione porta alla produzione di idrogeno.

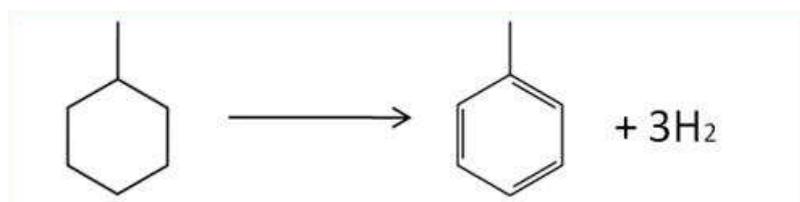


Figura 4.2 Schema della reazione di deidrogenazione del metil-cicloesano

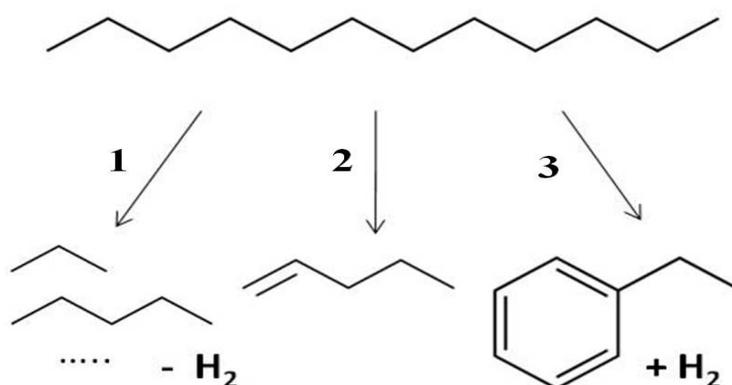


Figura 4.3 Schema delle reazioni di idrocracking (1), cracking (2), e deidrociclizzazione (3) del dodecano

È interessante osservare come la velocità di disattivazione del catalizzatore (figura 4.1) sembri abbastanza simile. Naturalmente nel caso del metilcicloesano la durata complessiva della reazione, prima di raggiungere una produttività di idrogeno pari a 1000 NL/h\*Kgcat, sarà notevolmente maggiore in quanto si parte da una produttività iniziale quasi quattro volte più alta.

Da queste evidenze è possibile ipotizzare uno schema di reazione, riportato in figura 4.4, per spiegare il meccanismo attraverso cui le diverse tipologie di molecole portano alla formazione di coke. Si può notare come, a seconda della molecola di partenza (variando le tipologie di precursori che vengono a formarsi) la tipologia di coke ottenibile cambi. Le diverse morfologie sono tra loro distinguibili per grado d'ordine della loro struttura e reattività.

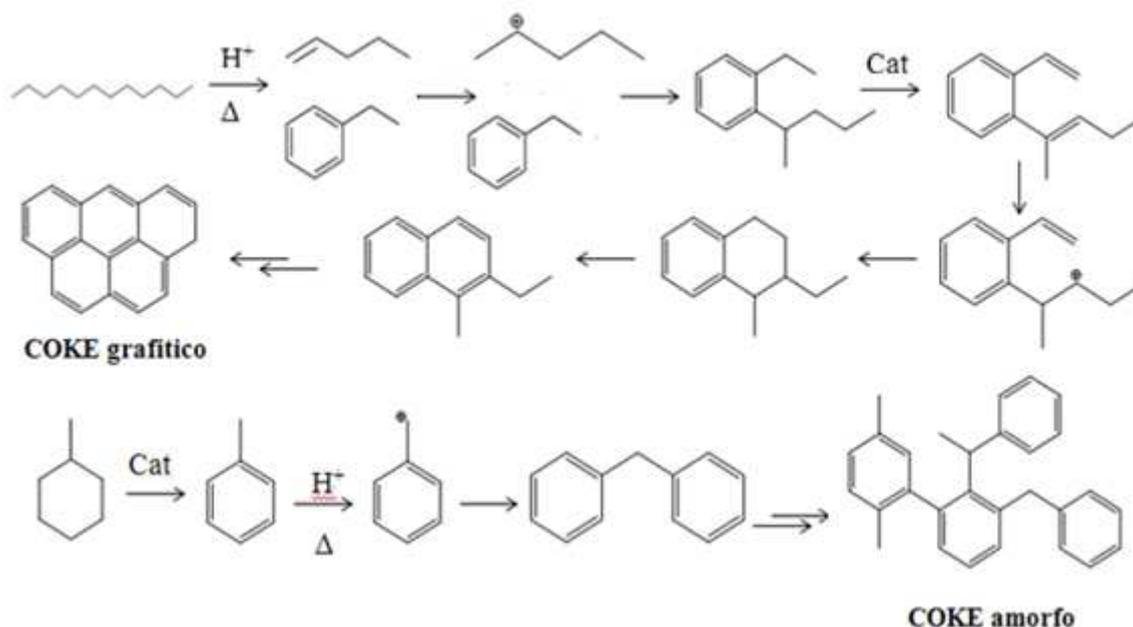


Figura 4.4 Schema delle reazioni di formazione del coke [1]

#### 4.1.1 Influenza dell'alimentazione sulla disattivazione

La reattività del Cat1 era stata studiata alimentando (oltre alle molecole singole) la miscela surrogato semplice ed il cherosene LSK, i risultati ottenuti sono riportati in figura 4.5.

Le differenze fra le due curve di produttività sono più evidenti se si confrontano le rispettive rette di regressione lineare. Appare infatti molto evidente che la velocità di disattivazione è praticamente la stessa; se si alimenta la miscela surrogato si ha solo una traslazione a livelli di produttività più alti.

Una differenza leggermente più marcata si osserva nelle prime ore di reazione, in cui le curve di produttività sono abbastanza divergenti. Questo è sintomo di una più veloce disattivazione nel in cui si alimenti LSK, a causa di una maggiore produzione di coke quando i siti acidi e metallici sono completamente liberi.

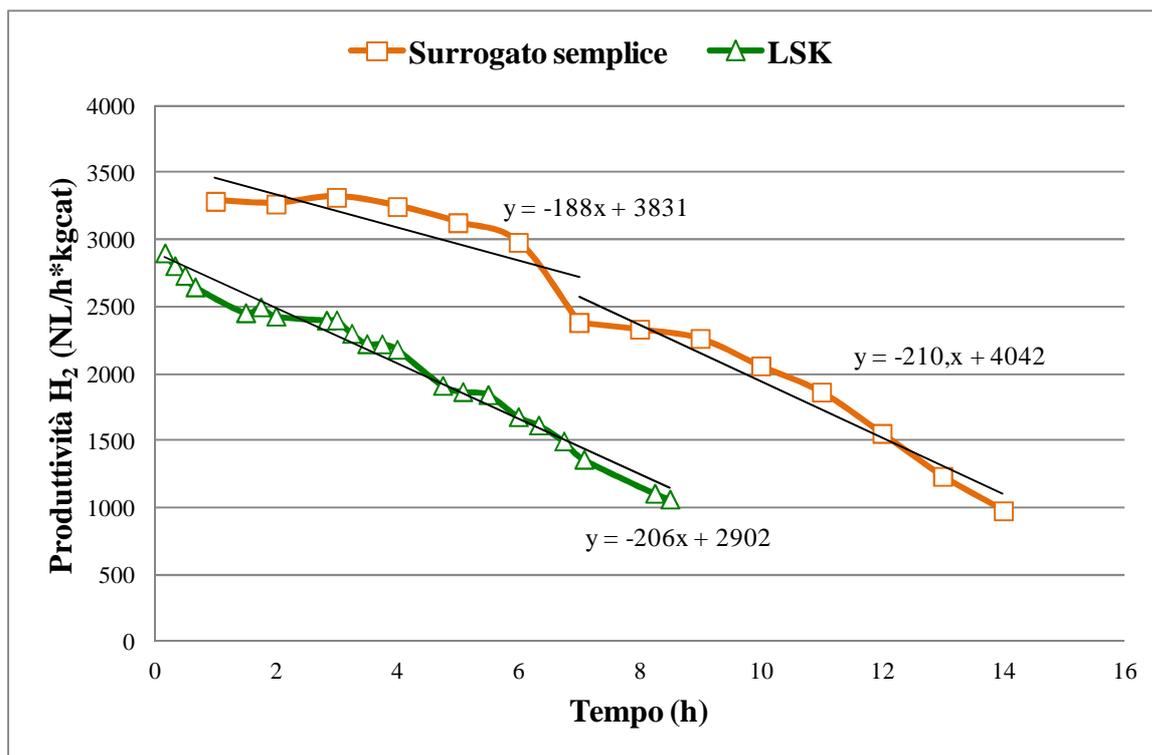


Figura 4.5 Produttività in idrogeno ottenuta con il catalizzatore 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1)

Un altro aspetto da non sottovalutare è la conversione dei reagenti (valutato naturalmente solo nel caso del surrogato e delle molecole singole). Se si mettono a confronto i valori di è possibile osservare un aspetto interessante (figura 4.6). Il metilcicloesano, nel caso in cui venga alimentato da solo, viene convertito praticamente al 100%; se alimentato in miscela la sua conversione subisce un calo.

Questo fenomeno mette in risalto la complessità nella conduzione di questo tipo di reazione per la produzione di idrogeno, rendendo particolarmente interessante l'investigazione dei meccanismi coinvolti al fine di riuscire a trovare un compromesso tra parametri operativi, caratteristiche del catalizzatore e composizione dell'alimentazione per garantire una produttività costante ed inibire il più possibile la disattivazione.

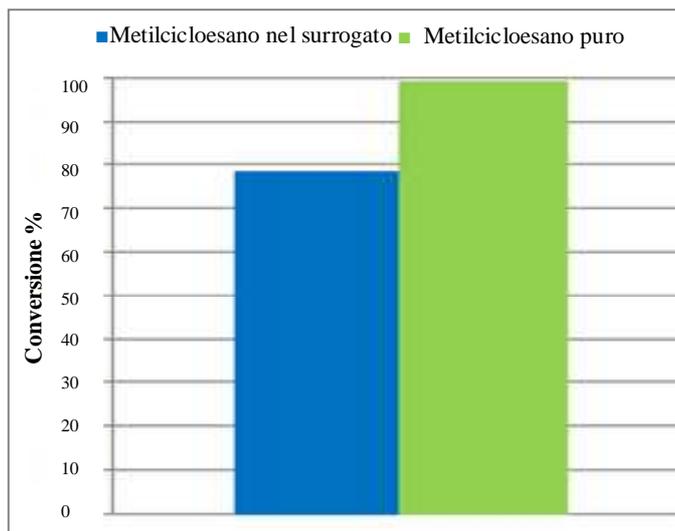


Figura 4.6 Conversione del metilcicloesano ottenute con 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1) alimentandolo in miscela surrogato e puro

I meccanismi di reazione ipotizzati in precedenza [1] e la letteratura esistente [2,3,4] avevano portato all'utilizzo di potassio quale promotore chimico; infatti il potassio, diminuendo l'acidità del supporto, inibisce alcune delle reazioni che portano alla formazione di coke, aumentando notevolmente il tempo di vita del catalizzatore. I risultati incoraggianti ottenuti utilizzando questo catalizzatore, 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, drogato con lo 0,5% in peso di K (Cat2) hanno portato alla sua scelta quale candidato ottimale per le successive indagini sui meccanismi di disattivazione in quanto, da un lato fornisce le indicazioni meccanicistiche e dall'altro risulta essere interessante per applicazioni su scala pilota.

Alimentando il surrogato semplice su Cat2 (figura 4.7) si ottiene una produttività iniziale in idrogeno di circa 3000 NL/h\*kgcat; inoltre dopo 100 ore il catalizzatore risulta essere ancora sufficientemente attivo (produttività in H<sub>2</sub> superiore a 1000 NL/h\*kgcat). Se si confrontano i risultati ottenuti con il surrogato semplice con quelli relativi al cherosene LSK e frazionato si osservano differenze notevoli, sia in termini di produttività iniziale che di velocità di disattivazione.

Si può notare infatti come, passando dal surrogato alle miscele reali, il tempo di vita del catalizzatore cali notevolmente. Come visto per il Cat1, aumentando il numero di composti organici, passando dalla miscela surrogato al cherosene LSK, la produttività in idrogeno del sistema diminuisce.

Per cercare di riprodurre il comportamento ottenuto con il cherosene desolfurato, si è alimentata una miscela a maggior grado di complessità (surrogato complesso), data da un maggior numero di molecole presenti. Rispetto al surrogato semplice è stata diminuita la percentuale di dodecano, compensata con l'aggiunta di ottano; in questo modo la composizione rispecchia maggiormente quella effettiva del cherosene.

I risultati ottenuti vengono riportati in figura 4.7.

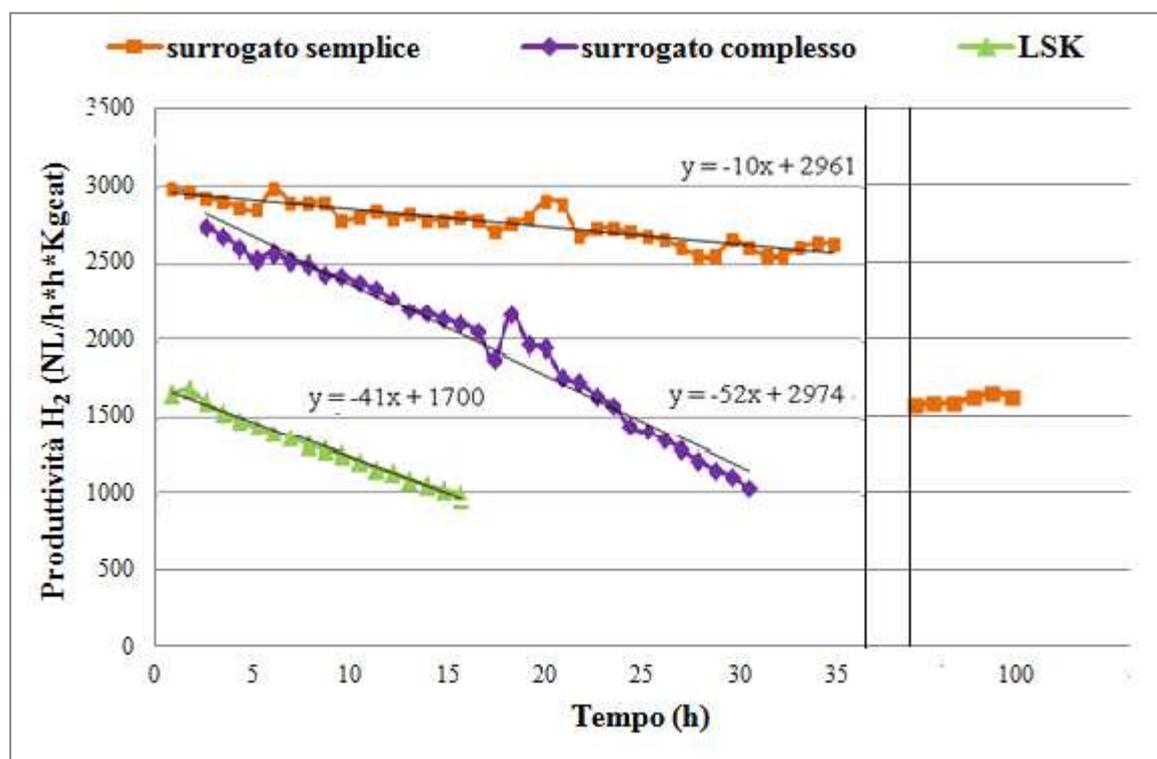


Figura 4.7 Produttività in idrogeno del catalizzatore 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2)

I dati riportati indicano come, passando da surrogato semplice a surrogato complesso, la produttività iniziale non mostra significative differenze. Ciò che varia invece è la velocità di disattivazione; la pendenza osservata nel secondo caso è molto maggiore. Come ipotizzato, quindi aumentando il numero di molecole cresce la quantità di specie precursori che portano alla formazione di depositi carboniosi. Inoltre nel surrogato complesso si ha una maggior quantità di olefine, che portano alla formazione di una maggior quantità di coke. Confrontando i risultati ottenuti con il surrogato complesso ed LSK, è possibile notare come la pendenza nel primo caso sia maggiore rispetto al secondo (52 contro 41). Questo indica come la maggiore presenza di olefine (8%vol contro 2%vol) sia determinante per la stabilità del catalizzatore. La differenza nella produttività iniziale è ancora da attribuirsi alla composizione delle due miscele. Le percentuali di

tetralina e decalina sono maggiori di quelle effettivamente presenti in LSK; essendo facilmente deidrogenabili permettono di ottenere una produttività maggiore. Se si osservano le conversioni ottenute nel caso di surrogato semplice e surrogato complesso, riportati in figura 4.8, si può notare come aumentando la complessità della miscela alimentata diminuisca la conversione del dodecano e cresca quella del metilcicloesano. Questo dato dimostra come, modificando la composizione dell'alimentazione, il meccanismo di reazione subisca delle variazioni. Una maggiore conversione delle molecole lineari può essere giustificata da un incremento delle reazioni di cracking, per reazione delle stesse con i siti acidi del supporto. Questo determina un aumento nella formazione di depositi carboniosi; i frammenti che vengono a formarsi agiscono da precursori del coke, determinando la disattivazione del catalizzatore. La quantità di coke, quindi, dipende dalle caratteristiche dell'alimentazione.

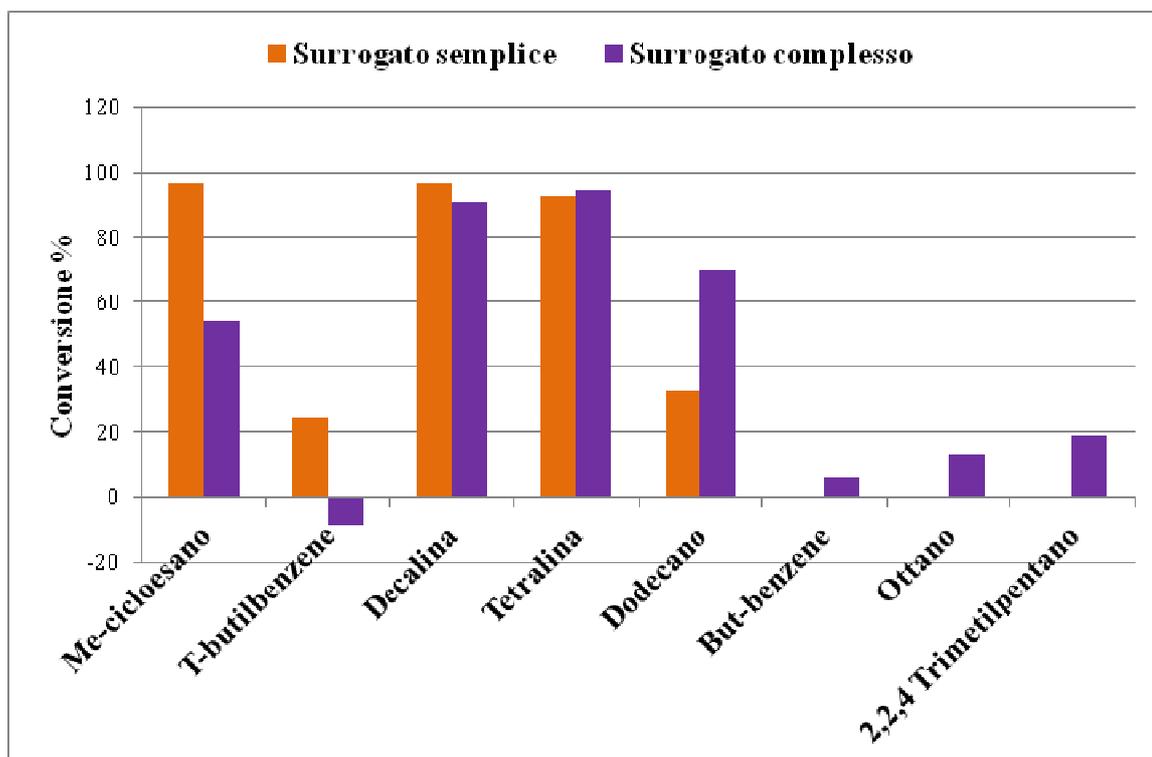


Figura 4.8 Conversioni ottenute con 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) alimentando surrogato semplice e surrogato complesso

Se si confrontano gli andamenti ottenuti con Cat1 (figura 4.9) rispetto a quelli relativi a Cat2 (figura 4.7), utilizzando le stesse tipologie di alimentazione, è possibile fare delle considerazioni.

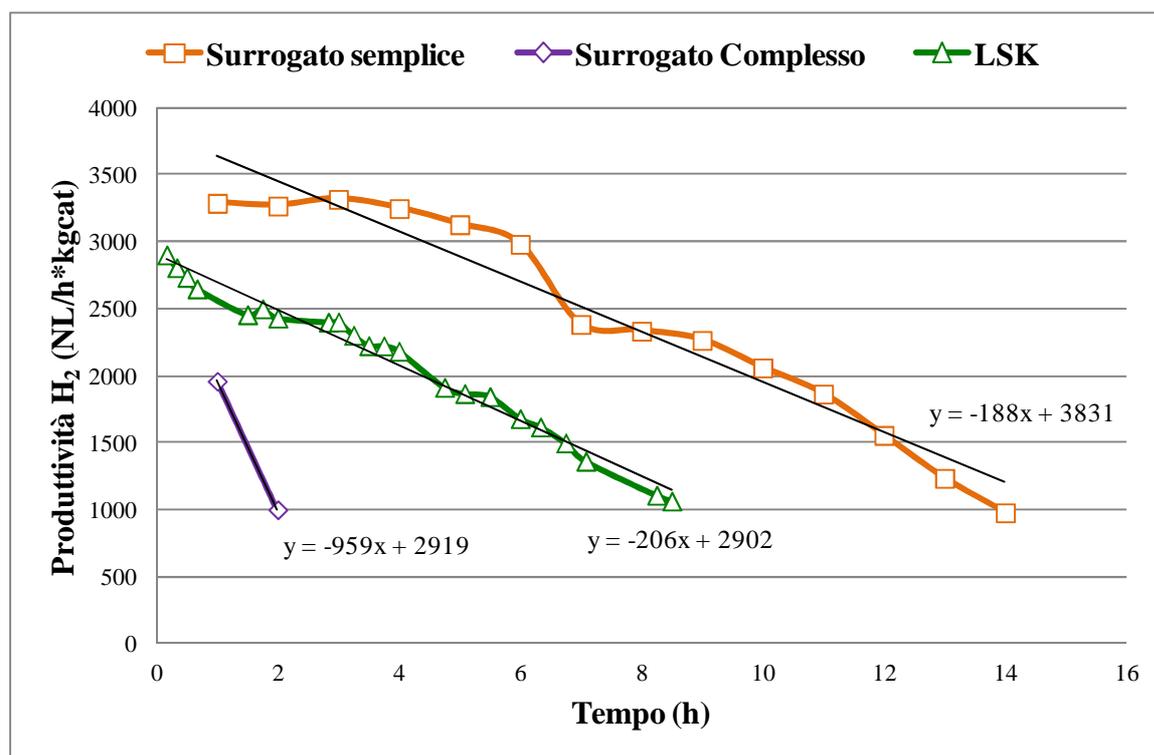


Figura 4.9 Produttività in idrogeno ottenuta con catalizzatore 1%Pt-1%Sn /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1)

Considerando i valori di attività iniziale è possibile osservare come questi siano maggiori nel caso in cui si utilizzi il Cat1. La causa è da ricercarsi nell'acidità del sistema. I siti acidi, infatti, determinano una maggiore attività del sistema. Catalizzando reazioni di isomerizzazione, portano alla formazione di specie cicliche. Queste, essendo più facilmente deidrogenabili rispetto alle molecole lineari, permettono di ottenere produttività maggiori. L'elevata attività porta però alla formazione di un maggior numero di molecole insature, come conseguenza delle reazioni di cracking anch'esse catalizzate dall'acidità del supporto. La combinazione dei due effetti, formazione di molecole insature e deidrogenazioni consecutive, portano alla formazione di una maggiore quantità di coke. A parità di tipologia di alimentazione, infatti, è possibile osservare un incremento della velocità di disattivazione passando da Cat2 a Cat1.

Un altro elemento interessante è determinato dalla inversione dei risultati ottenuti alimentando surrogato complesso e LSK. La presenza di olefine, come detto in precedenza, porta alla formazione di una elevata quantità di coke; nel caso in cui si utilizzi Cat1 la combinazione tra l'elevata acidità del sistema e l'alimentazione comporta una rapida disattivazione.

Dalle analisi GC-MS effettuate sui prodotti deidrogenati, ottenuti con il Cat2 alimentando surrogato semplice e complesso (figura 4.10), si può notare come il numero di prodotti ottenuti sia maggiore nel secondo caso. Questo conferma come, incrementando la complessità della miscela aumentino le reazioni indesiderate.

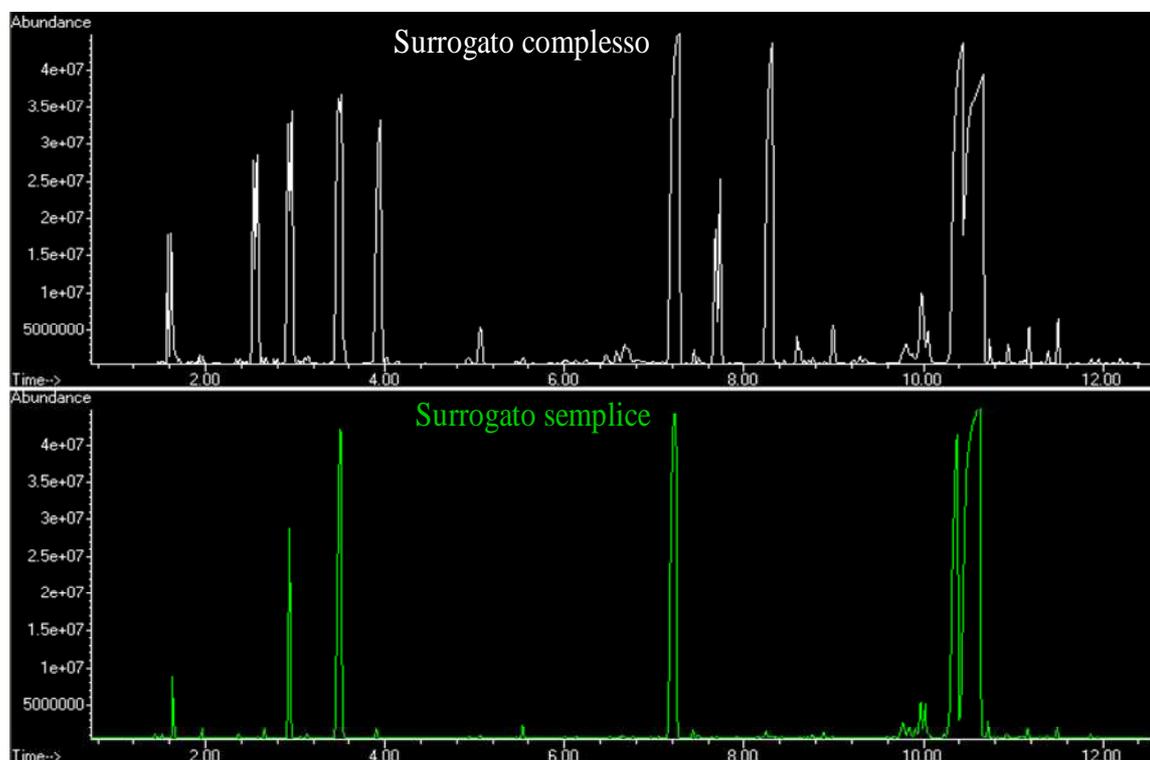


Figura 4.10 Confronto dei cromatogrammi relativi ai prodotti deidrogenati ottenuti da surrogato complesso e surrogato semplice con 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2)

Evidenziata l'importanza dell'alimentazione nel processo di disattivazione del catalizzatore si è cercato di valutare come questa determini la morfologia dei depositi carboniosi. Sono quindi state effettuate delle analisi Raman sui catalizzatori disattivati, per caratterizzare la tipologia di coke formatosi durante la reazione.

La spettroscopia Raman è una tecnica ampiamente utilizzata nella caratterizzazione dei materiali carboniosi. Generalmente viene eseguita ad una lunghezza d'onda nella regione spettrale del blu-verde (488-514nm). Studi Raman a più lunghezze d'onda (da 830 a 299 nm) vengono sempre più utilizzati [5,6]; infatti se si confrontano le dispersioni delle band G e D1 al variare della lunghezza d'onda si può valutare il grado d'ordine e la natura più o meno cristallina del coke.

In generale gli spettri Raman per i materiali carboniosi possono essere classificati in primo (1000-2000 cm<sup>-1</sup>) e secondo ordine (2000-3000 cm<sup>-1</sup>). Per questo studio sono stati

effettuati spettri del primo ordine, registrati utilizzando come unica sorgente un laser a diodo con lunghezza d'onda di 780 nm.

Gli orbitali di valenza degli atomi di carbonio possono ibridizzarsi per formare combinazioni  $sp^2$  e  $sp^3$ . L'orbitale  $sp^2$  forma una struttura planare, tipica delle molecole aromatiche e della grafite cristallina. Gli orbitali  $sp^3$  portano alla formazione di una struttura tridimensionale tipica sia della struttura "diamond-like" che delle strutture grafitiche disordinate.

Lo spettro Raman di un singolo cristallo di grafite mostra un solo picco del primo ordine a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , che prende il nome di banda G. Si tratta di un picco relativo ad una vibrazione con simmetria  $E_{2g}$ , relativa ad un cristallo di simmetria  $D_{6h}^4$ . Il primo modo,  $E_{2g1}$ , corrisponde alla vibrazione degli atomi perpendicolarmente allo strato grafitico. Date le deboli interazioni tra i diversi strati la frequenza di vibrazione è molto bassa ( $42\text{ cm}^{-1}$ ) e non viene in genere registrata. Il secondo modo di vibrazione (mostrato in figura 4.11),  $E_{2g2}$ , corrisponde allo stretching del legame tra gli atomi nel piano, con una frequenza a  $1580\text{ cm}^{-1}$ .

Questo picco è visibile nei sistemi contenenti atomi di carbonio costituenti strutture policromatiche (strati o frammenti grafitici).

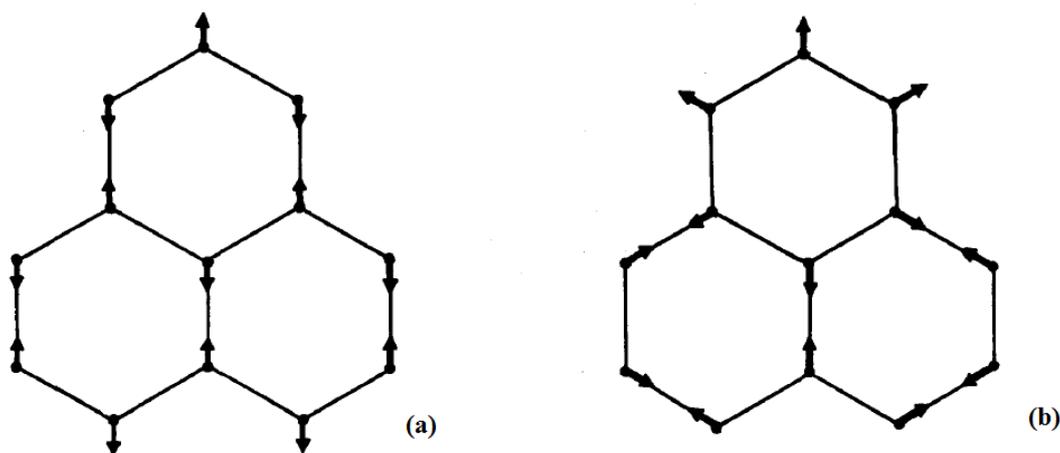


Figura 4.11 Vibrazioni associate a strutture grafitiche (a) Vibrazione associata alla banda G di simmetria  $E_{2g}$ . (b) Vibrazione associata alla banda D1 con simmetria  $A_{1g}$  [13]

Considerando una grafite policristallina, in presenza di difetti, si può osservare un altro picco. A  $1350\text{ cm}^{-1}$  si osserva una banda (D1) associata alla rottura della simmetria (come mostrato in Figura 4.11), che avviene nei bordi dello strato grafitico. La banda D1 viene comunemente definita come banda D dei difetti; la vibrazione coinvolta sarebbe

proibita in una struttura grafitica perfetta, ma diventa invece attiva in presenza di disordine.

Quando si considera un materiale carbonioso è possibile osservare altri picchi dovuti a sistemi disordinati.

- Banda D2 ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ); generalmente si presenta come una spalla della banda G ed è da attribuirsi ad una vibrazione che coinvolge lo strato grafenico di atomi  $sp^2$  (con simmetria  $E_{2g}$ ).
- Banda D3 ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ); si tratta di una banda tipica dei sistemi carboniosi determinata dai difetti al di fuori dei piani aromatici, dati da combinazioni di atomi ibridizzati  $sp^2$  e  $sp^3$ . L'intensità di questa banda da indicazioni in merito alla quantità di carbonio amorfo nella forma di molecole organiche, frammenti e gruppi funzionali.
- Banda D4 ( $1200\text{ cm}^{-1}$ ); è data dalla vibrazione della struttura grafitica disordinata (con simmetria  $A_{1g}$ ), in particolare da atomi ibridizzati  $sp^2$  e  $sp^3$ , stretching di legami C-C e C=C, polieni ed impurezze ioniche. È possibile osservare, per questa banda, uno splitting (D4.1 e D.2).

Di seguito vengono riportati gli spettri Raman registrati sui campioni disattivati (figura 4.12, figura 4.13).

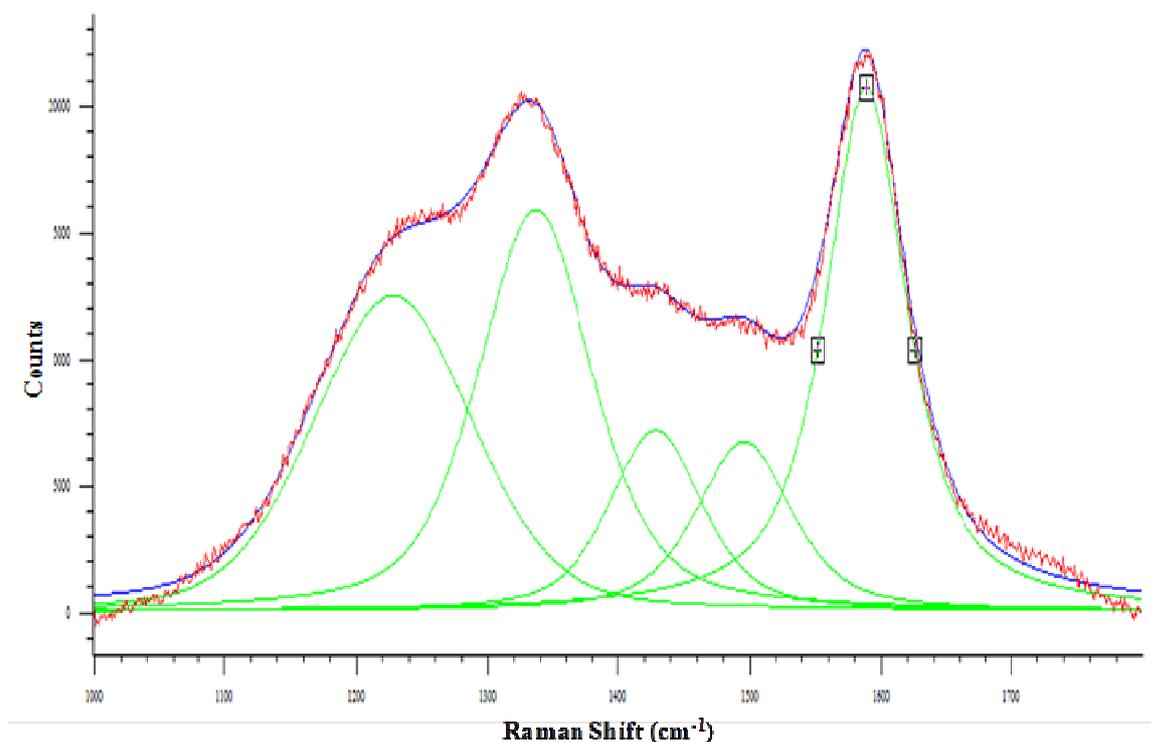


Figura 4.12 Spettro Raman registrato per il campione 1%Pt-1%Sn-0,5%K (Cat2) scaricato dopo la prova catalitica con surrogato complesso

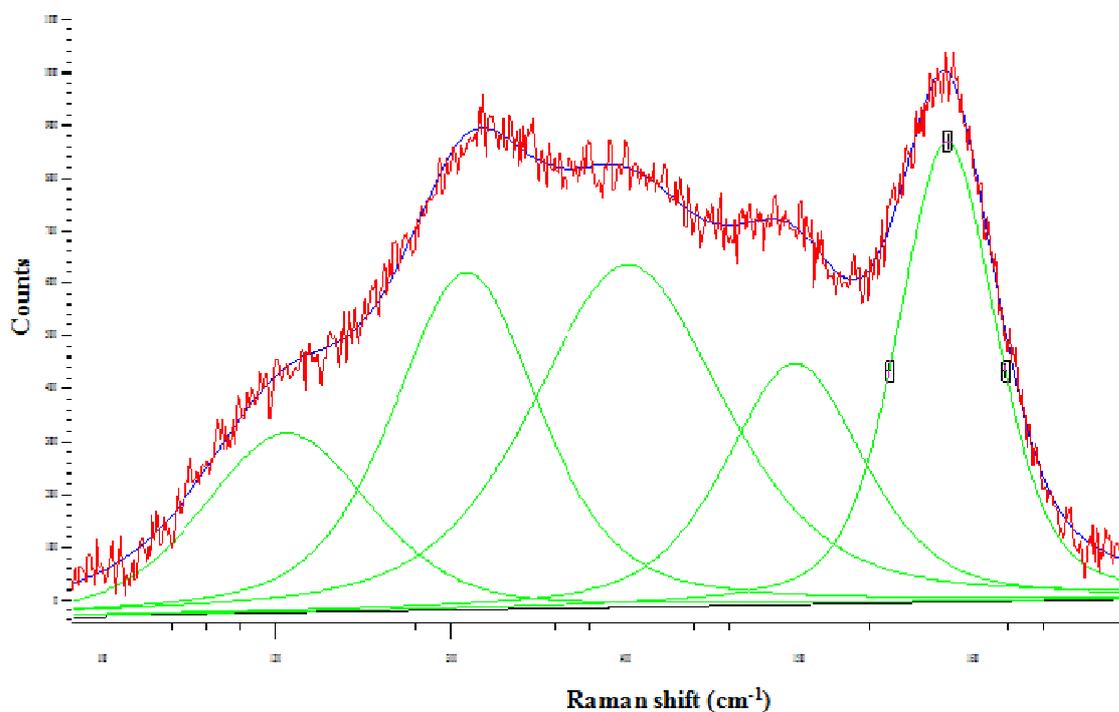


Figura 4.13 Spettro Raman registrato per il campione 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) scaricato dopo la prova catalitica con ULSK

Facendo la convoluzione degli spettri ottenuti è possibile valutare il rapporto tra le diverse specie di coke presente considerando le intensità dei picchi relativi. In tabella 4.1 vengono riportati i valori di intensità dei picchi relativi alla forma ordinata (O) e disordinata (D) ed il rapporto tra i due.

<b>Alimentazione</b>	<b>Surrogato complesso</b>	<b>LSK</b>
<b>I ( G+D1) = O</b>	37218	1634176
<b>I (D2+D3+D4) = D</b>	26742	2250371
<b>O/D</b>	1,39	0,73

Tabella 4.1 Intensità (counts) dei picchi Raman relativi alle diverse tipologie di coke

Dai dati ottenuti si può vedere come il coke che viene a formarsi alimentando il surrogato complesso sia caratterizzato da un elevato grado d'ordine, circa il doppio rispetto a quello osservato sul catalizzatore disattivato con LSK (O/D pari a 1,39 invece di 0,73).

Per valutare quali tipologie di depositi carboniosi siano presenti sul catalizzatore esausto può essere utilizzata l'analisi O<sub>2</sub>-TPO. L'identificazione delle diverse forme di coke può essere effettuata da un confronto della temperatura di combustione. Questa risulta essere tanto più alta quanto maggiore è il grado d'ordine del coke; infatti un sistema ad elevato ordine presenta una maggiore stabilità e quindi una maggiore temperatura di combustione.

Il coke amorfo, legato al sito metallico e caratterizzato da un elevato disordine strutturale, ha una temperatura di combustione compresa tra 380-400°C. Il coke grafítico e “diamond like”, caratterizzati da un elevato ordine strutturale ed una forte interazione con il sito acido, ha temperature di combustione più alte, oltre i 500°C [7,8]. A temperature intermedie è possibile osservare la combustione del coke parzialmente grafítico, tra 400-500 °C. In figura 4.10 vengono riportati i segnali ottenuti per i due campioni scaricati.

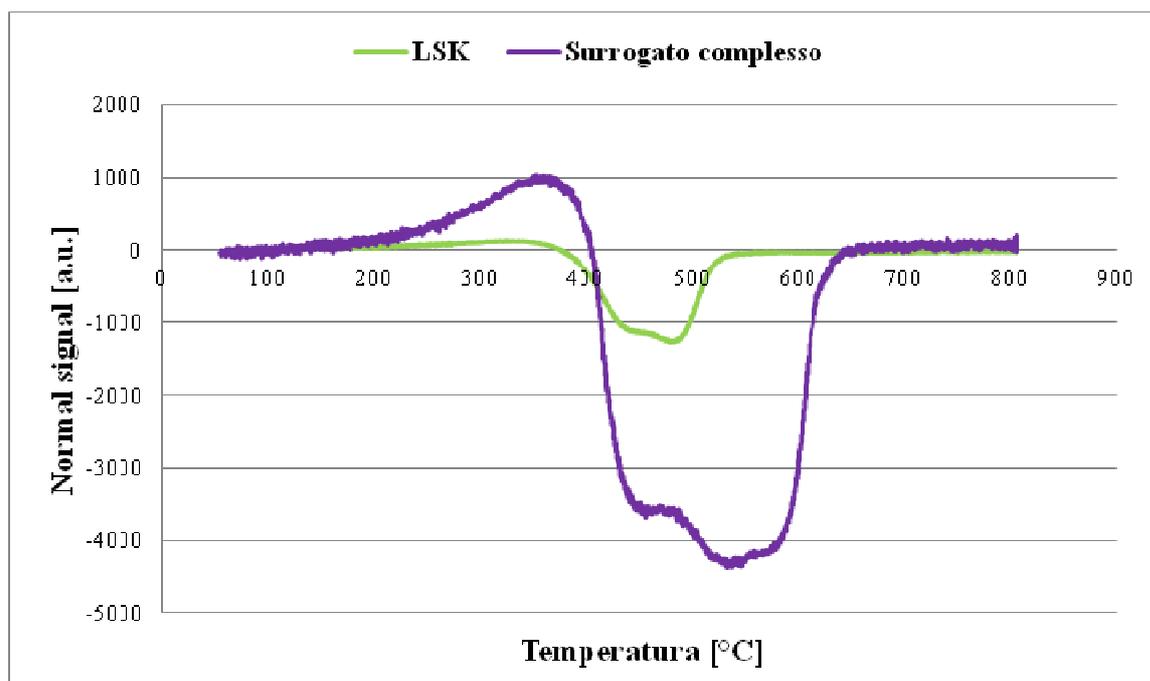


Figura 4.14 O<sub>2</sub>-TPO su catalizzatore 1%Pt,1%Sn+0,5%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) disattivato con surrogato complesso e LSK

Come mostrato in figura 4.14, il campione disattivato con LSK mostra un picco a 480°C ed una spalla a 440°C: il primo segnale è attribuibile ad un coke di natura semi ordinata, mentre il secondo ad uno con un maggior grado di disordine.

Osservando la curva relativa al campione disattivato con la miscela complessa si nota la presenza di tre tipologie di coke. Il primo picco, a 460°C, corrisponde ad una tipologia di coke semi ordinato; il picco a 540°C e la spalla a 580°C corrispondono alla combustione di due tipologie di depositi carboniosi con un grado di ordine molto elevato, superiore a quello presente sul campione disattivato con LSK. La presenza di tipologie di coke a così elevato grado d'ordine, a conferma di quanto osservato nell'analisi Raman, da indicazioni di come la tipologia di molecole sia determinante nella produzione di coke. Nel nostro caso è possibile affermare che sia l'isoprene, e quindi più in generale le olefine, a determinare la formazione di questa tipologia di depositi carboniosi. Essendo caratterizzata da doppi legami e da un carbonio terziario è estremamente reattiva; i siti acidi catalizzano le reazioni di isomerizzazione e polimerizzazione, portando alla formazione di una notevole quantità di depositi carboniosi. I meccanismi di reazione ipotizzabili vengono riportati in figura 4.15.

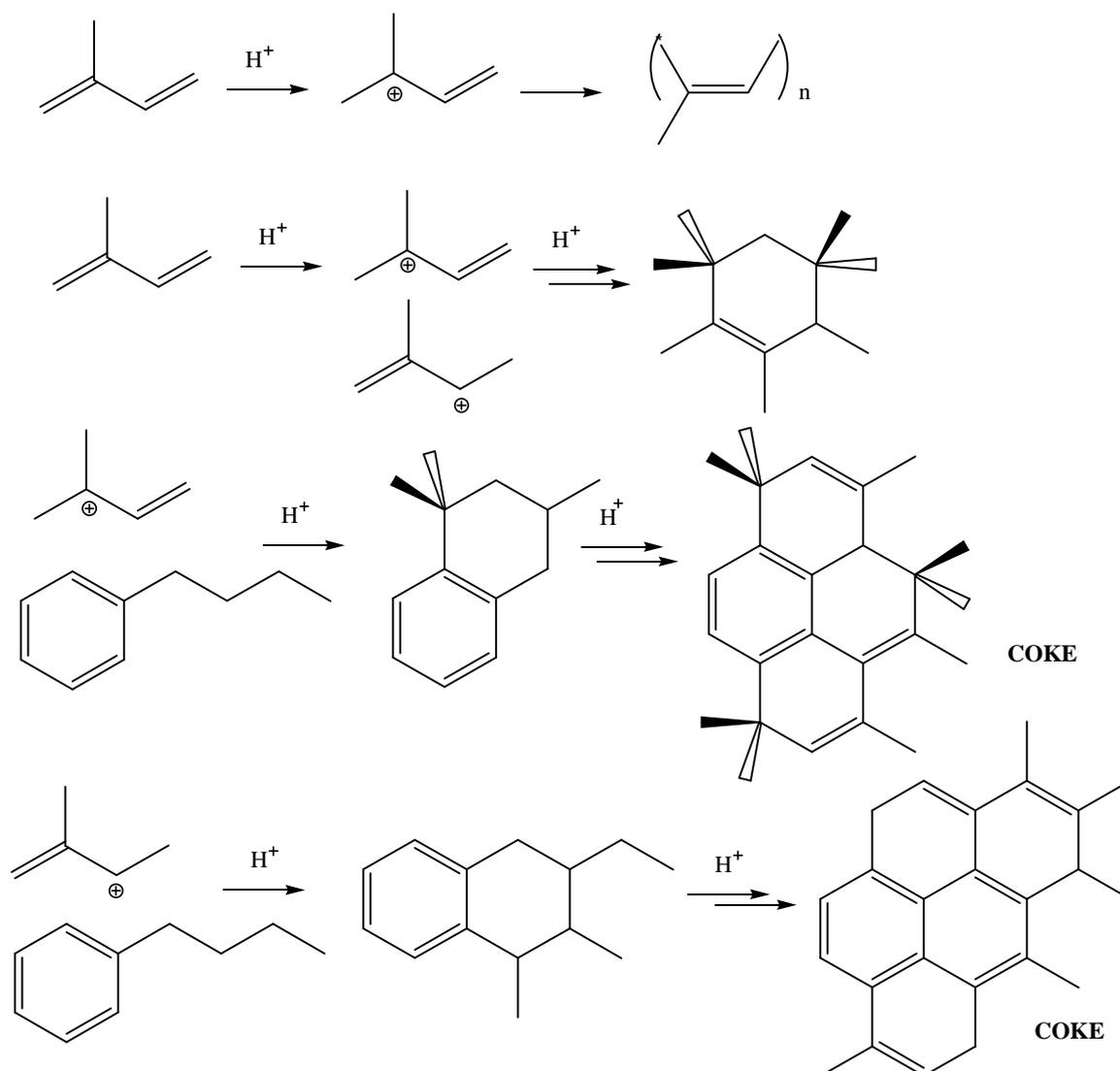


Figura 4.15 Schema del meccanismo di formazione del coke dall'isoprene

Se si confronta questo meccanismo con quello riportato in precedenza (Figura 4.4) è possibile dedurre come la presenza contemporanea di olefine ed aromatici comporti una rapida disattivazione del catalizzatore.

Confrontando le aree riportate in figura 4.14, si può notare come anche la quantità complessiva di coke, formatosi sul catalizzatore durante la reazione con il surrogato complesso, sia molto maggiore rispetto a quello osservato sul catalizzatore disattivato con LSK. La maggiore quantità di coke può essere spiegata sia dal maggior numero di ore di reazione del catalizzatore che dalla maggiore produttività in idrogeno. Alimentando il surrogato complesso si ha una produttività molto maggiore, con una conseguente maggior formazione di molecole deidrogenate. Queste possono, per effetto di reazioni indesiderate, portare alla formazione di coke.

I dati ottenuti dalle analisi O<sub>2</sub>-TPO vengono confermati dai risultati delle analisi CHN riportate in tabella 4.2.

<b>Alimentazione</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>
<b>Surrogato complesso</b>	20.33	1,00
<b>LSK</b>	4.27	0,63

Tabella 4.2 Analisi elementare del contenuto di C e H per il catalizzatore esausto 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) a seguito delle prove catalitiche con surrogato semplice, surrogato complesso e LSK

Oltre a mostrare una elevata quantità di carbonio, i depositi presenti sul catalizzatore disattivato con il surrogato complesso sono caratterizzati da una elevato rapporto C/H. Si tratta di sistemi ad elevata grafitizzazione, caratterizzati da una maggiore inerzia chimica (come già osservato in analisi O<sub>2</sub>-TPO).

Dai risultati ottenuti si può osservare quindi come, all'aumentare della complessità della miscela surrogato, il comportamento si avvicini a quello osservato nel caso in cui si alimenti il cherosene desolfurato.

La differenza osservata tra le prove effettuate con il surrogato complesso e LSK risulta però essere ancora marcata. Questo può essere attribuibile, oltre al maggior numero di molecole, al fatto che il cherosene presenti tracce di zolfo (3 ppm).

I valori di produttività ottenuti vengono riportati in figura 4.16.

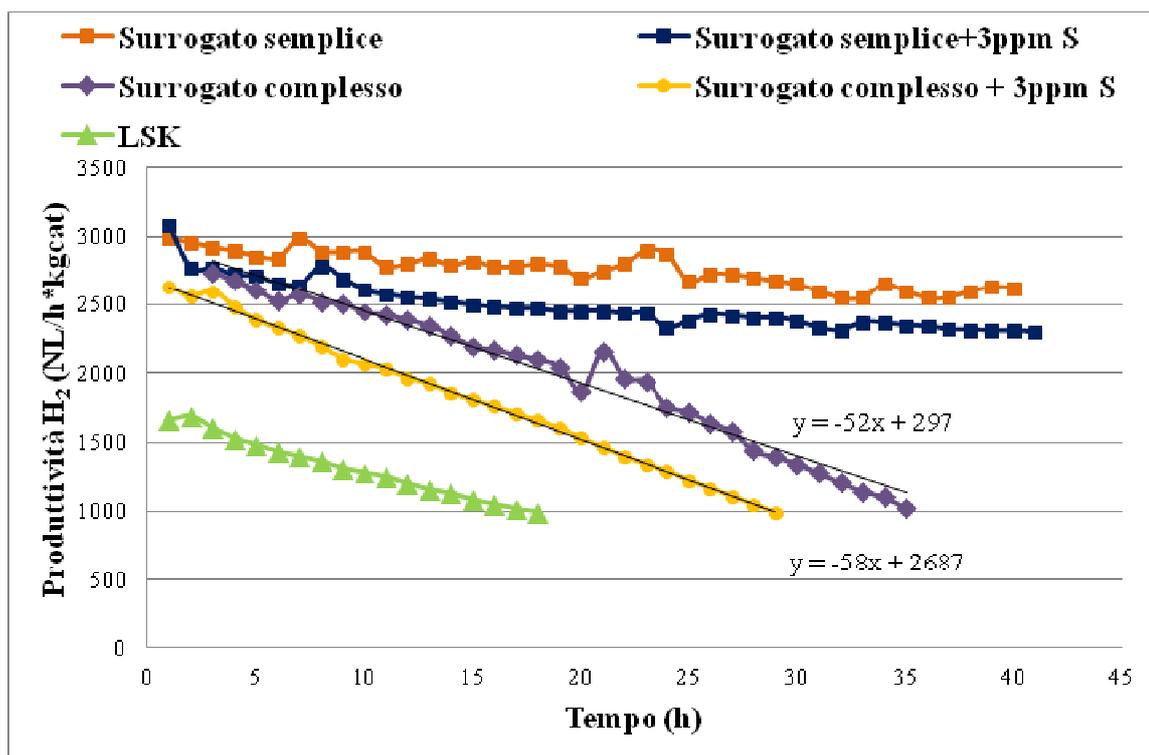


Figura 4.16 Produttività in idrogeno del catalizzatore 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2)

Si può notare come l'aggiunta dello zolfo, in entrambe le miscele surrogato, comporti una diminuzione del tempo di vita del catalizzatore. Questo effetto risulta essere più evidente considerando il surrogato complesso; la pendenza osservata non risulta variare in maniera elevata. Nonostante la presenza dello zolfo influenzi l'attività del catalizzatore, infatti, l'effetto osservato risulta essere marginale rispetto a quello determinato dalla variazione della composizione.

Si può notare come il risultato ottenuto con il surrogato complesso additivato di zolfo sia quello che più si avvicina al comportamento osservato con LSK, ma restano comunque delle differenze.

Da quanto emerso dalle prove fatte è possibile individuare gli aspetti che competono nel processo di disattivazione dei catalizzatori a base di platino stagno. Dai dati raccolti è possibile individuare i fattori determinanti nel processo di disattivazione dei catalizzatori a base di platino stagno supportati su allumina.

- L'acidità del supporto, catalizzando le reazioni di isomerizzazione e ciclizzazione, permette di ottenere un maggior numero di molecole cicliche. Queste, essendo più facilmente deidrogenabili, permettono di ottenere elevate produttività

- Aumentando l'acidità del sistema catalitico vengono favorite reazioni indesiderate quali cracking e polimerizzazione, che portano alla formazione di una elevata quantità di coke. La diminuzione dell'acidità, mediante l'aggiunta di potassio, permette di controllare queste reazioni, rallentando il processo di disattivazione.
- La tipologia di molecole alimentate determina quantità e tipologia del coke che viene a formarsi. Le molecole cicliche, mediante reazioni di deidrogenazione e condensazione portano alla formazione di depositi sui siti attivi. L'effetto predominante, però, risulta essere determinato dalla presenza di olefine. Queste infatti interagiscono con i siti acidi portando alla formazione di carbocationi e di coke.

### 4.1.2 Rigenerazione

Dopo essere stati individuati i fattori determinati nella disattivazione dei catalizzatori a base di platino stagno supportati su allumina, è stato possibile individuare la formulazione ottimale per questa applicazione. I processi industriali, infatti, sono caratterizzati da disattivazioni del catalizzatore molto più rapide rispetto a quanto osservato in questo lavoro, con perdita di attività già dopo qualche ora. Nonostante questo si è cercato di valutare la possibilità di rigenerare i catalizzatori disattivati, in modo da ridurre l'impatto economico di questi sul processo stesso. A questo scopo sono stati effettuati test utilizzando il catalizzatore 1%PT-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disattivato con LSK.

Ai fini di identificare le condizioni di rigenerazione ottimali, per il ripristino dell'attività catalitiche, sono state eseguite prove preliminari effettuando rigenerazioni del catalizzatore disattivato in reattore di quarzo.

In figura 4.17 vengono riportate le condizioni mantenute in fase di rigenerazione.

Il pretrattamento con idrogeno, effettuato in fase di riscaldamento, ha come scopo la rimozione dei composti organici assorbiti sul catalizzatore; il breve stazionamento in elio ha invece la funzione di rimuovere l'idrogeno prima di effettuare il trattamento con aria.

I campioni così trattati sono stati sottoposti ad analisi O<sub>2</sub>-TPO per valutare la quantità di coke residuo. I risultati ottenuti vengono riportati in figura 4.18.

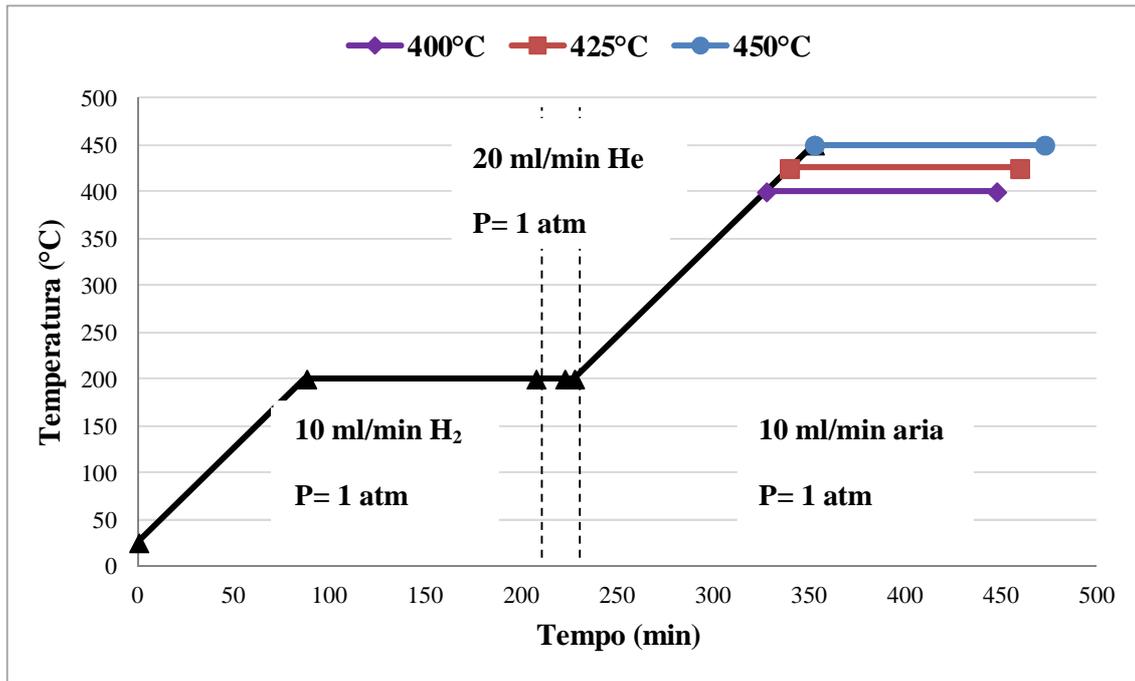


Figura 4.17 Condizioni di rigenerazione mantenute nel reattore di quarzo

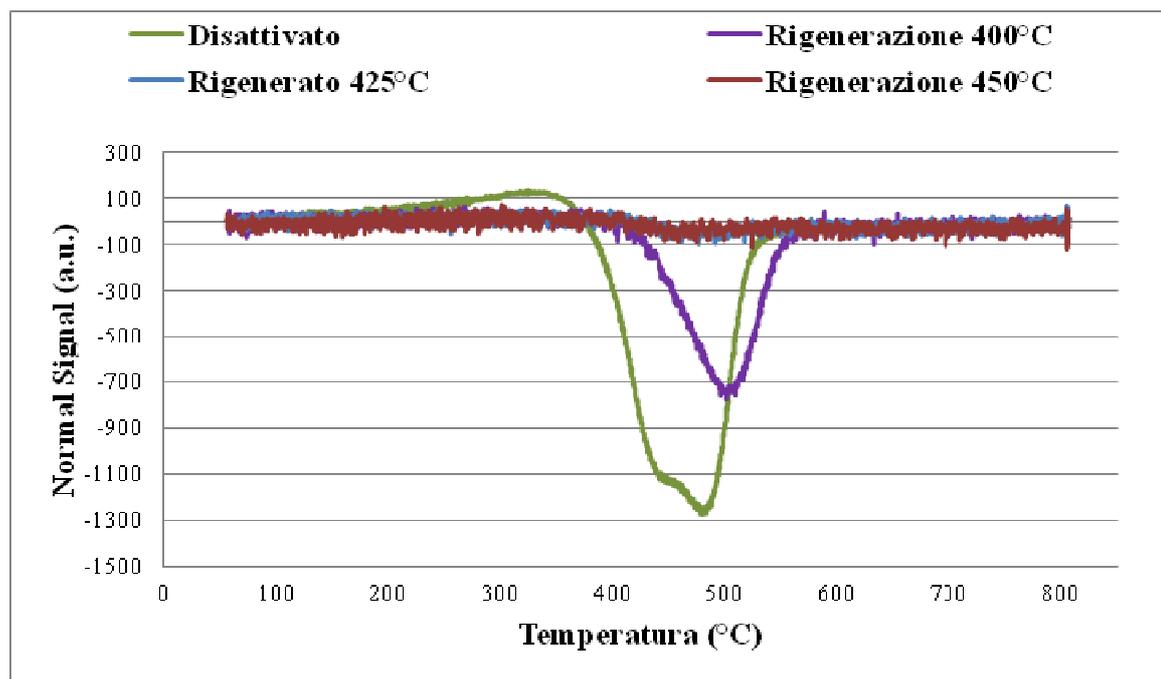


Figura 4.18 O<sub>2</sub>-TPO sul catalizzatore 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cat2) disattivato con LSK e rigenerato in reattore di quarzo

Si può osservare come la temperatura di combustione del coke si sposti, considerando il catalizzatore semplicemente disattivato con quello rigenerato a 400 °C, da 480°C a 500°C. Il coke presente sul campione disattivato probabilmente non raggiunge

omogeneamente, nel reattore in quarzo, una temperatura tale da permetterne la combustione. Per effetto della temperatura, però, è possibile la formazione di ulteriori legami che portano ad ottenere una forma più ordinata, caratterizzata da una maggiore temperatura di combustione.

In figura 4.18 si può notare anche come il campione rigenerato a 425°C non mostri alcun picco, ad indicare una completa rimozione dei depositi carboniosi. Questa temperatura è stata presa come riferimento iniziale per i successivi test sull'impianto.

In impianto sono stati eseguiti più cicli di reazione/rigenerazione, sempre alimentando LSK, per valutare come la temperatura di rigenerazione influenzasse il recupero dell'attività del catalizzatore. Prima di ogni rigenerazione è stato effettuato un pretrattamento con idrogeno per rimuovere i composti organici volatili adsorbiti sul catalizzatore.

Le condizioni mantenute in fase di rigenerazione sono le seguenti:

- Velocità di riscaldamento: 2°C/min
- Stazionamento alla temperatura finale: 2h
- Pressione: 1 atm
- Portata di aria: 100 ml/min

In figura 4.19 vengono riportati i risultati ottenuti.

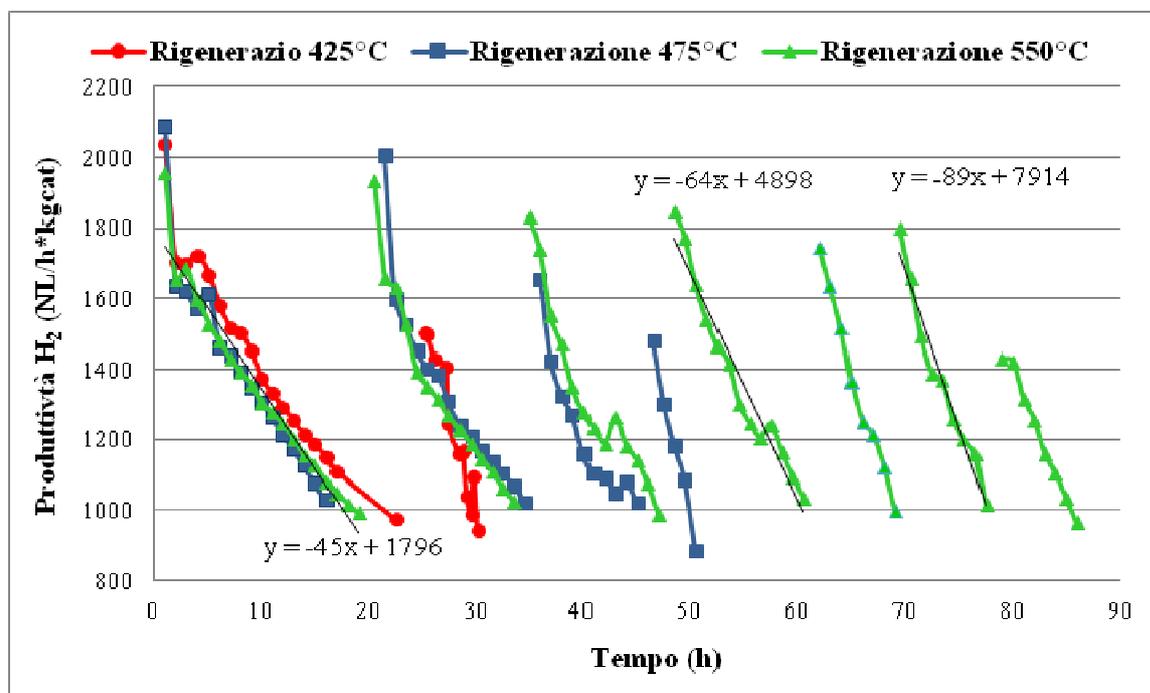


Figura 4.19 Produttività in H<sub>2</sub> ottenuta nei cicli reazione/rigenerazione con 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) disattivato con LSK e rigenerato in impianto

Le prime tre serie di dati, comprese tra 0 e 24 h, mostrano l'andamento della disattivazione di Cat2 con LSK nelle condizioni di reazione standard. La sovrapposizione delle curve indica la perfetta riproducibilità del test. La prima prova è stata svolta rigenerando il catalizzatore a 425°C (serie rossa). In figura 4.19 è possibile osservare come il recupero della produttività iniziale sia solo parziale; inoltre il tempo di vita del catalizzatore risulta notevolmente diminuito. Questo dato indica come, a differenza da quanto ci si aspettava alla luce dei risultati ottenuti nelle prove di rigenerazione nel reattore di quarzo, il coke depositato sulla superficie non sia stato completamente rimosso. Questa differenza tra i risultati ottenuti e quelli attesi può essere giustificata, nonostante un rapporto aria alimentata/massa di catalizzatore costante, da una diffusione più efficiente del gas tra le particelle nel caso del reattore di quarzo, non compensato da un maggiore tempo di permanenza alla massima temperatura.

Per cercare di rimuovere completamente il coke presente è stato eseguito un trattamento in aria a 475 °C (serie blu). Dopo la prima rigenerazione si osserva una produttività confrontabile con quella del catalizzatore fresco; continuando a rigenerare il catalizzatore, però, sia produttività iniziale che tempo di vita del catalizzatore mostrano una diminuzione. Questo risultato indica come un aumento della temperatura di 25°C permetta di ottenere risultati migliori in termini di ripristino delle caratteristiche del catalizzatore, ma non sia ancora sufficiente a rimuovere completamente il coke superficiale.

Rigenerando il catalizzatore a 550°C (serie verde) si può notare come la produttività iniziale, ottenuta nelle diverse reattività, sia molto stabile, a conferma di una rimozione ottimale del coke. Se viene però calcolata la retta di regressione si può notare un notevole aumento della velocità di disattivazione; la pendenza passa infatti da 45 a 64 e 89.

Sui campioni scaricati, alla fine dei vari cicli reazione/rigenerazione, è stata effettuata un'analisi elementare CHN e Raman per valutare la quantità e la tipologia di coke superficiale.

In tabella 4.3 vengono riportati i risultati ottenuti tramite analisi elementare CHN.

Dai dati ottenuti si può vedere come il campione rigenerato a 425°C presenti una maggiore quantità di coke rispetto agli altri due. Il coke depositato sul catalizzatore durante la prima reattività non viene rimosso durante la rigenerazione; il coke che viene a formarsi durante le reattività successive si somma quindi a quello già presente.

Campione	N° ore di reazione	% C	%H
<b>Rigenerato 425°C</b>	30 (con 1 rigenerazione)	2,92	0,60
<b>Rigenerato 475°C</b>	45 (con 2 rigenerazioni)	1,27	0,49
<b>Rigenerato 550°C</b>	90 (con 6 rigenerazioni)	1,91	0,46

Tabella 4.3 Analisi elementare del contenuto di C e H per il catalizzatore esausto 1%Pt,1%Sn+0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) a seguito dei cicli reazione/rigenerazione disattivato con LSK

I dati ottenuti su campioni rigenerati a 475°C e a 550°C sono tra loro confrontabili. Bisogna però considerare che l'ultima reattività del campione con rigenerazioni a 550°C ha durata doppia rispetto a quello con rigenerazioni a 475°C. Ipotizzando, in prima approssimazione, che l'incremento di coke depositato in superficie sia proporzionale al tempo di reazione, risulta evidente come il trattamento a 475°C non sia sufficiente per una completa ossidazione delle specie carboniose.

Di seguito vengono riportati gli spettri Raman registrati sui campioni scaricati (figura 4.20, figura 4.21, figura 4.22) ed i rapporti delle intensità (tabella 4.4).

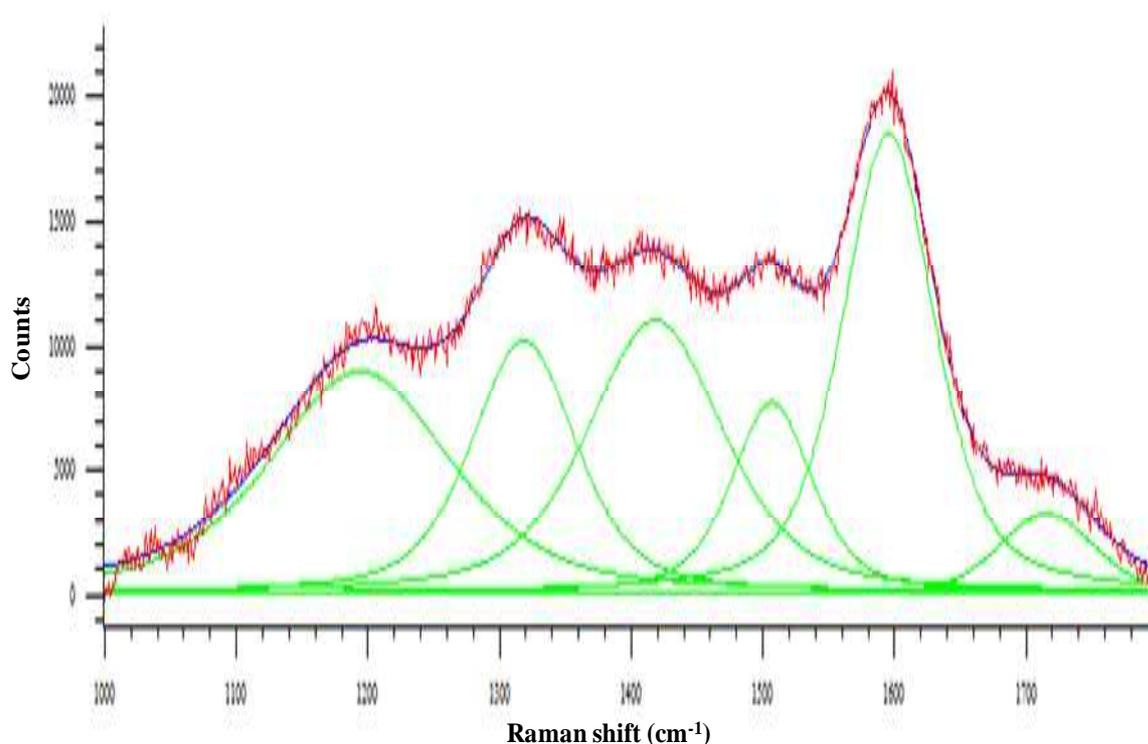


Figura 4.20 Spettro Raman registrato per il campione 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) scaricato dopo successive rigenerazioni a 425°C

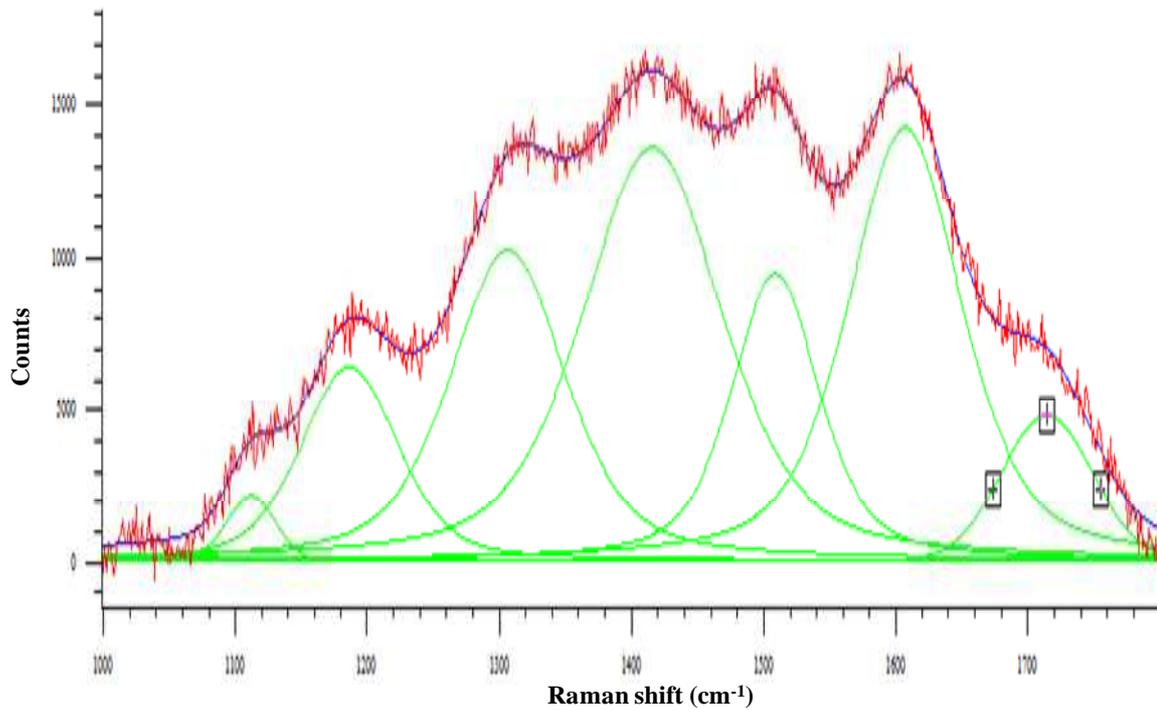


Figura 4.21 Spettro Raman registrato per il campione 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) scaricato dopo successive rigenerazioni a 450°C

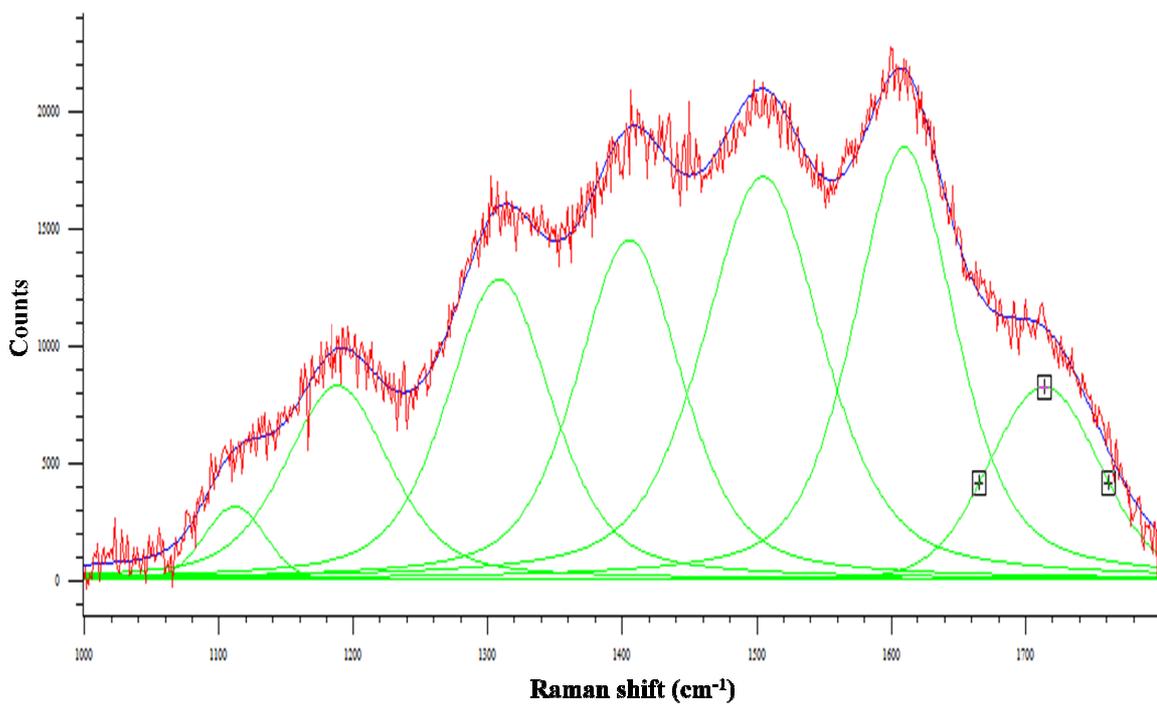


Figura 4.22 Spettro Raman registrato per il campione 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) scaricato dopo successive rigenerazioni a 550°C

Temperatura di rigenerazione	LSK	425°C	475°C	550°C
<b>I (G+D1) = O</b>	1634176	29804	25259	31835
<b>I (D2+D3+D4) = D</b>	2250371	28642	163493	52202
<b>O/D</b>	0,73	1,04	0,67	0,61

Tabella 4.4 Rapporto delle intensità (counts) dei picchi Raman per il coke ottenuto a seguito della disattivazione con LSK e delle rigenerazioni a diverse temperature

I catalizzatori rigenerati a 475°C e 550°C sono caratterizzati dalla stessa tipologia di coke. Essendo il trattamento di rigenerazione a 550°C efficace per rimuovere completamente i depositi carboniosi, il coke che si osserva è simile a quello presente sul catalizzatore disattivato da una singola reattività (come mostrato in tabella 4.4).

La rigenerazione a 475°C è efficace nel rimuovere gran parte dei depositi; il coke residuo non è in quantità tale da determinare variazioni significative dello spettro.

Il campione rigenerato a 425°C mostra invece una quantità di coke ordinato molto maggiore. La temperatura mantenuta durante il trattamento non è sufficiente per bruciare il coke ordinato; nelle reattività successive questo tende ad accumularsi sul catalizzatore, aumentando il rapporto tra coke ordinato e disordinato.

Negli spettri sopra riportati, in particolare nel caso dei catalizzatori rigenerati a 450 °C e 550 °C, è possibile osservare la presenza di due segnali (1010 e 1720 cm<sup>-1</sup>) non osservati nei campioni disattivati un'unica volta. Corrispondono a vibrazioni associate al coke disordinato [14].

Osservando i dati di produttività, ottenuti rigenerando il catalizzatore a 550°C, è possibile però osservare due diversi andamenti. La produttività iniziale, per quanto stabile, mostra una progressiva diminuzione passando dalla prima all'ultima serie di reattività. Inoltre la pendenza, associata all'andamento della produttività nel tempo, aumenta visibilmente.

Entrambi questi fenomeni, sebbene presenti anche nelle prove di rigenerazione effettuate a temperatura inferiore, possono essere attribuite a cause diverse dalla presenza di coke residuo.

Le cause possibili individuate sono due: modifica della fase attiva o avvelenamento irreversibile da zolfo.

Nel primo caso la modifica della fase attiva può essere dovuta a due fenomeni causati dalla temperatura. Per effetto della temperatura, la fase attiva dispersa sul supporto può sinterizzare diminuendo la superficie disponibile per la reazione. Inoltre, a seguito dei diversi cicli di riduzione/reazione/rigenerazione, platino e stagno possono costituire leghe

a diverse stechiometrie (paragrafo 2.5.1). Queste, essendo caratterizzate da una minore attività nella reazione di deidrogenazione, comportano una diminuzione dell'attività del catalizzatore [9].

Nel secondo caso, la diminuzione di produttività iniziale può essere determinata dallo zolfo presente in tracce all'interno dell'alimentazione: durante i diversi cicli questo, se non rimosso durante la rigenerazione, si accumula sui siti metallici del catalizzatore, diminuendone la capacità deidrogenante.

Per valutare come questi due meccanismi influenzino i fenomeni osservati, sul campione scaricato a termine del ciclo reazione/rigenerazione con rigenerazione a 550 °C è stato sottoposto a calcinazione in forno statico a 550°C in forno statico. Su questo è stata effettuata una microscopia HR-TEM, dopo un trattamento di riduzione, per valutare la presenza di leghe Pt-Sn. Come mostrato in figura 4.23 sono presenti degli aggregati metallici visibili come punti neri, identificati come leghe  $Pt_xSn_y$ .

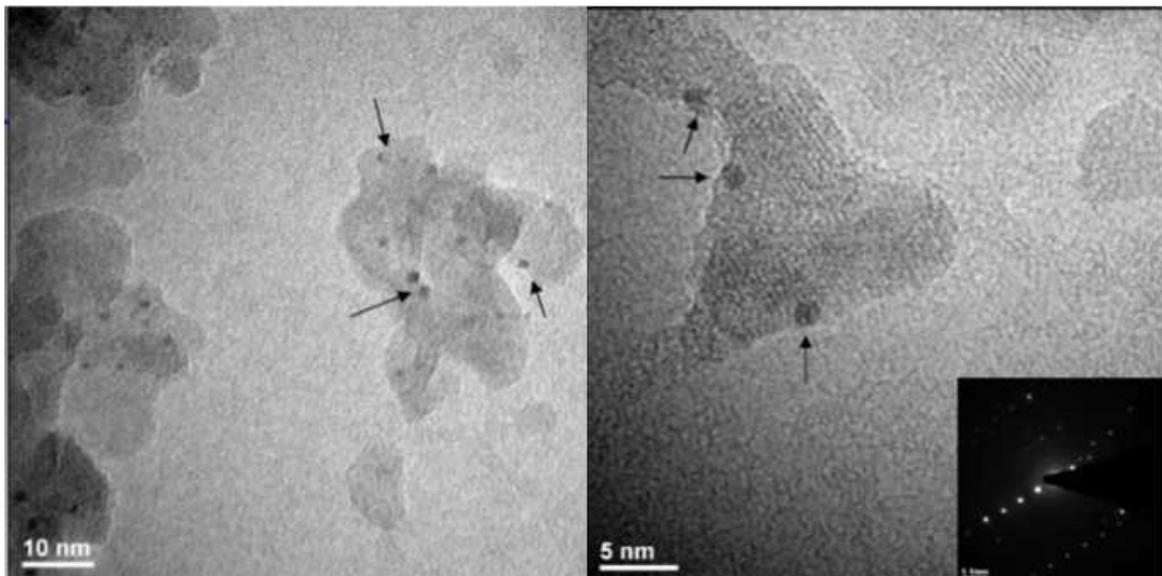


Figura 4.23 Immagini HR-TEM del catalizzatore 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) dopo trattamento di riduzione in H<sub>2</sub>/He (40/60) a 500 °C per 2 ore

Per valutare l'effettiva influenza dello zolfo presente nell'alimentazione (LSK) sulla disattivazione del catalizzatore, è stata eseguita una spettroscopia di fluorescenza. Si è effettuata l'analisi sia sul catalizzatore Cat2 disattivato con LSK che sul Cat2 al termine dei cicli reazione/rigenerazione con rigenerazioni a 550°C. I risultati vengono di seguito riportati (tabella 4.5) sia in termini di percentuale in peso di zolfo che di rapporto tra le moli di zolfo e di platino presenti sul campione.

	<b>Disattivato con LSK</b>	<b>Disattivato con LSK e rigenerato a 550 °C 6 volte</b>	<b>Disattivato con LSK rig. 550 °C calcinato in forno statico</b>
<b>w% S</b>	0,01	0,05	0,02
<b>mol S/mol Pt</b>	0,05	0,29	0,12

Tabella 4.5 Contenuto di zolfo, espresso come percentuale in peso, dei campioni 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat2) disattivato con LSK e Cat2 al termine dei cicli di reazione/rigenerazione con rigenerazione eseguita a 550°C

Si può notare come la quantità di zolfo presente sul catalizzatore aumenti all'aumentare del numero di reattività a cui questo viene sottoposto. Passando dal campione disattivato una singola volta a quello rigenerato più volte si osserva infatti incremento del contenuto di zolfo.

Per valutare se il trattamento di rigenerazione influenzi la rimozione dello zolfo, il campione scaricato al termine dei cicli di reazione/rigenerazione è stato calcinato a 550°C in forno statico e sottoposto nuovamente ad analisi.

In tabella 4.5 si può vedere come la quantità di zolfo presente sia diminuita (da 0,05 a 0,02 % in peso). La rimozione dello zolfo ottenuta nel caso del forno permette di rimuovere una quantità di zolfo maggiore rispetto a quanto non avviene nel reattore. Questa differenza può essere dovuta da un aumento locale della temperatura in quanto il calore di combustione non viene rimosso. La progressiva diminuzione di attività/stabilità mostrata dal catalizzatore nelle successive reattività può quindi essere parzialmente imputata ad un avvelenamento progressivo dei siti attivi ad opera dello zolfo.

Da quanto emerso dalle prove eseguite, è quindi possibile effettuare una rigenerazione per i sistemi catalitici studiati. Per ottenere una efficiente rimozione del coke è necessario utilizzare elevate temperature, che ne permettano una completa combustione. Aumentando la temperatura si osserva infatti un miglioramento dei risultati ottenuti in termini di ripristino dell'attività iniziale. L'elevata temperatura comporta però, a seguito del ciclo ossidazione/riduzione, una evoluzione della fase attiva, con formazione di leghe caratterizzate da minore attività. Inoltre la presenza dello zolfo porta ad un progressivo avvelenamento dei siti acidi ad opera dello zolfo. Dopo diverse reattività, quindi, il ripristino completo delle caratteristiche del catalizzatore non è più possibile.

Per applicazioni industriali si ha però la possibilità di diminuire la frequenza di sostituzione del catalizzatore, permettendo un notevole risparmio in termini economici.

### 4.1.3 Diminuzione della velocità di disattivazione

La possibilità di diminuire il fenomeno della disattivazione dei catalizzatori risulta essere un'opportunità molto interessante ai fini di ridurre i costi nei processi di deidrogenazione. Già utilizzata nel processo STAR (paragrafo 2.5.2) per la deidrogenazione del propano, in rapporti molari propano/vapore acqueo compreso tra 3,5 e 4,2, l'acqua gioca un ruolo fondamentale nel moderare la disattivazione da coke.

L'acqua reagisce con il deposito carbonioso depositato sul catalizzatore gassificandolo, secondo la reazione:



A questo scopo sono stati eseguiti dei test utilizzando il catalizzatore Cat1, in quanto disattivandosi in tempi più brevi rispetto al Cat2 permette di notare meglio un eventuale effetto, ed alimentando all'impianto il surrogato semplice, in modo da ridurre al minimo le variabili del sistema.

Alla miscela surrogato semplice è stata aggiunta una quantità di acqua crescente, in modo tale da valutarne l'effetto e determinare le condizioni ottimali. Le prove sono state effettuate con quantità di acqua di 1000-2500-5000 ppm. L'omogeneità del sistema è stata garantita tramite agitazione meccanica. I risultati ottenuti vengono riportati in figura 4.24.

Dai risultati ottenuti si può vedere come, aggiungendo 1000 ppm di acqua si osserva un notevole aumento della stabilità del catalizzatore; dopo 45 h di reazione la produttività in idrogeno è di circa 1500 NL/h\*kg<sub>CAT</sub>.

Aumentando la quantità di acqua aggiunta alla miscela surrogato, però, si osserva un peggioramento delle prestazioni del catalizzatore.

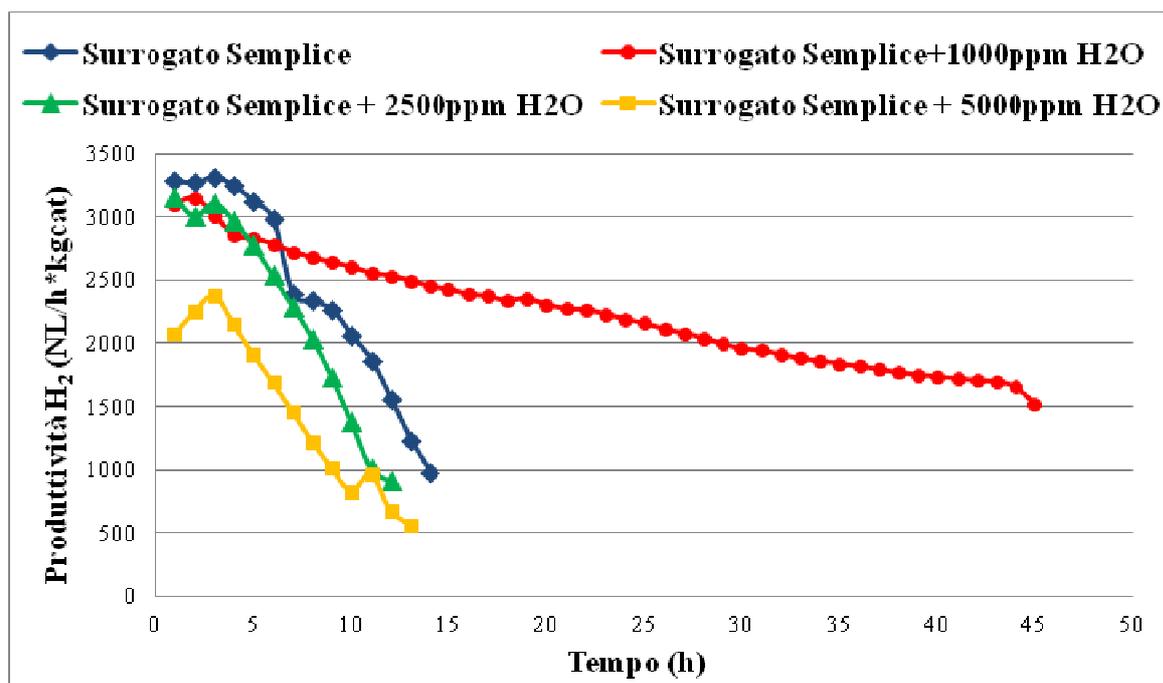


Figura 4.24 Produttività in H<sub>2</sub> ottenuta con 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1) alimentando surrogato semplice a diversi tenori di acqua

L'acqua riduce il fenomeno della disattivazione interagendo con il coke sul catalizzatore; durante il processo di formazione dei depositi questi vengono parzialmente rimossi mantenendo liberi i siti attivi.

All'aumentare della sua concentrazione aumentano in importanza le reazioni di cracking, catalizzate dall'acidità del supporto; si osserva quindi un aumento della velocità di disattivazione.

L'aumento del fenomeno del cracking è confermato dalle analisi sui composti deidrogenati; passando da 1000 a 5000 ppm di acqua si osserva un aumento dei picchi riportati nel cromatogramma per bassi valori del tempo di ritenzione (figura 4.25).

In figura 4.26 vengono riportate le conversioni dei reagenti ottenute passando da 1000 a 5000 ppm di acqua aggiunta al surrogato semplice.

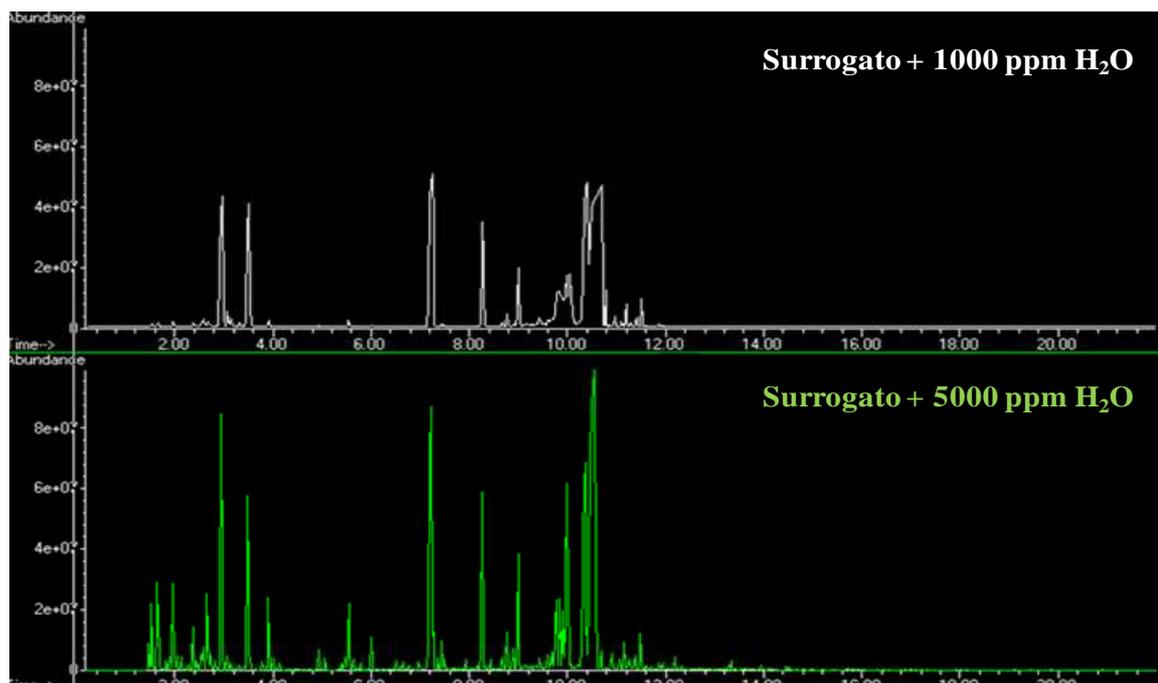


Figura 4.25 Cromatogrammi relativi ai prodotti deidrogenati ottenuti alimentando surrogato semplice +1000 ppm H<sub>2</sub>O e surrogato semplice +5000 ppm H<sub>2</sub>O con 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1)

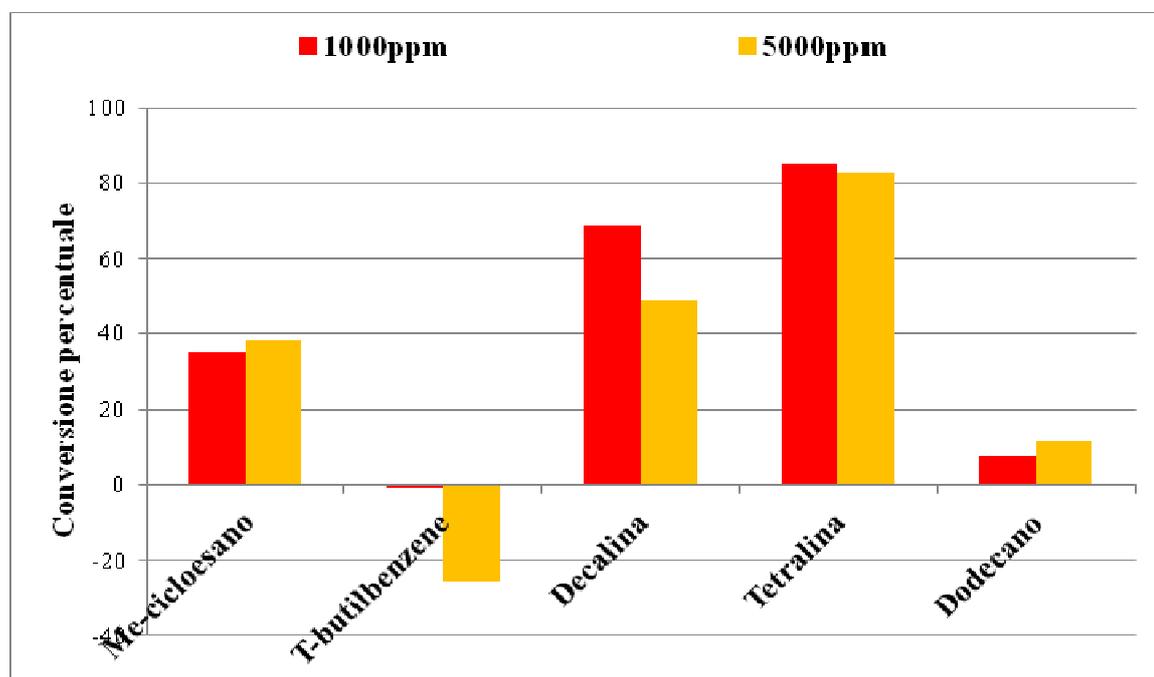


Figura 4.26 Conversione dei reagenti ottenute con 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1) alimentando surrogato semplice con 1000 e 5000 ppm di acqua

Il valore ottenuto per la conversione relativa al ter-butilbenzene conferma le reazioni di cracking che avvengono durante la reazione con 5000 ppm di acqua. Osservando la

composizione del gas ottenuto al termine della reazione, riportato in figura 4.27, confrontando le prove con 1000 e 5000 ppm di acqua, si può notare come la purezza dell'idrogeno sia confrontabile. Se la prova con 1000 ppm di acqua presenta come impurezza solo il metano in ridotte percentuali, aggiungendo alla miscela surrogato 5000 ppm di acqua si osserva invece la comparsa di altri idrocarburi leggeri.

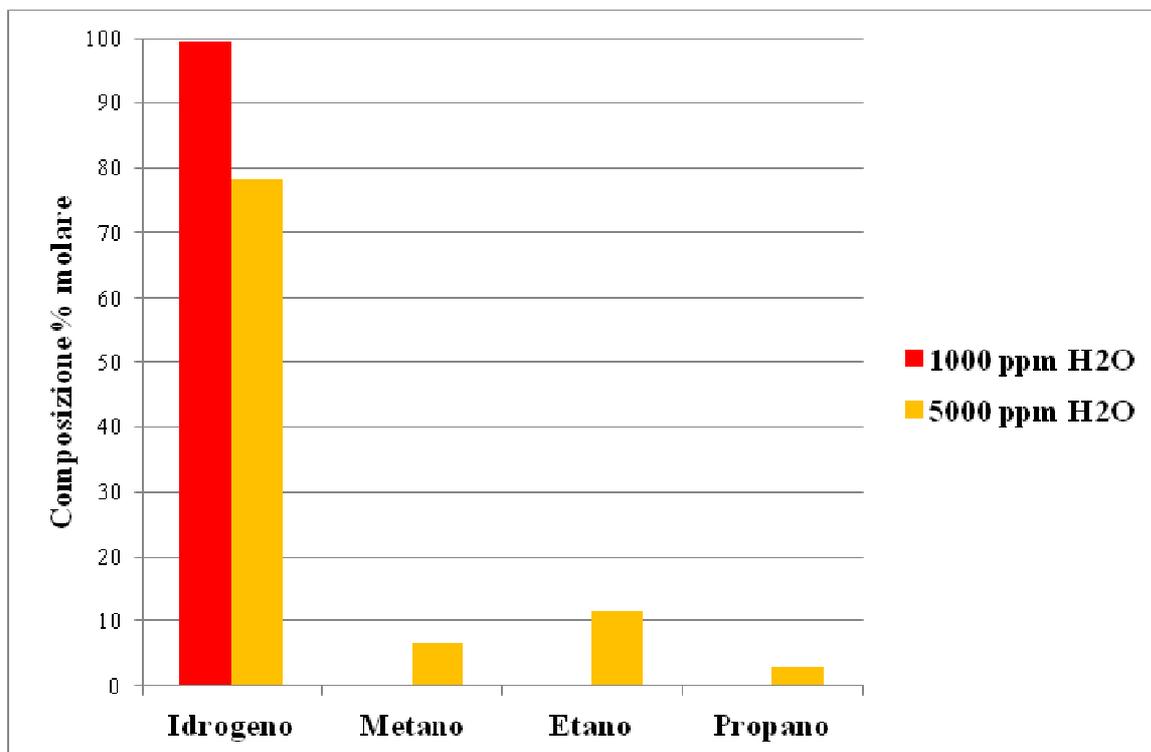


Figura 4.27 Confronto delle composizioni dei gas ottenute al termine delle reazioni con il catalizzatore 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1) con miscela surrogato semplice, addizionata con 1000 e 5000 ppm di H<sub>2</sub>O

Per determinare la tipologia di coke formatosi durante la reazione è stata effettuata una spettroscopia Raman sui campioni disattivati. I risultati ottenuti vengono di seguito riportati (figura 4.28, figura 4.29, figura 4.30, figura 4.31).

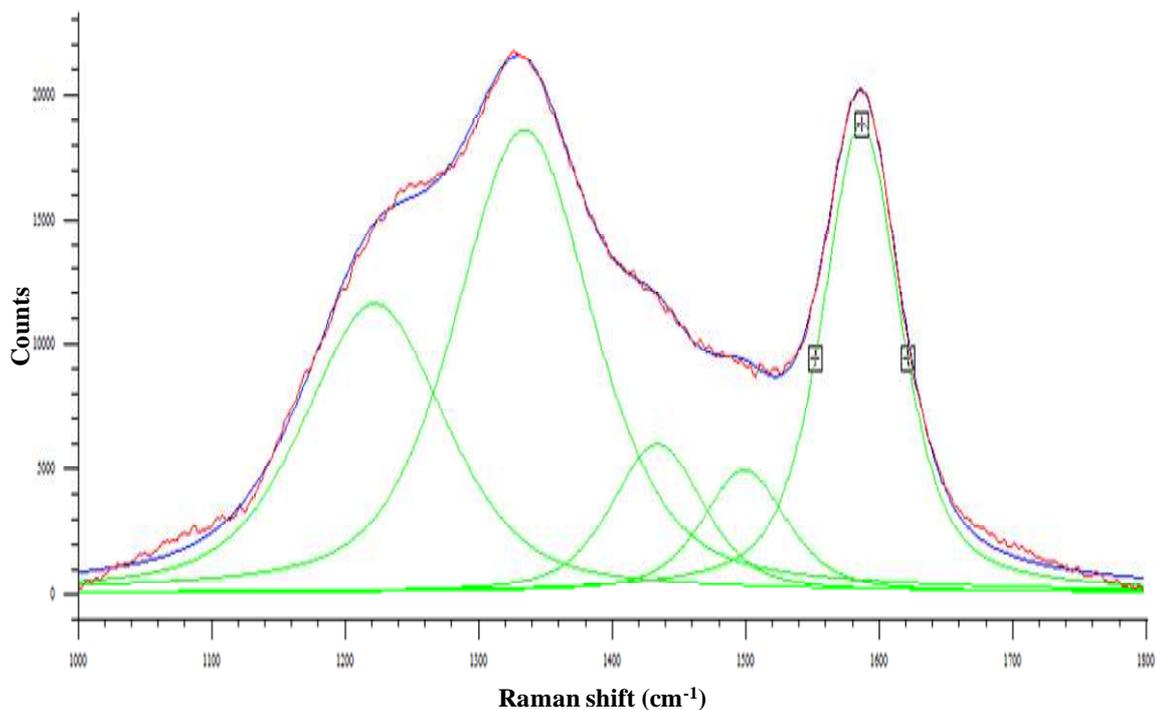


Figura 4.28 Spettro Raman registrato per il campione 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1) scaricato dopo reazione con surrogato semplice

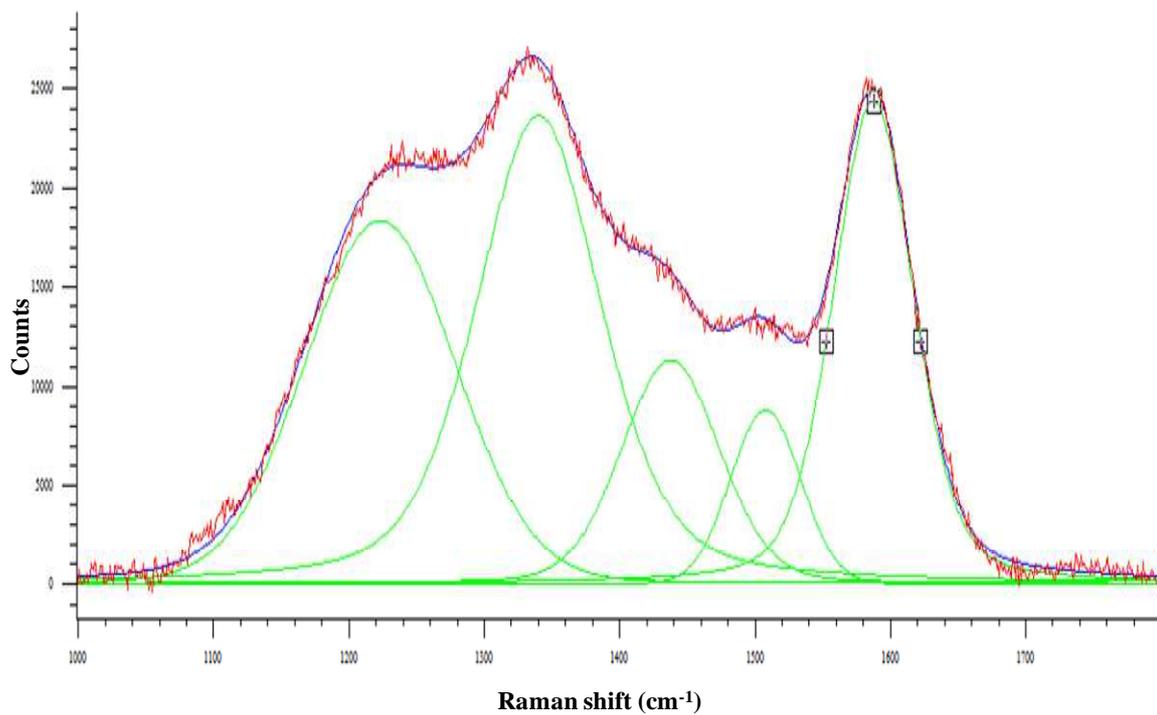


Figura 4.29 Spettro Raman per il campione 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1) scaricato dopo reazione con surrogato semplice+1000 ppm H<sub>2</sub>O

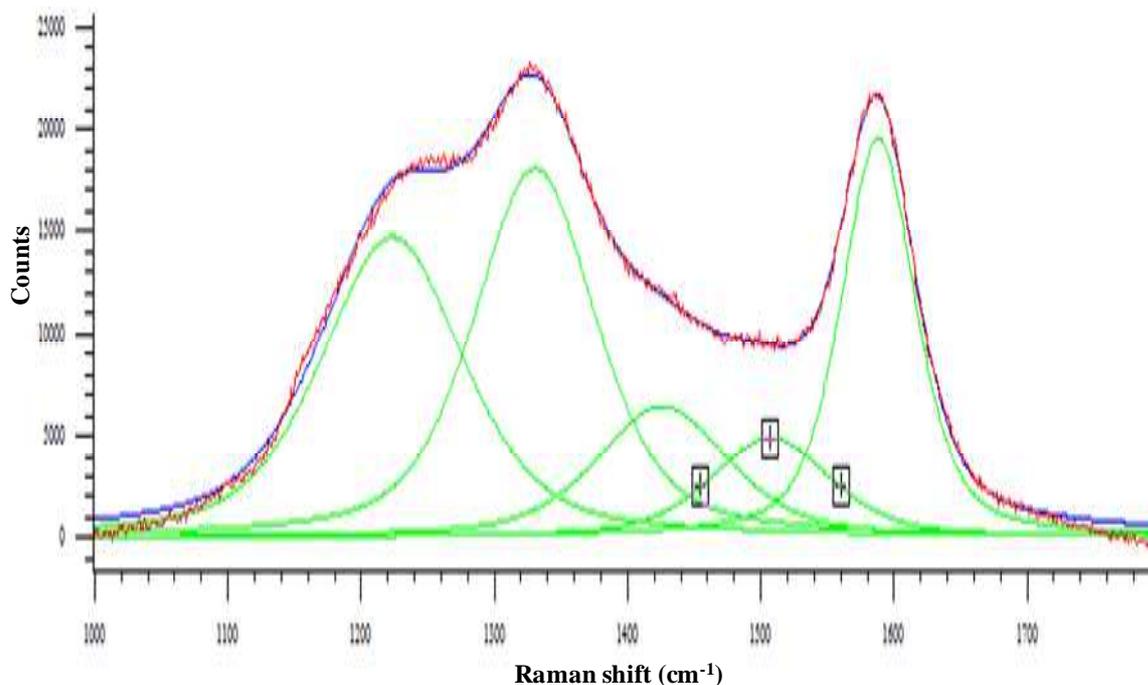


Figura 4.30 Spettro Raman per il campione 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1) scaricato dopo reazione con miscela semplice +2500 ppm H<sub>2</sub>O

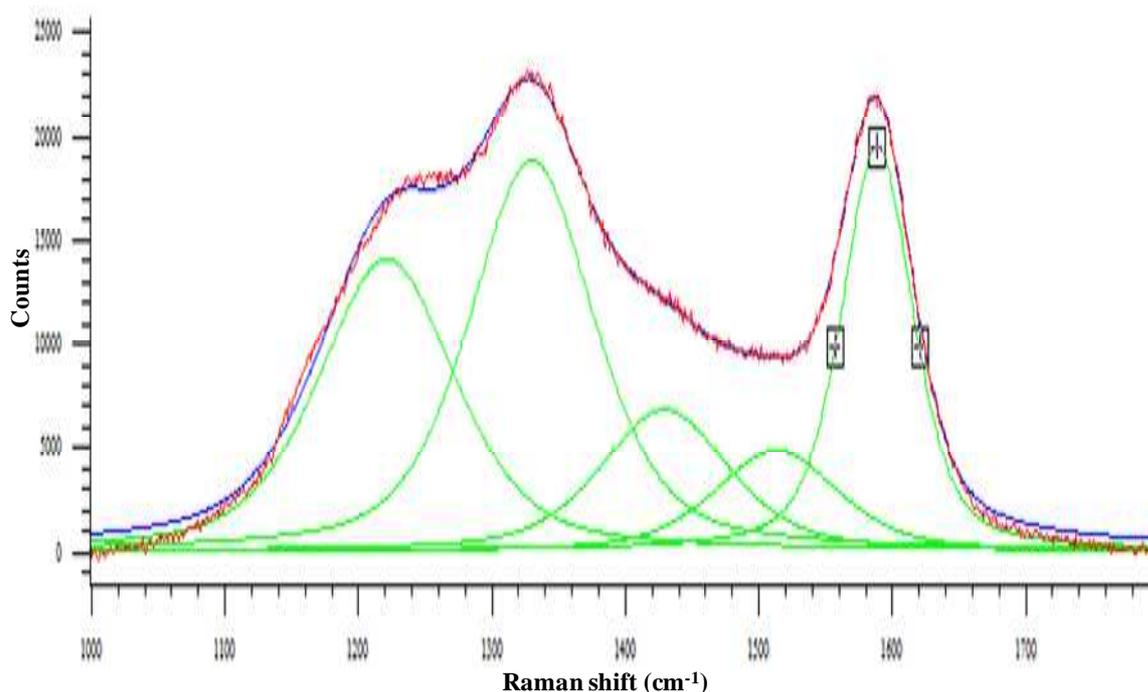


Figura 4.31 Spettro Raman registrato per il campione 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cat1) scaricato dopo reazione con surrogato semplice +5000 ppm H<sub>2</sub>O

In tabella 4.6 si può notare come passando dal surrogato al surrogato con 1000 ppm di acqua di osserva un importante diminuzione dell'ordine strutturale del coke, a conferma

della effettiva rimozione da parte dell'acqua dei depositi. Aumentando il contenuto di acqua, invece, si ha un incremento del grado d'ordine del coke formatosi. Questo dato conferma l'incremento delle reazioni steam cracking; la formazione di specie insature favorisce la creazione di cross linking tra i diversi frammenti costituenti le strutture carboniose aumentando l'ordine. Il coke osservato per alti valori di acqua mostra comunque una struttura maggiormente disordinata rispetto a quello formato con solo surrogato. Questo indica come, anche se in maniera limitata rispetto a quanto accade in presenza di 1000 ppm di acqua, si ha comunque un fenomeno di pulizia della superficie.

<b>Alimentazione</b>	<b>Surrogato semplice</b>	<b>Surrogato s. +1000ppm H<sub>2</sub>O</b>	<b>Surrogato s. +2500ppm H<sub>2</sub>O</b>	<b>Surrogato s. +5000ppm H<sub>2</sub>O</b>
<b>I (G+D1) = O</b>	38251	11284	39591	40673
<b>I (D2+D3+D4) = D</b>	22931	54845	27322	27310
<b>O/D</b>	1,67	0,60	1,45	1,49

Tabella 4.6 Rapporto delle intensità (counts) dei picchi Raman per il coke

Quanto emerso dalle analisi Raman viene confermato dai risultati delle analisi O<sub>2</sub>-TPO (figura 4.32). Il campione disattivato con miscela surrogato additivata con 1000 ppm di acqua mostra un picco a 570°C, relativo al coke ordinato, ed una spalla a 480°C. Nel caso di tenori di acqua pari a 2500 ppm, il picco relativo al coke ordinato ha una temperatura di combustione pari a 580°C ed una spalla mentre il coke amorfo viene bruciato a 480°C. Infine, per quanto riguarda il campione che prevede una quantità di acqua nell'alimentazione pari a 5000 ppm mostra un picco a 580°C ed una spalla a 480°C. Si può infine notare, per i campioni disattivati con un'alimentazione contenente 2500 e 5000 ppm di acqua, la presenza di una spalla a 640°C. Si tratta della combustione di un coke con un grado d'ordine superiore non osservato nei test precedenti.

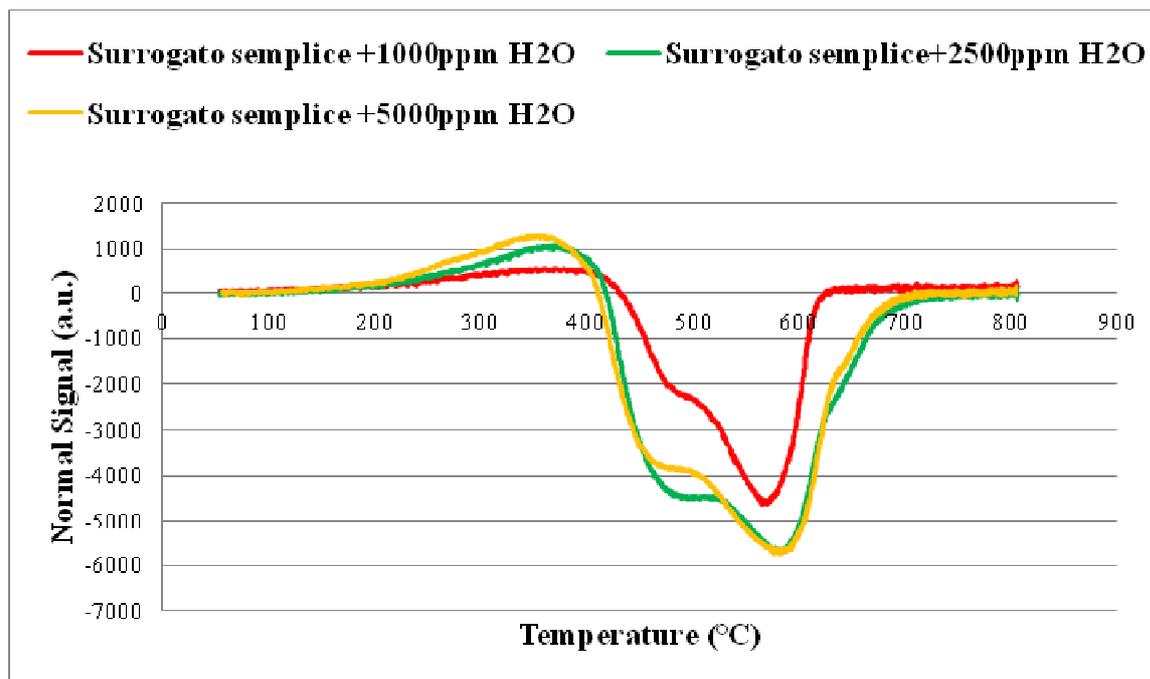


Figura 4.32 O<sub>2</sub>-TPO sul catalizzatore Cat1 (1%Pt1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) disattivato con miscela surrogato semplice a diverso contenuto di acqua

L'aggiunta di acqua alla miscela idrocarburica alimentata ha effettivamente permesso di ottenere una diminuzione della disattivazione del catalizzatore. Nel caso di contenuti ridotti si osserva un netto incremento del tempo di vita del sistema catalitico. Aumentando la quantità di acqua si osserva però un'inversione nel comportamento; il catalizzatore risulta infatti disattivarsi in tempi più brevi.

## 4.2 Disattivazione per avvelenamento da zolfo

I sistemi catalitici fino ad ora studiati sono soggetti ad una rapida disattivazione in presenza di zolfo. I combustibili per aerei sono caratterizzati però da elevati tenori di zolfo, con valori che possono anche superare i 500 ppm. Nel caso particolare il Jet fuel A1 presenta un tenore di zolfo compreso tra i 250 ed i 500 ppm. Per poter utilizzare queste miscele come alimentazioni nei processi di deidrogenazione è necessario trovare sistemi catalitici che non siano soggetti ad avvelenamento ad opera dello zolfo.

Una possibilità, identificata nell'ambito di una collaborazione con l'università spagnola di Málaga, è quella di sfruttare fosfuri di Co e Ni. Questi materiali, essendo impiegati per reazioni di idrodesolforazione, non risentono di avvelenamento da parte dello zolfo. I catalizzatori, sintetizzati mediante una metodologia innovativa [11,12], sono stati valutati quindi nella reazione di deidrogenazione di miscele complesse e combustibili reali.

### 4.2.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

In tabella 4.7 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. Le analisi sono state effettuate sia sui catalizzatori freschi che a seguito della riduzione. La scelta di Cab-osil è stata fatta a seguito di uno studio per l'ottimizzazione del supporto [12]. Supporti con acidità elevate danno interazioni importanti con il precursore, riducendo la formazione della fase attiva voluta. In caso di acidità minori il sistema può comunque non presentarsi stabile per effetto di una agglomerazione della fase attiva.

Catalizzatore	Composizione	BET area superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Volume dei pori (mL/g)	Diametro medio dei pori (nm)
<b>Cab-osil [9]</b>	SiO <sub>2</sub>	257	0,720	11,2
<b>Precursore CatA</b>	5%Co(HPO <sub>3</sub> H)/SiO <sub>2</sub>	143	1,16	32,4
<b>Precursore CatB/C/D</b>	5%Ni(HPO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	135	1,18	34,9
<b>CatA</b>	5%CoP/SiO <sub>2</sub>	180	0,89	20,5
<b>CatB</b>	5%Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	167	0,77	19,1
<b>CatC</b>	5%Ni <sub>2</sub> P,0,5%K/SiO <sub>2</sub>	-	-	-
<b>CatD</b>	5%Ni <sub>2</sub> P bulk	-	-	-

Tabella 4.7 Composizione, area superficiale, volume e diametro medio dei pori sia dei precursori che dei catalizzatori utilizzati

Per entrambi i catalizzatori si può notare come, a seguito della deposizione del precursore della fase attiva, si osservi una diminuzione dell'area superficiale; dopo la riduzione, con formazione di una fase caratterizzata da un minor volume, si osserva un parziale recupero.

Per quanto riguarda il volume dei pori, questo aumenta passando dal supporto al precursore; a seguito della deposizione si ha una rottura della micro porosità con

formazione di pori di maggiori dimensioni. Dopo la riduzione si ha una diminuzione sia del volume che del diametro dei pori.

Sui catalizzatori freschi ridotti è stata eseguita, presso l'università di Málaga, un'analisi XPS per valutare la formazione della fase attiva. I risultati ottenuti, relativi sia a Co e Ni che a P, vengono di seguito riportati.

Come mostrato in figura 4.33 ed in figura 4.34 a seguito della riduzione si osserva la presenza della fase attiva desiderata CoP. In aggiunta si ha la presenza di fosfato di cobalto; questa può essere spiegata con una parziale ossidazione del fosfito avvenuta durante la fase di analisi [12].

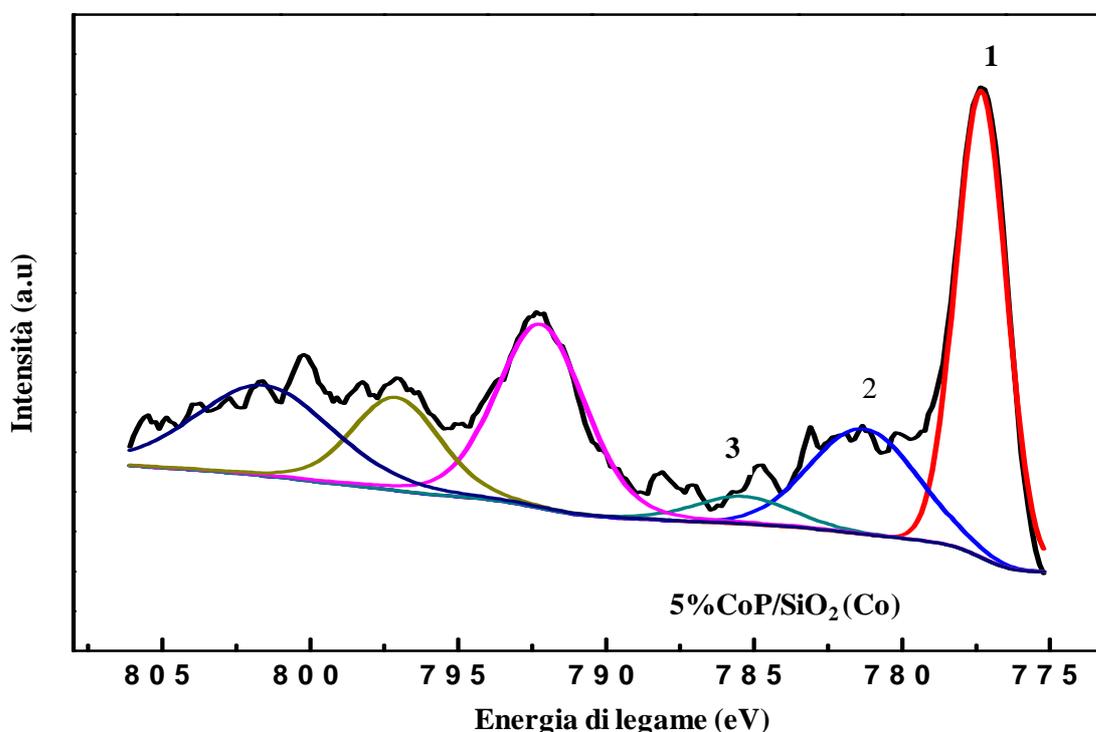


Figura 4.33 Spettro XPS ottenuto per il CatA (5%CoP/SiO<sub>2</sub>) relativo al Co

Legenda:

1; 777,4 eV assegnato a CoP

2; 781,6 eV assegnato a ione Co<sup>2+</sup> per interazione con ioni fosfato nella superficie

3; 785,5 eV assegnato a specie bivalenti (Co<sup>2+</sup>)

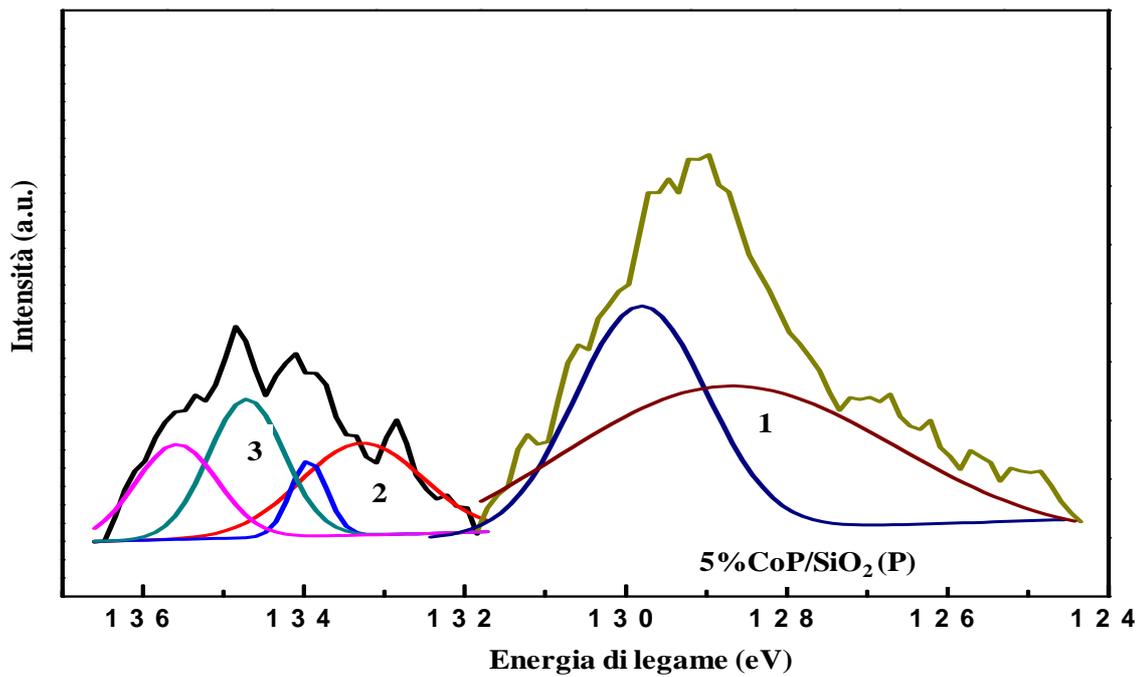


Figura 4.34 Spettro XPS ottenuto per il CatA (5%CoP/SiO<sub>2</sub>) relativo al P

Legenda:

1; 128,9 assegnato a CoP

2; 133,4 assegnato a P in forma di H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>

3; 134,7 assegnato a specie fosfato

Dai risultati ottenuti si può capire come non tutto il precursore è stato ridotto a fosfuro; parte rimane nella forma ossidata.

In figura 4.35 ed in figura 4.36 vengono riportati i risultati relativi al CatB. Si può notare come i dati ottenuti siano analoghi a quelli relativi al CatA.

Anche in questo caso si è ottenuta la formazione della fase attiva voluta ma parte del precursore rimane ossidata. Come per il CatA si ha la presenza del corrispondente fosfato.

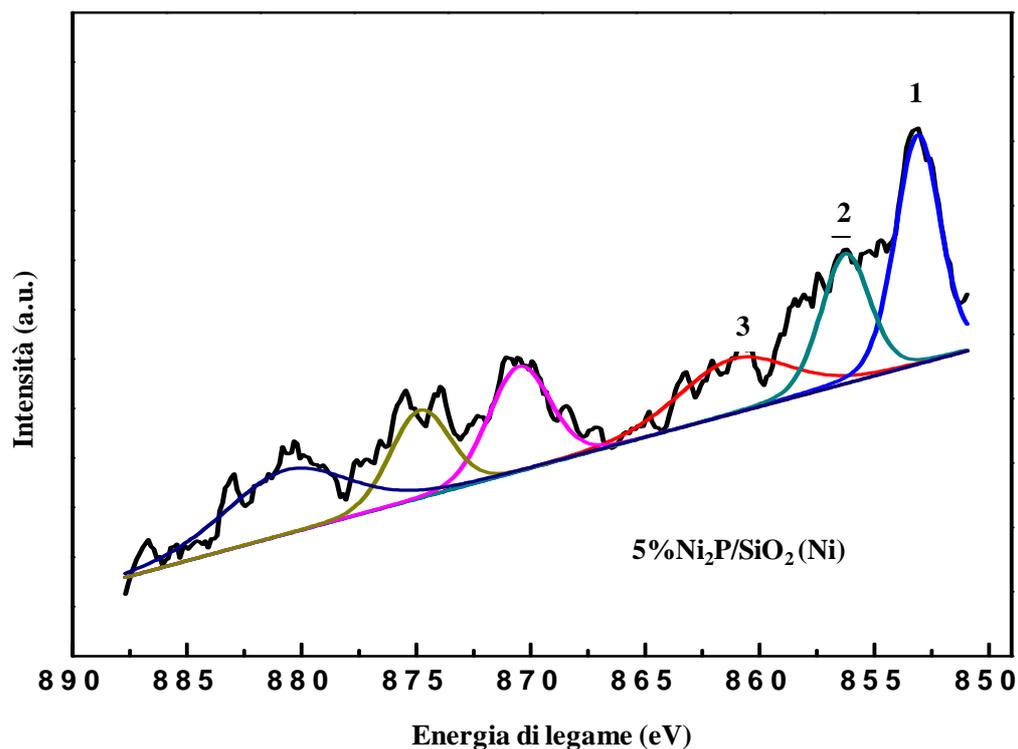


Figura 4.35 Spettro XPS ottenuto per il CatB (5%Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>) relativo al Ni  
 Legenda: 1; 850,0 eV assegnato a Ni<sub>2</sub>P  
 2; 856,3 eV assegnato a ioni Ni<sup>2+</sup> per interazione con ioni fosfato nella superficie  
 3; 856,4 eV assegnato a specie bivalenti (Ni<sup>2+</sup>)

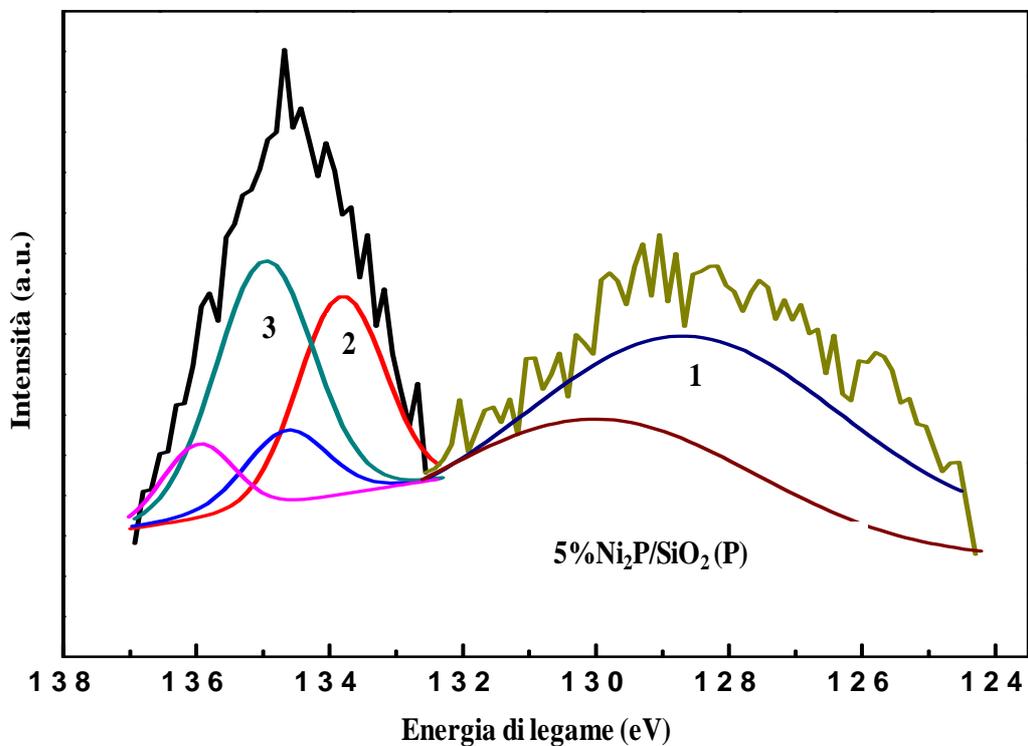


Figura 4.36 Spettro XPS ottenuto per il CatB (5%Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>) relativo al P  
 Legenda: 1; 128,9 eV assegnato a Ni<sub>2</sub>P      2; assegnato a P in forma di H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
 3; 134,9 eV assegnato a specie fosfato

L'identificazione delle fasi cristalline presenti nei campioni in oggetto è stata eseguita mediante diffrattometria ai raggi X (XRD). In figura 4.37 ed in figura 4.38 sono visibili i riflessi associati alle specie ridotte.

La riduzione del catalizzatore è una procedura molto delicata al fine di ottenere la fase attiva voluta. In funzione della velocità di riscaldamento, tempo di contatto, temperatura massima e tempo di permanenza alla massima temperatura cambia non solo la dimensione dei cristalli ma anche la loro natura [12]. Essendo possibili fosfuri con diverse stechiometrie  $Me_xP_y$ , la scelta dei diversi parametri risulta quindi fondamentale. Dagli spettri ottenuti si ha quindi la conferma che, nelle condizioni mantenute in fase di riduzione, si ha la formazione del fosfuro di interesse.

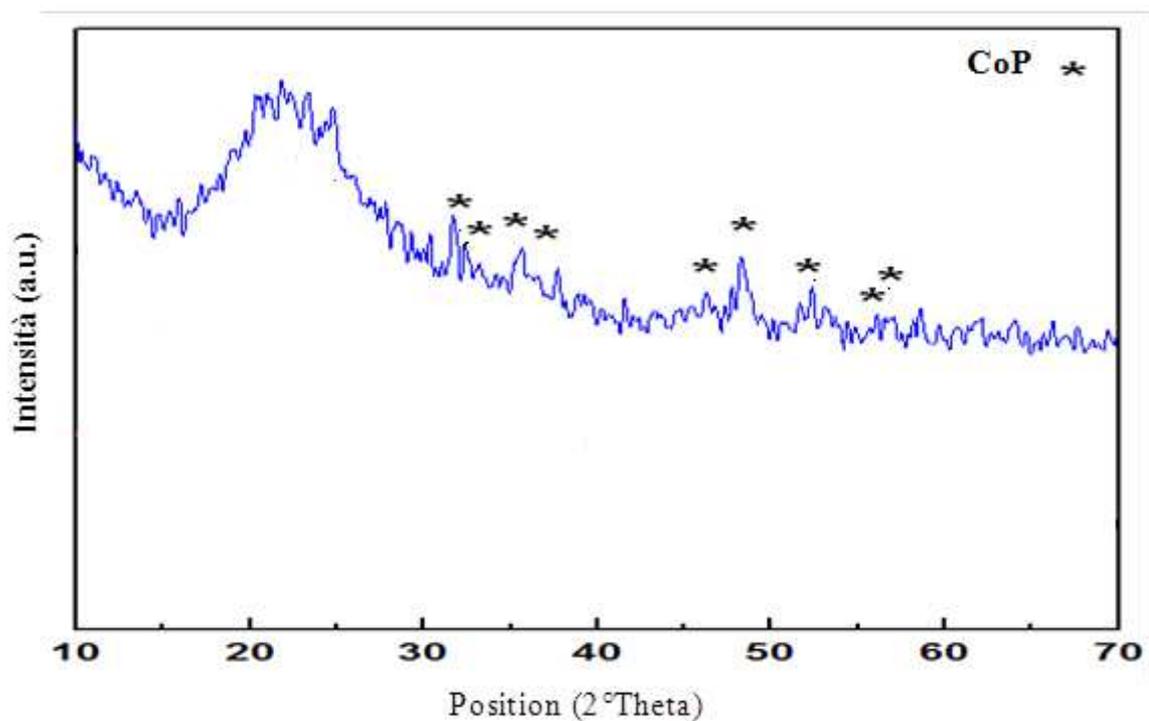


Figura 4.37 Diffrattogrammi del catalizzatore 5%CoP/SiO<sub>2</sub> ( CatA) fresco ridotto  
Legenda: \* CoP

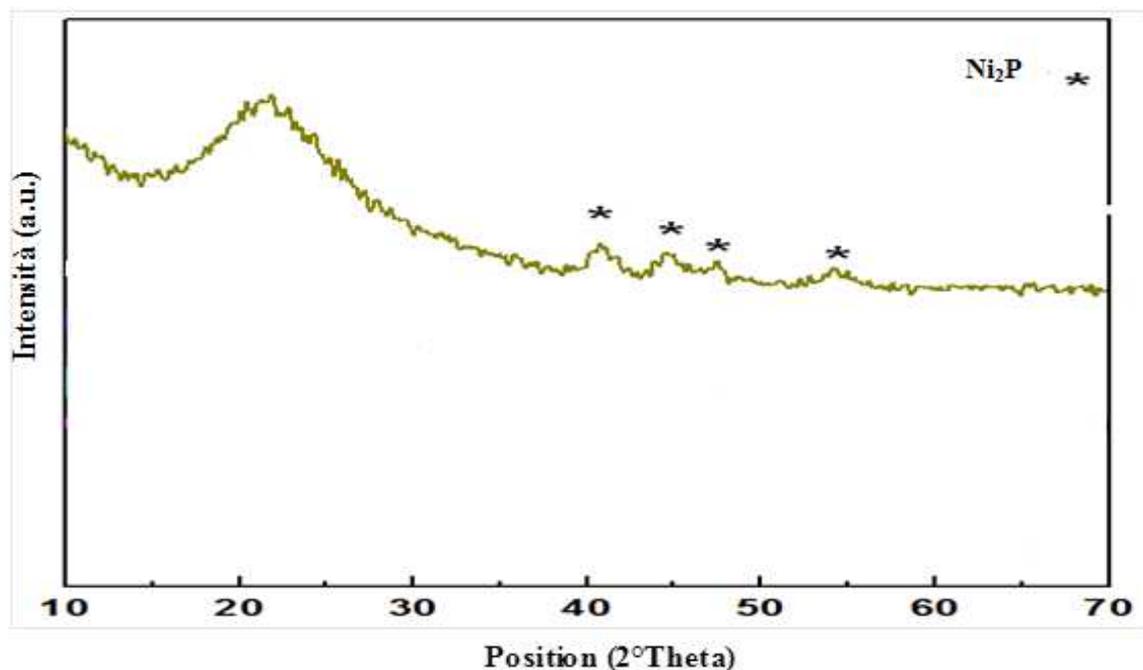


Figura 4.38 Difrattogrammi del catalizzatore 5%Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (CatB) fresco ridotto  
 Legenda: \* Ni<sub>2</sub>P

#### 4.2.2 Reazione con miscela surrogato

I catalizzatori utilizzati nei test catalitici sono stati CatA e CatB. Le prime prove sono state effettuate alimentando al reattore la miscela surrogato semplice con 50ppm di zolfo (come 3-metiltiofene). La quantità di zolfo è stata scelta pari a 50 ppm in quanto i catalizzatori tradizionali disattivano rapidamente in queste condizioni.

Di seguito vengono riportati i valori ottenuti in termini di produttività nel tempo; viene riportato sia l'andamento dell'idrogeno che della totalità dei gas (figura 4.39, figura 4.40). Durante la reazione insieme all'idrogeno, infatti, si ha la coproduzione di idrocarburi leggeri.

Si può osservare come, all'avanzare della reazione di deidrogenazione, la produttività in idrogeno aumenti; parallelamente si osserva anche un aumento degli idrocarburi leggeri presenti nella corrente gassosa in uscita dal reattore.

Nel corso della reazione aumentano in importanza le reazioni di cracking, portando alla formazione di molecole a basso peso molecolare. Parte dei gas ottenuti sono dovuti anche all'interazione dell'idrogeno con i depositi carboniosi; per reazione di idrogenolisi si ha la formazione di molecole a basso peso molecolare che si ritrovano nella corrente gassosa.

Si possono osservare delle discontinuità marcate di produttività. Nonostante l'impianto funzioni in continuo, il sistema di svuotamento dei serbatoi di raccolta dei prodotti deidrogenati ha un funzionamento di tipo discontinuo; durante questa procedura la reazione viene interrotta per un lasso di tempo di circa 1 minuto. Quando viene riavviata l'alimentazione il valore di produttività misurato risulta essere di molto inferiore rispetto a quello osservato prima dell'interruzione della reazione. Questa però aumenta nuovamente nel tempo, ad indicare come la fase attiva non si sia danneggiata. Al fine di evitare questo fenomeno di disattivazione, i test successivi sono stati eseguiti su 24 h in modo da non avere interruzioni.

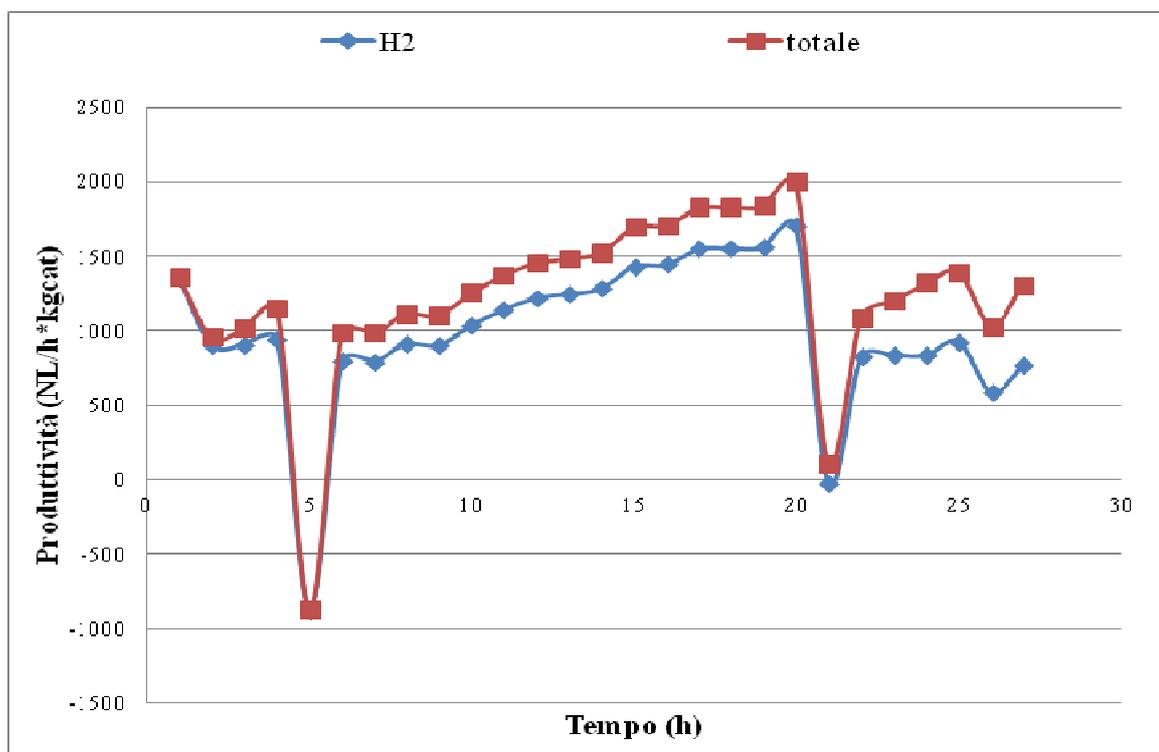


Figura 4.39 Produttività di gas totale ed in H<sub>2</sub> ottenuta con 5%CoP/SiO<sub>2</sub> (CatA) alimentando miscela surrogato semplice + 50 ppm S

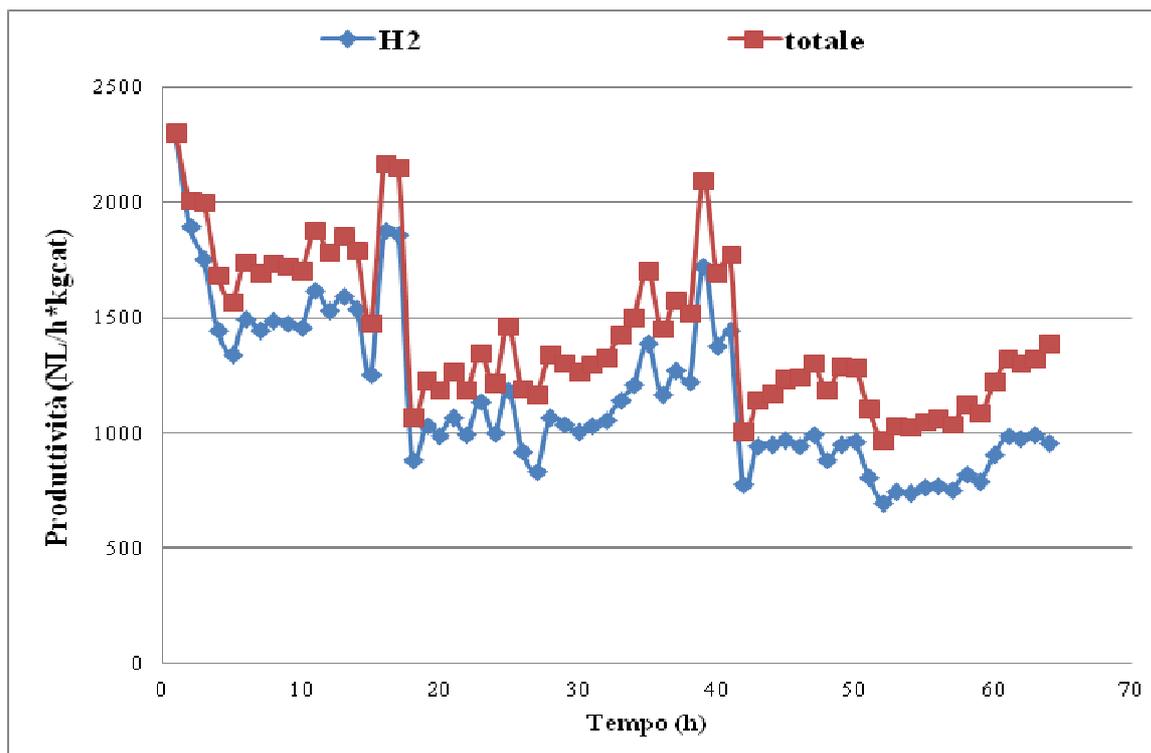


Figura 4.40 Produttività di gas totale ed in H<sub>2</sub> ottenuta con 5%Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (CatB) alimentando miscela surrogato semplice + 50 ppm S

La composizione del gas prodotto, oltre ad arricchirsi nel tempo nella frazione idrocarburica leggera, varia nel numero di molecole. Si può osservare, in figura 4.41 ed in figura 4.42, come al passare del tempo si osservino molecole a maggiore peso molecolare. Si nota anche la presenza di molecole insature, a conferma delle reazioni di cracking in atto.

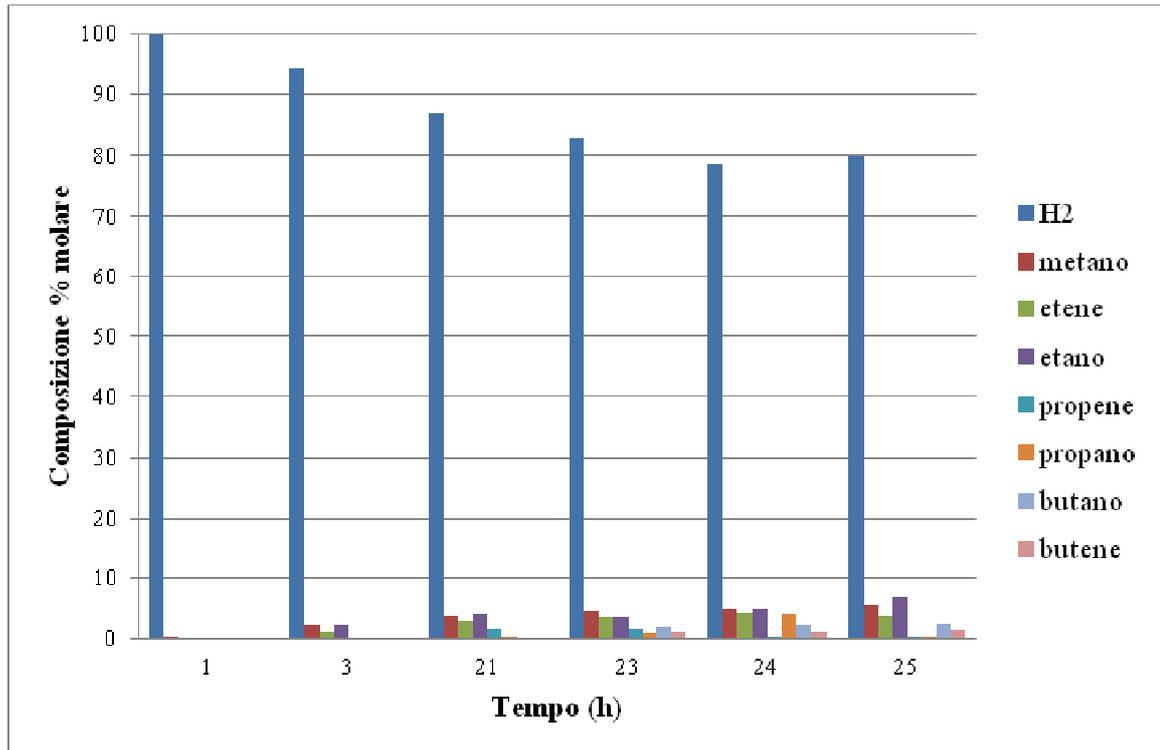


Figura 4.41 Composizione della corrente gassosa prodotta nella reazione con 5% CoP/SiO<sub>2</sub> (CatA) con surrogato semplice + 50 ppm S nelle diverse ore di reazione

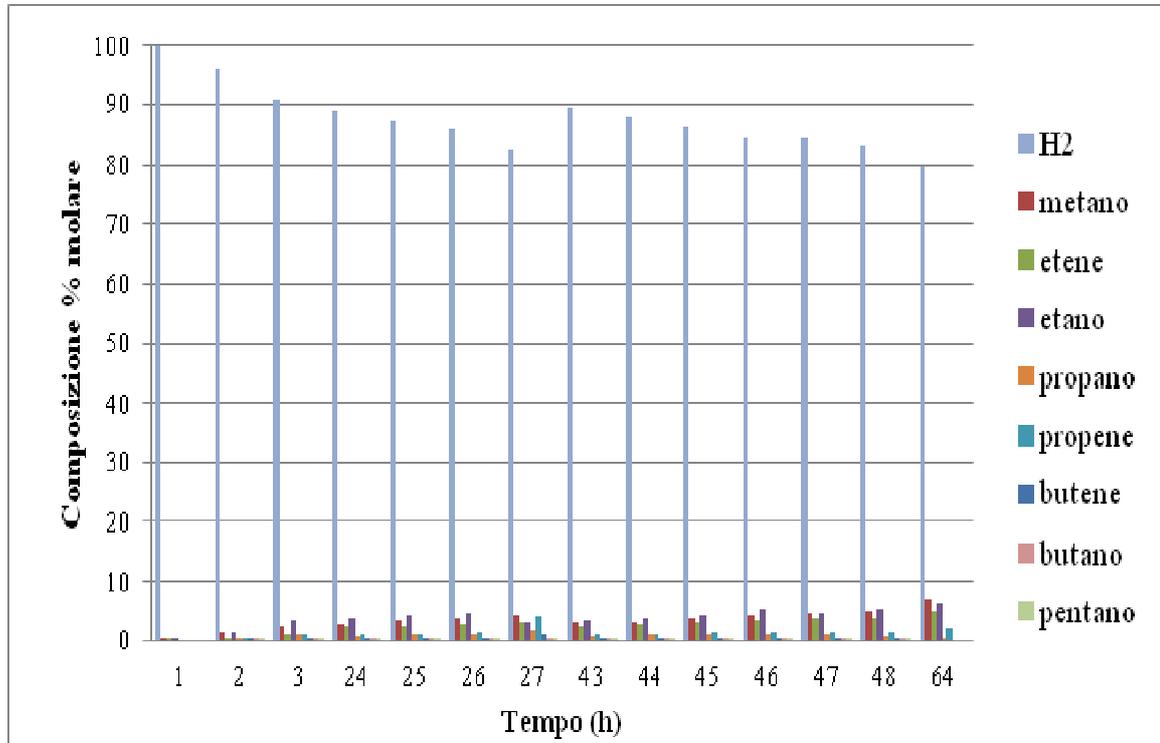


Figura 4.42 Composizione della corrente gassosa prodotta nella reazione con 5% Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (CatB) con surrogato semplice + 50 ppm S nelle diverse ore di reazione

I catalizzatori per le reazioni di idrodesolforazione rimuovono lo zolfo dalle molecole mediante reazioni di idrogenolisi, rompendo il legame C-S con coproduzione di H<sub>2</sub>S; la presenza di prodotti di cracking era quindi prevedibile.

Osservando gli andamenti delle conversioni dei reagenti nel tempo (figura 4.43, figura 4.44), si può osservare un comportamento comune. Le molecole cicliche mostrano una diminuzione della conversione, a differenza del dodecano che invece aumenta. Complessivamente si osservano bassi valori di conversioni dei reagenti, nonostante gli alti valori di produttività ottenuti. Questo dato ci dà indicazione di come l'idrogeno prodotto non venga principalmente da reazioni di deidrogenazioni delle molecole cicliche.

Le olefine che vengono prodotte a seguito delle reazioni di cracking possono portare alla formazione di molecole cicliche; queste possono essere deidrogenate incrementando la produttività in idrogeno.

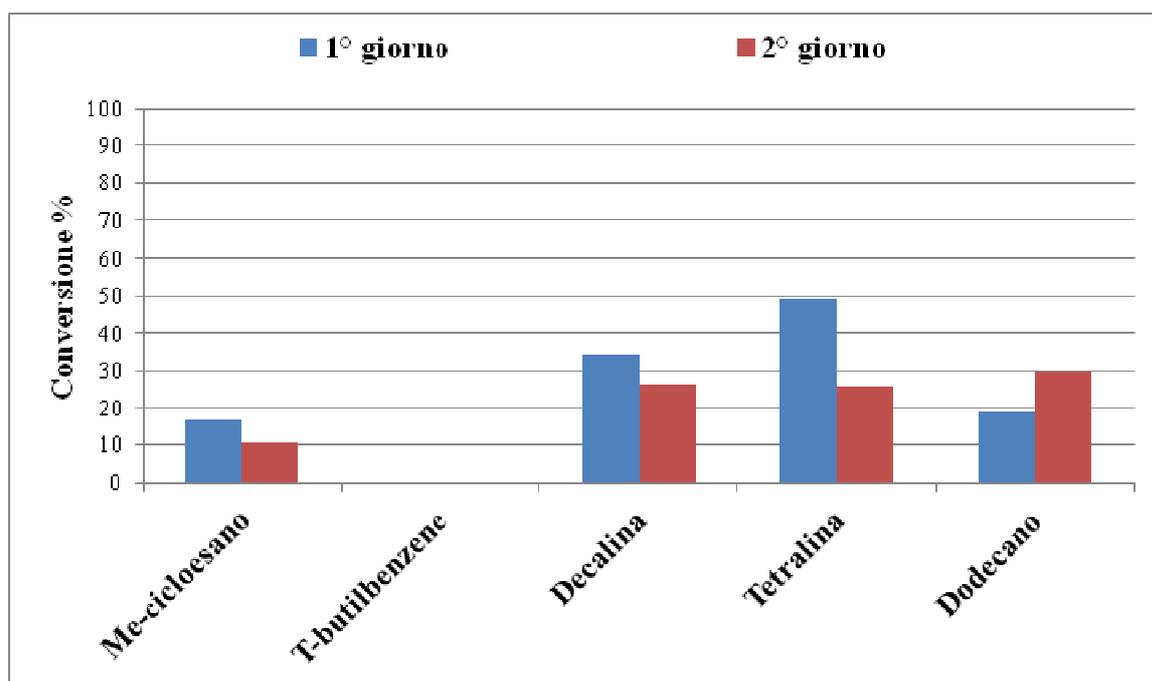


Figura 4.43 Andamento della conversione dei reagenti durante la reattività del catalizzatore 5%CoP/SiO<sub>2</sub> (CatA) con surrogato semplice +50 ppm S

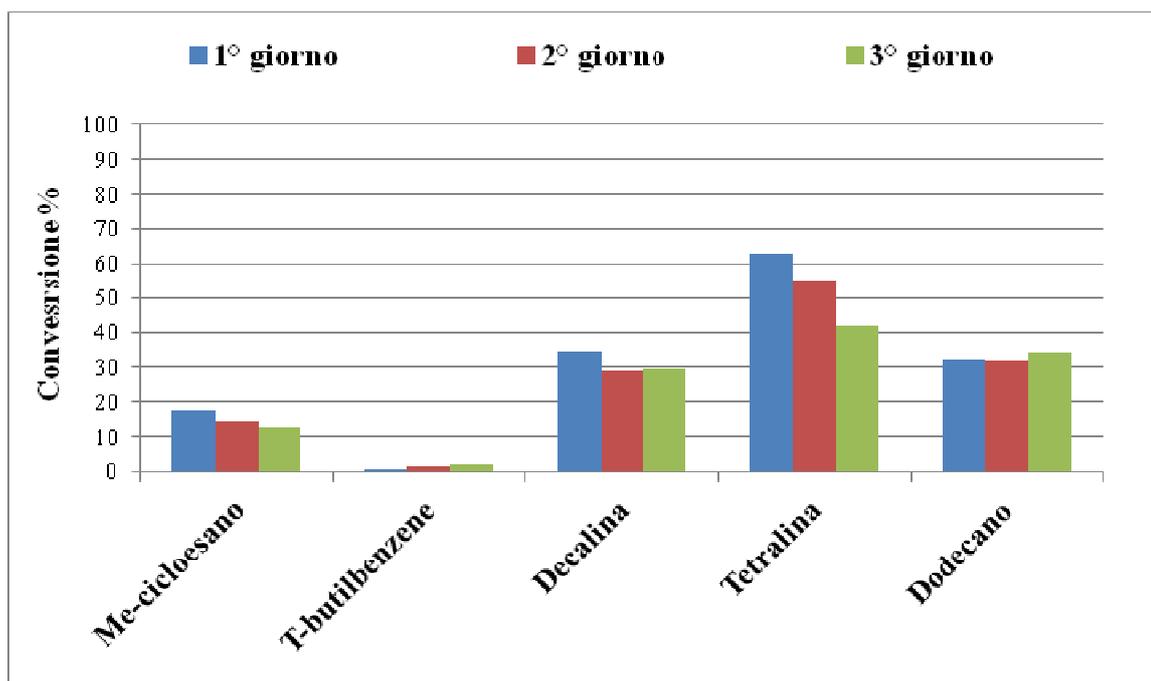


Figura 4.44 Andamento della conversione dei reagenti durante la reattività del catalizzatore 5%Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (CatB) con surrogato semplice+50 ppm S

L'aumento della produttività in idrogeno, osservato sia nelle prove con CatA che con CatB, può essere riconducibile ad un aumento della fase attiva. A seguito della procedura di riduzione sole parte del precursore viene effettivamente ridotto (come spiegato nel paragrafo 4.2.1); la restante rimane sotto forma ossidata. Durante la reazione, per effetto dell'ambiente riducente, si ha una progressiva riduzione del precursore. L'aumento della fase attiva può quindi giustificare l'aumento della produttività in idrogeno. Bisogna anche considerare la possibilità che lo zolfo, dopo essere stato rimosso dalle molecole organiche sotto forma di H<sub>2</sub>S, entri a far parte della struttura della struttura del fosforo superficiale, cambiandone l'attività [10,11].

Per valutare l'evoluzione della fase attiva a seguito della reazione, sono state effettuate diffrattometrie a raggi X sia sul catalizzatore fresco ridotto che su quello scaricato dal reattore. In figura 4.45 vengono riportati a confronto i diffrattogrammi relativi al catalizzatore CatA.

Si può osservare come, dopo 27 ore di reazione, i riflessi relativi al CoP aumentino in intensità. Anche i diffrattogrammi effettuati sul catalizzatore CatB, ridotto e scaricato, (figura 4.46) mostrano un incremento di intensità, anche se meno evidente del caso precedente

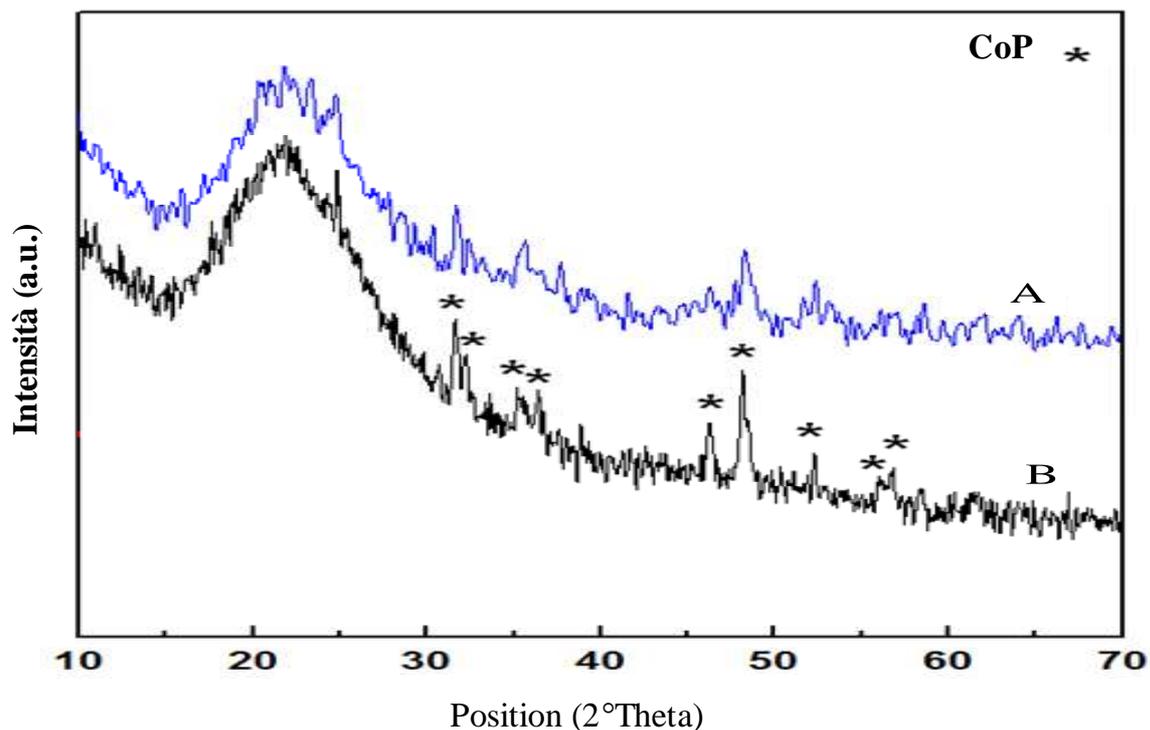


Figura 4.45 Difrattogrammi del catalizzatore 5%CoP/SiO<sub>2</sub> (CatA) fresco ridotto e scaricato dopo reazione con surrogato semplice + 50 ppm di S.  
 Legenda: Curva A = catalizzatore fresco    Curva B = catalizzatore scaricato    \* CoP

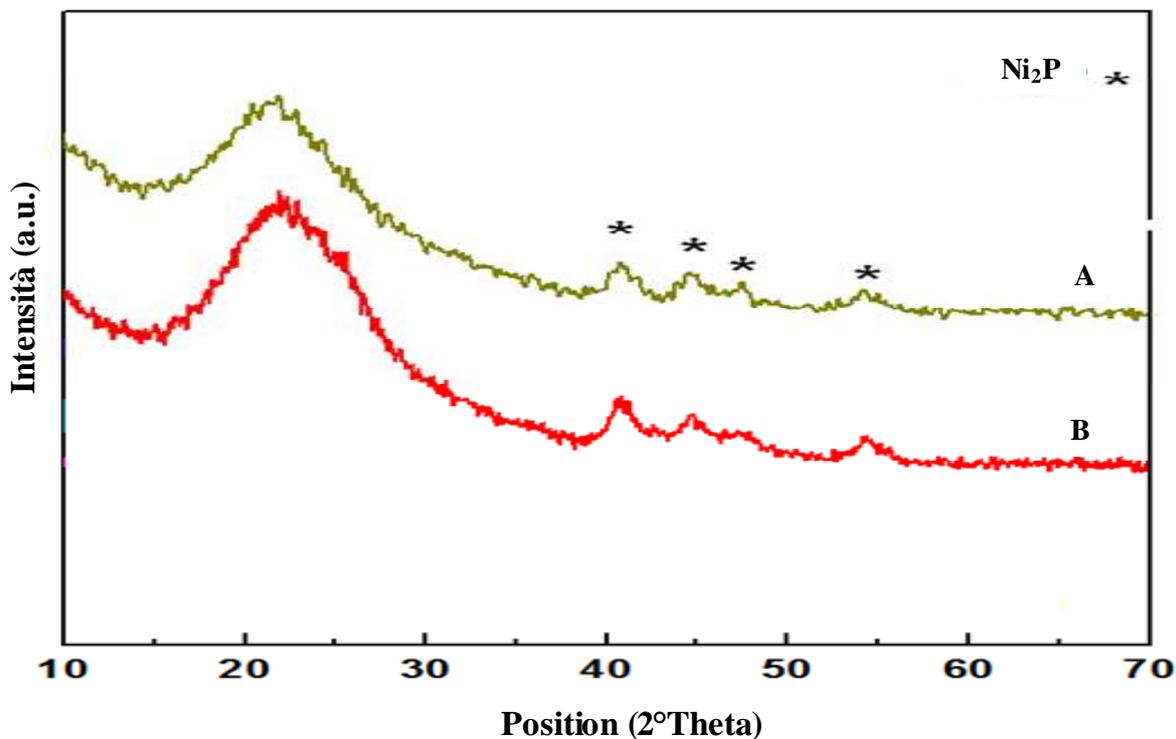


Figura 4.46 Difrattogrammi del catalizzatore 5%Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (CatB) fresco ridotto e scaricato dopo reazione con surrogato semplice + 50 ppm di S  
 Legenda: Curva A = catalizzatore fresco    Curva B = catalizzatore scaricato    \* Ni<sub>2</sub>P

Per effetto dell'ambiente riducente, come ipotizzato, si ha quindi un aumento della fase attiva che giustifica l'incremento della produttività.

Da quanto emerso dallo studio sul meccanismo di formazione del coke in relazione ai catalizzatori a base di platino e stagno supportato su allumina, l'acidità del supporto, pari a  $151 \mu\text{molNH}_3/\text{g}$  [9], potrebbe influenzare il processo favorendo reazioni indesiderate di cracking ed isomerizzazione. Al fine di valutarne l'importanza, sono stati eseguiti test volti alla comprensione del meccanismo di reazione. Come catalizzatore è stato scelto il CatB, in quanto mostra le migliori prestazioni sia in termini di produttività che di conversioni dei reagenti. Per ridurre l'acidità del supporto è stato impregnato CatB con 0,5% in peso di potassio (CatC): inoltre, al fine di svincolarsi dalle caratteristiche del supporto, la fase attiva  $\text{Ni}_2\text{P}$  è stata utilizzata come catalizzatore bulk (CatD). Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti in termini di produttività (figura 4.47).

È possibile osservare come, passando da CatB a CatC, la produttività iniziale diminuisca. Dopo le prime ore di reazione, però, i valori di produttività ottenuti con i due sistemi tendono ad equilibrarsi. Il sistema con potassio mostra una pendenza leggermente maggiore anche se la differenza potrebbe essere maggiormente apprezzabile su tempi di reazione più lunghi.

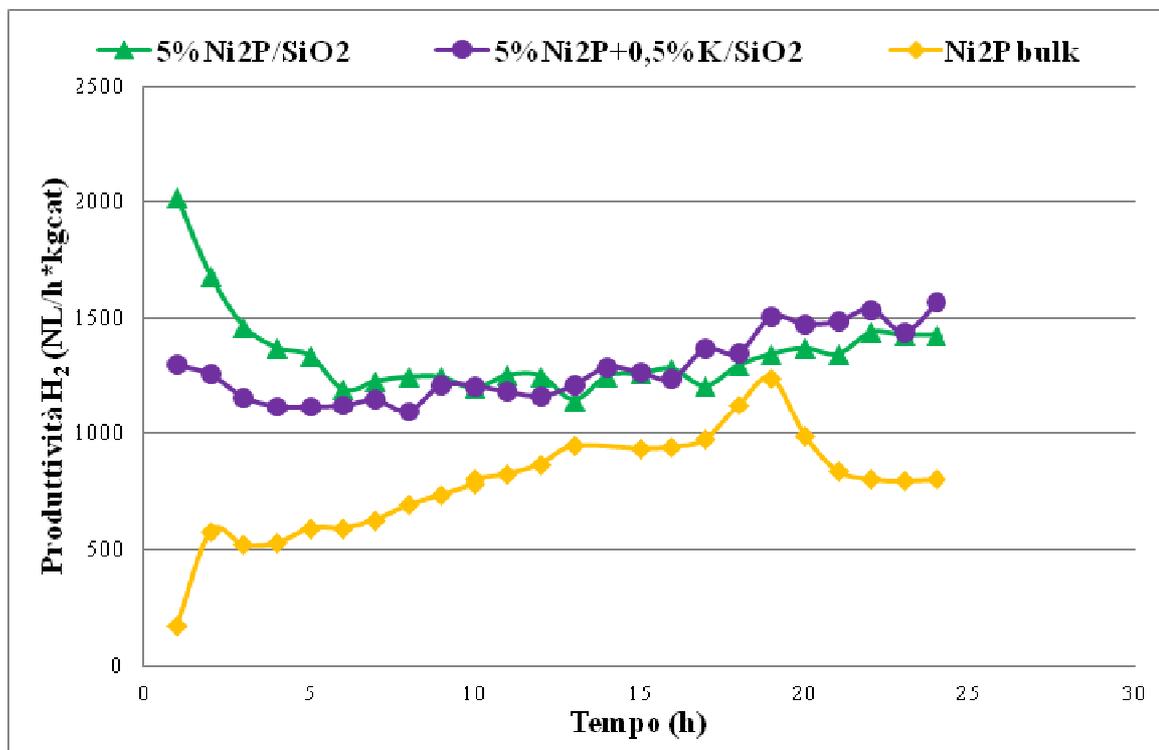


Figura 4.47 Produttività di gas totale ed in  $\text{H}_2$  ottenuta con 5%  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  (CatB), 5%  $\text{Ni}_2\text{P}-0,5\%/\text{SiO}_2$  ( CatC) e  $\text{Ni}_2\text{P}$  bulk (CatD) alimentando miscela surrogato semplice + 50ppm S

Il maggiore valore di produttività osservato ad inizio reazione nella reattività con CatB è attribuibile alla maggiore acidità del supporto. I siti acidi, catalizzando reazioni di isomerizzazioni, portano alla formazione di molecole cicliche facilmente deidrogenabili. Una volta disattivati per deposizione di coke, infatti, la produttività raggiunge valori simili a quelli ottenuti con CatC.

Osservando i risultati ottenuti con il catalizzatore bulk è possibile osservare un fenomeno interessante. Nonostante i valori di produttività non possano essere direttamente confrontati con quelli ottenuti con i catalizzatori supportati, è possibile confrontare i risultati relativi alla composizione della corrente gassosa. Di seguito vengono riportati gli andamenti delle composizione nel tempo (figura 4.48, figura 4.49, figura 4.50).

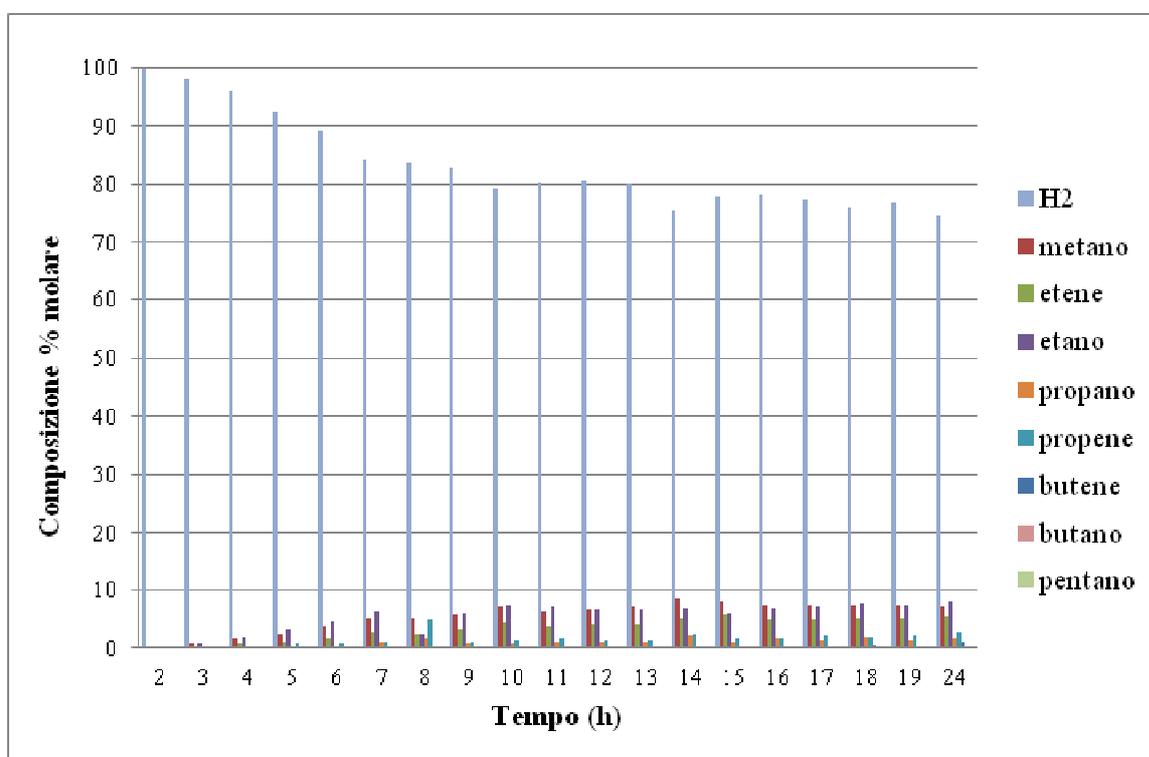


Figura 4.48 Composizione della corrente gassosa prodotta nella reazione con 5%Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (CatB) con surrogato semplice + 50ppm S nelle diverse ore di reazione

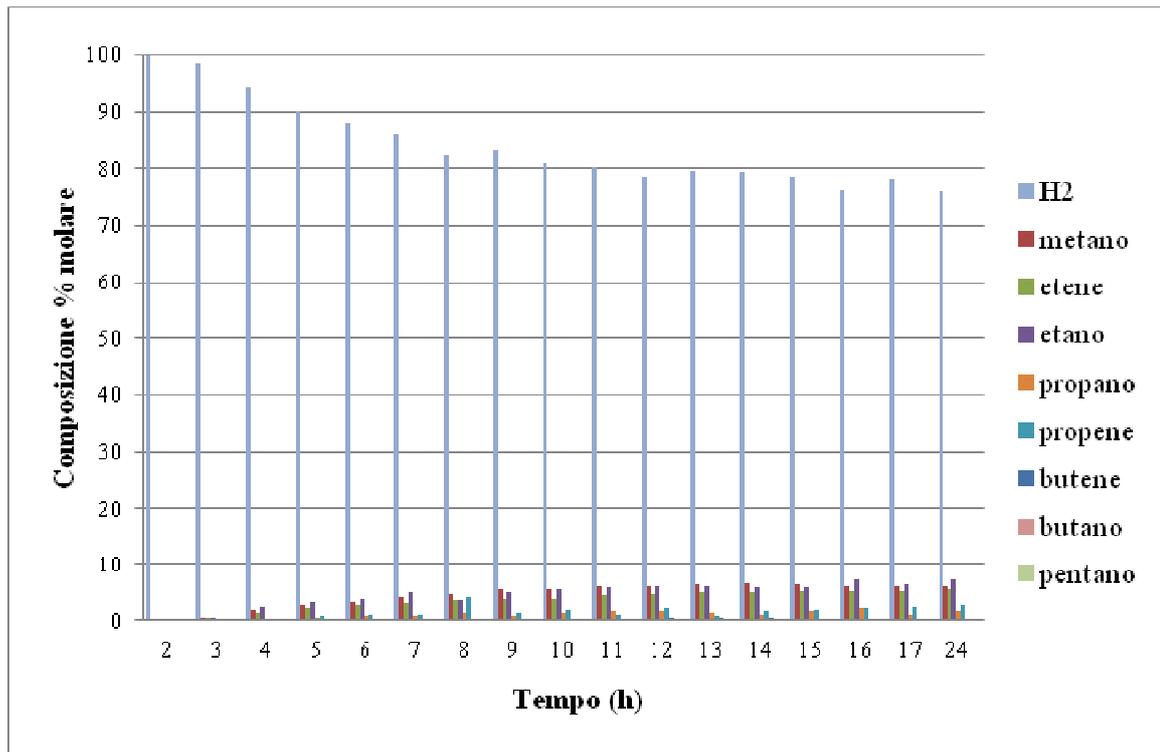


Figura 4.49 Composizione della corrente gassosa prodotta nella reazione con 5%Ni<sub>2</sub>P-0,5%K/SiO<sub>2</sub> (CatC) con surrogato semplice + 50ppm S nelle diverse ore di reazione

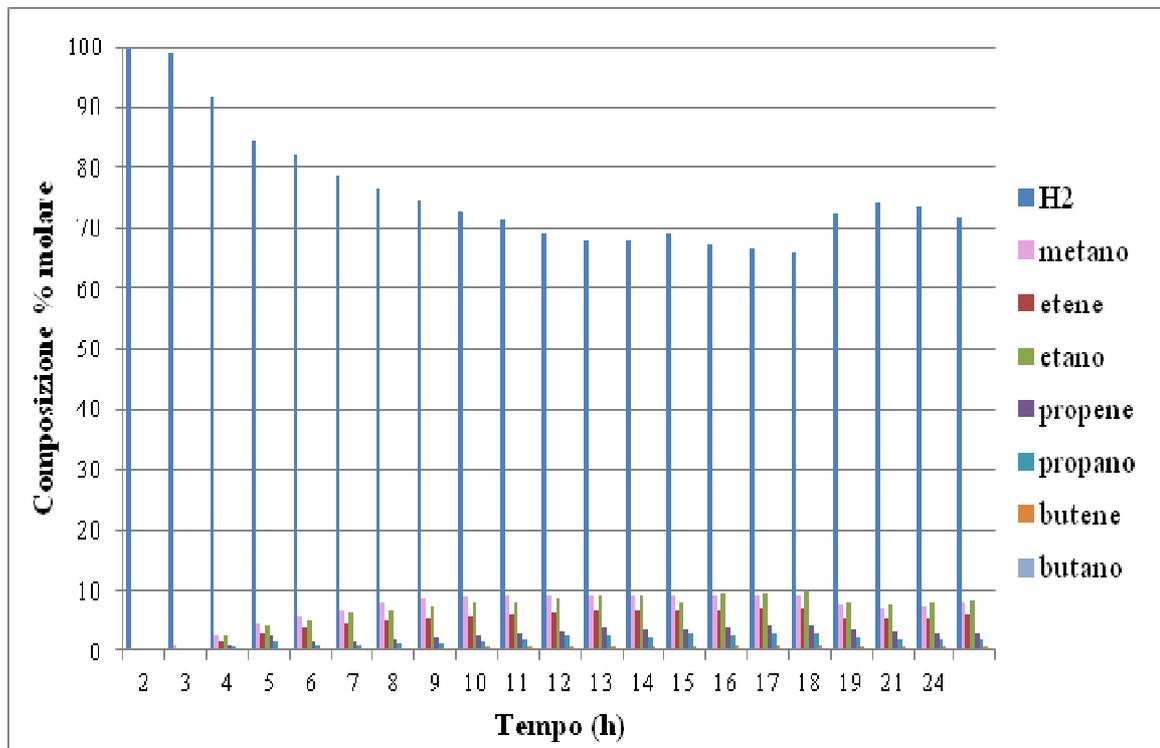


Figura 4.50 Composizione della corrente gassosa prodotta nella reazione con Ni<sub>2</sub>P bulk (CatD) con surrogato semplice + 50ppm S nelle diverse ore di reazione

È possibile notare come l'andamento della composizione nel tempo sia analogo per tutte e tre le prove. La presenza costante di olefine e paraffine leggere indica come le reazioni di cracking ed idrocracking siano catalizzate dalla fase attiva stessa. Si può inoltre osservare come la composizione nel tempo tenda a stabilizzarsi.

Analizzando i prodotti deidrogenati si ha una ulteriore conferma del meccanismo ipotizzato. In figura 4.51 è infatti possibile osservare la presenza di picchi a bassi valori di tempo di ritenzione, corrispondenti a molecole con ridotto peso molecolare.

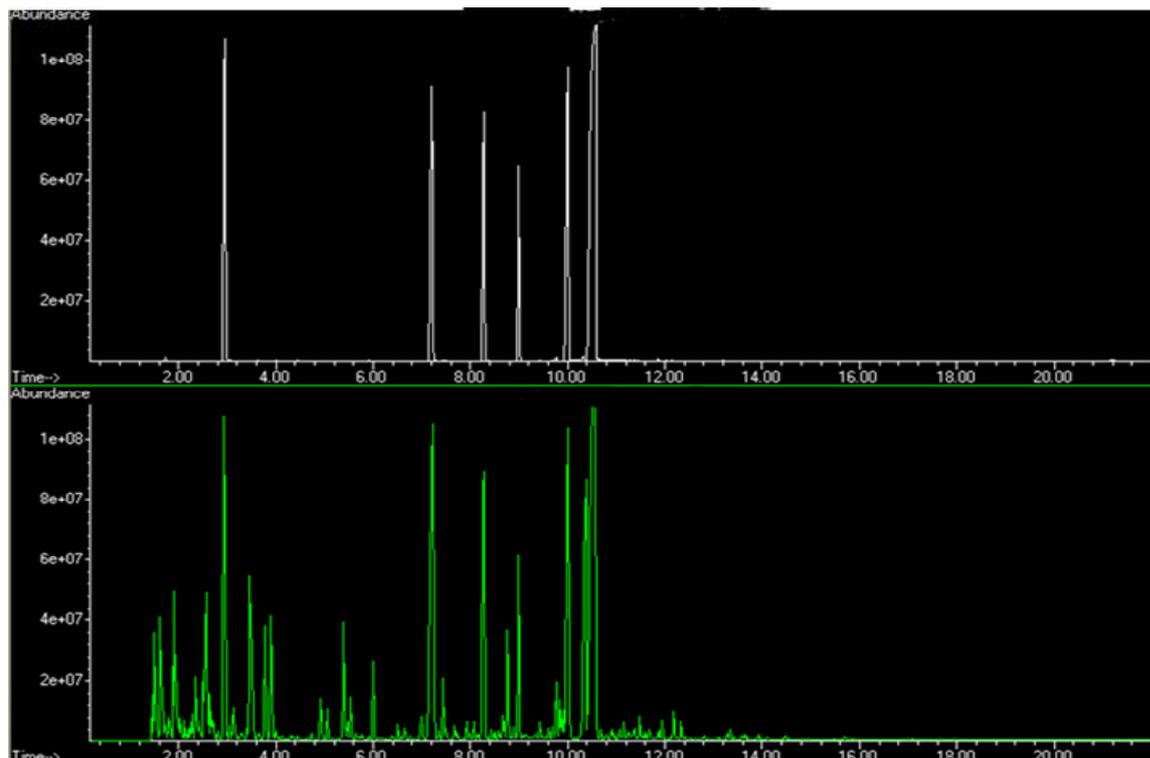


Figura 4.51 Cromatogrammi relativi al surrogato semplice ed ai prodotti deidrogenati ottenuti alimentando surrogato semplice +50 ppm S con Ni<sub>2</sub>P bulk (CatD)

### 4.2.3 Reazione con combustibile reale (Jet A1 Fuel)

I test effettuati con la miscela surrogato hanno mostrato risultati interessanti. Il catalizzatore mostra una elevata attività e permette di ottenere valori di produttività elevati. Cosa di ancor maggiore interesse sembra essere il tempo di vita del catalizzatore; il sistema risulta essere quindi stabile sia alla disattivazione da zolfo che a quella da coke.

Per indagare ulteriormente le capacità di questi sistemi, sono stati provati alimentando al reattore Jet A1 fuel. Essendo costituito da un numero rilevante di molecole determina, nei catalizzatori abitualmente impiegati nelle reazioni di deidrogenazione, una rapida

disattivazione. Inoltre lo zolfo è presente in diverse molecole, con diversa reattività nei confronti del catalizzatore stesso.

Si è scelto il CatC in quanto sembra mostrare una maggiore stabilità. I valori di produttività ottenuti vengono di seguito riportati (figura 4.52).

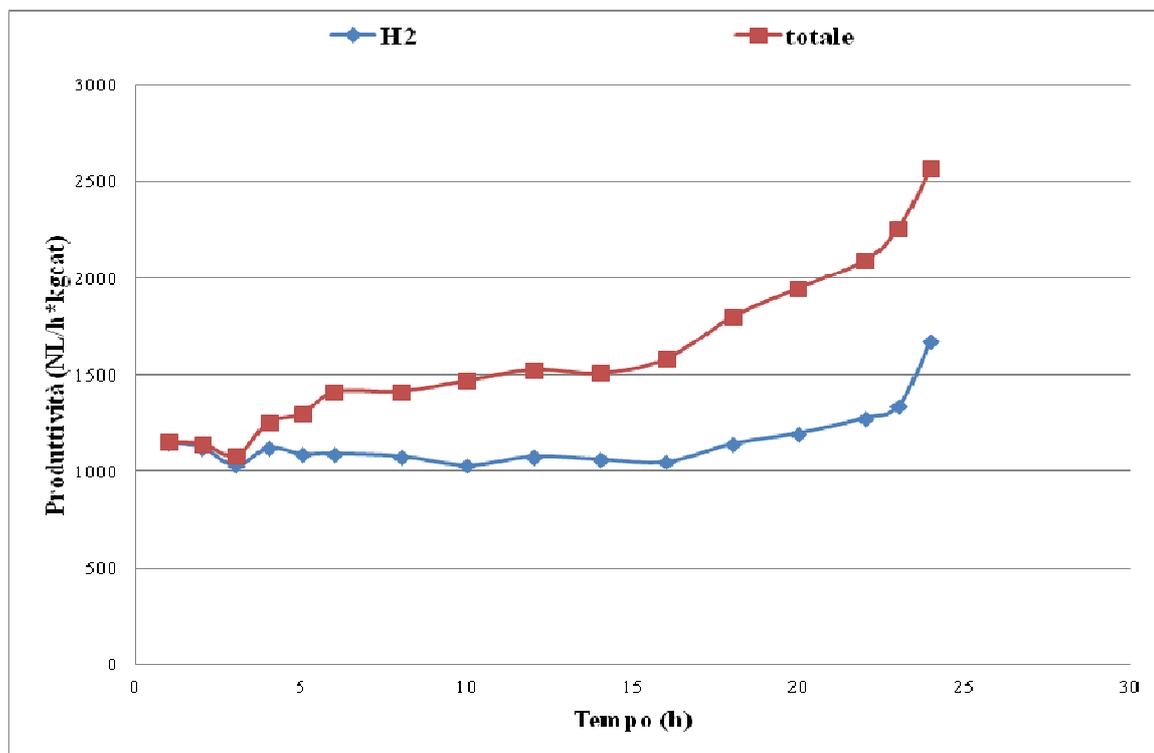


Figura 4.52 Produttività di gas totale ed in H<sub>2</sub> ottenuta con 5%Ni<sub>2</sub>P-0,5%K/SiO<sub>2</sub> (CatC) alimentando Jet fuel

È possibile notare come, nonostante le condizioni severe di reazione date dal tipo di alimentazione, non si osservano differenze rilevanti in termini di produttività di idrogeno. Il catalizzatore sembra non disattivarsi anzi, come nei casi visti in precedenza, aumenta la sua attività con l'avanzare della reazione.

Confrontando i risultati ottenuti con CatC alimentando surrogato e Jet Fuel, figura 4.53, è possibile notare come, escludendo l'attività iniziale, i risultati sia in termini di produttività iniziale che stabilità nel tempo sono tra loro molto simili.

Da quanto mostrato dai dati sperimentali, la reattività del CatC non risulta essere influenzata né dalla composizione della miscela di reagenti né dal contenuto di zolfo.

È possibile però osservare una maggior quantità di impurezze associate alla corrente in uscita nel caso in cui si utilizzi Jet fuel.

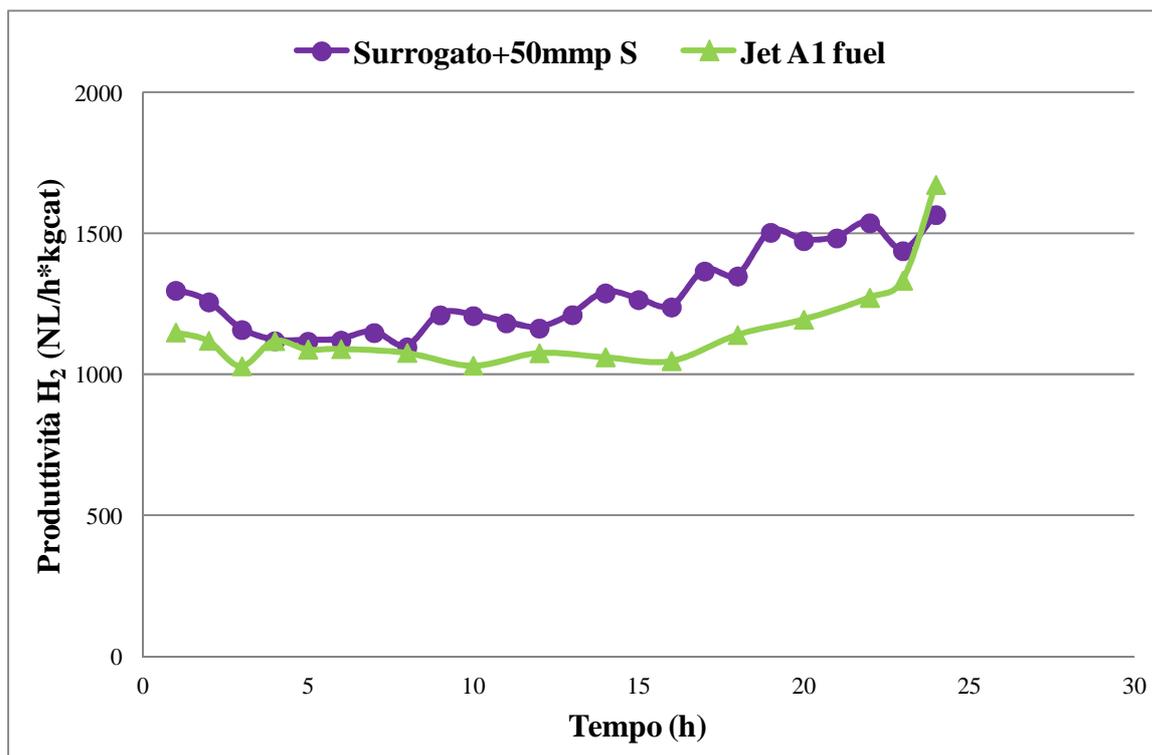


Figura 4.53 Produttività in  $H_2$  ottenuta con  $5\%Ni_2P-0,5\%K/SiO_2$  (CatC) alimentando surrogato semplice + 50ppm di zolfo e Jet fuel

Questi catalizzatori hanno mostrato di avere caratteristiche molto interessanti. Applicati alla reazione di deidrogenazione danno ottimi risultati in termini di resistenza alla disattivazione. Per capire meglio questi sistemi è necessario capire come interagiscono con le diverse classi di molecole, in modo da poter sfruttarne al meglio le potenzialità.

Dai risultati ottenuti si può notare come le prestazioni di questi sistemi siano davvero interessanti. Questi catalizzatori innovativi permettono utilizzare come alimentazione miscele con elevati tenori di zolfo. Il numero di elementi non sembra influenzare la stabilità del catalizzatore in maniera rilevante; si osserva invece una influenza sulla quantità e tipologia di impurezze prodotte insieme all'idrogeno. Il fenomeno di cracking aumenta all'aumentare della complessità dell'alimentazione ma non in maniera rilevante.

La presenza di una quantità così elevata di idrocarburi ed olefine leggere nella corrente di idrogeno prodotta determina un problema per applicazioni su aerei, in quanto è necessario un importante trattamento di purificazione del gas ottenuto. È invece possibile ipotizzarne una applicazione per l'autotrazione.

Per ridurre il fenomeno del cracking, può essere interessante cercare di modificare la composizione della fase attiva.

### 4.3 Bibliografia

- [1] G. Pavarelli, *Sviluppo di nuovi sistemi catalitici per la produzione di idrogeno “on-board” mediante deidrogenazione di idrocarburi*, Tesi di laurea magistrale, Università di Bologna, a.a. 2010-2011.
- [2] P. Praserthdam, P. Choungchaisukasam, S. Assabumrungrat, T. Mongkhonsi, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **32** (2001) 143–149.
- [3] D.T. Gokak, A.G. Basrur, D. Rajeswar, G.S. Rao, K.R. Krishnamurthy, *React. Kinet. Catal. Lett.* **59** (1996) 315–323.
- [4] A.D. Qiu, Y.N. Fan, Y.F. Ma, P.C. Wu, Y. Chen, *Chin. J. Catal.* **22** (2001) 343–347.
- [5] J. Robertson, *Prog. Solid State Chem.* **21** (1991) 199-333.
- [6] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14095-14107
- [7] J. Barbier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **34** (1987) 1-19.
- [8] S. C. Fung, C. A. Querini, *J. Catal.* **138** (1992) 240-254.
- [9] E. Gianotti, *Produzione di idrogeno “on-board” mediante deidrogenazione catalitica di kerosene*, Tesi di laurea magistrale, Università di Bologna, a.a. 2009-2010.
- [10] S.T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.-K. Lee, *Catal. Today* **143** (2009) 94–107.
- [11] K.A. Layman, M.E. Bussell, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 10930–10941.
- [11] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Appl. Catal. B* **92** (2009) 100–113.
- [12] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *J. of Catal.* **263** (2009) 4–15.
- [13] J. Robertson *Prog. Solid St. Chem.* **21** (1991) 199-333.
- [14] S. He, C. Sun, X. Yang, B. Wang, X. Dai, Z. Bai *Chem. Eng. J* **163** (2010) 389–394.

## 5 Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è approfondito lo studio di alcuni aspetti peculiari della reazione di deidrogenazione di idrocarburi volta alla produzione di idrogeno. Nonostante questa reazione sia ben nota e applicata industrialmente per la produzione di olefine alimentando singole classi di idrocarburi, tipicamente alcani leggeri, l'utilizzo di miscele complesse di idrocarburi (cheroseni) comporta la necessità di identificare i meccanismi di reazione e disattivazione del catalizzatore coinvolti nel processo.

Lo studio condotto su catalizzatori classici per deidrogenazione quali Pt-Sn su allumina è stato fondamentale per la comprensione dei meccanismi coinvolti sia nella produzione di idrogeno sia sulla disattivazione dei sistemi catalitici. In particolare alimentando molecole singole, rappresentative delle diverse classi contenute nel fuel reale, e studiandone i prodotti di reazione, è stato possibile estrapolare quanto segue: i) nel caso del metilcicloesano si osserva come la reazione porti selettivamente alla produzione di toluene, ii) nel caso del dodecano è possibile osservare la presenza di prodotti per reazioni di cracking, idrocracking e deidrociclicizzazione. In quest'ultimo caso, però, solo la reazione di deidrociclicizzazione porta alla formazione di idrogeno, limitando la quantità di idrogeno prodotto.

Se nel processo di deidrogenazione viene coinvolto il sito metallico, nel caso delle altre reazioni è l'acidità del supporto a rivestire un ruolo fondamentale. Questa necessità quindi di essere modulata al fine di ridurre l'entità delle reazioni indesiderate.

Individuato come le singole molecole interagiscono con il sistema catalitico, sono state formulate miscele a diverso numero di componenti, al fine di valutare come la complessità dell'alimentazione influenzi la reattività del sistema catalitico. Questi test sono stati parallelamente svolti sia sul catalizzatore 1%Pt-1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che sul 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in cui l'acidità del supporto è stata ridotta mediante aggiunta del promotore alcalino. Il risultato più evidente dell'effetto della modulazione dell'acidità del supporto è stato il netto aumento del tempo di vita del catalizzatore che nel caso del surrogato semplice ha superato le 120 ore; questo conferma la riduzione delle reazioni indesiderate. Questo fenomeno è, però, accompagnato da una diminuzione dell'attività iniziale. Favorendo le reazioni di isomerizzazione, l'acidità porta infatti alla formazione di molecole cicliche; queste essendo più facilmente deidrogenabili delle rispettive lineari, determinano una maggiore produttività. I siti acidi però, dando origine anche a reazioni di

cracking e polimerizzazione, determinano la formazione di una maggior quantità di coke causando una più rapida disattivazione del catalizzatore. Considerando il sistema catalitico 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si osserva una progressiva diminuzione del tempo di vita del catalizzatore all'aumentare della complessità della miscela alimentata. In particolare, nel caso del surrogato complesso, si osserva come la velocità di disattivazione sia maggiore rispetto agli altri due casi. Questo fenomeno è da attribuirsi al maggior contenuto di olefine che si ha passando da surrogato semplice (0%vol), LSK (2%vol) ed infine surrogato complesso (8%vol). Si osserva infatti una progressiva diminuzione della stabilità, che porta, nel caso del sistema catalitico non drogato con potassio, ad un inversione nel tempo di vita tra i test eseguiti con surrogato complesso ed LSK. La presenza di olefine determina una rapida disattivazione; per interazione di queste con il sito acido infatti si ha la formazione di carbocationi che portano alla formazione di coke. La caratterizzazione dei depositi carboniosi sui catalizzatori disattivati mediante analisi Raman ed O<sub>2</sub>-TPO hanno permesso di identificarne la morfologia. In particolare si è osservato come, a parità di catalizzatore, la struttura dei depositi carboniosi mostra un aumento del grado d'ordine passando da una alimentazione costituita da molecole cicliche a lineari, mentre a parità di alimentazione il coke presente sul sistema catalitico non drogato è nettamente più ordinato rispetto a quello osservato sul catalizzatore con potassio. La presenza di olefine inoltre comporta un ulteriore incremento dell'ordine strutturale su entrambi i sistemi catalitici.

Alla luce di quanto sopra riportato si possono individuare gli elementi determinanti che portano alla formazione del coke. Quindi la morfologia e la quantità dei depositi carboniosi dipende da: i) acidità del supporto (porta alla formazione di carbocationi che reagiscono fra loro e con gli aromatici), ii) numero e classi di molecole alimentate, iii) composizione della fase attiva (lo stagno modula l'attività deidrogenante del Pt riducendo la formazione di molecole altamente deidrogenate).

La comprensione dei meccanismi di reazione e disattivazione da coke ha permesso di valutare la possibilità sia di rigenerare il catalizzatore sia di rallentarne la disattivazione.

Lo studio della rigenerazione ha permesso di individuare una procedura ottimale per la rimozione del coke. Sono inoltre emersi alcuni aspetti degni di nota: i) la temperatura di rimozione dei depositi carboniosi risente notevolmente dello scale-up (all'aumentare delle quantità trattate è necessario un aumento della temperatura), ii) il susseguirsi di cicli redox (combustione coke – riattivazione catalizzatore) porta ad un'inevitabile evoluzione

## Conclusioni

della fase attiva verso la formazione di quantità sempre maggiori di leghe Pt-Sn a diversa stechiometria, che riducono notevolmente l'attività di questi sistemi.

L'utilizzo di vapor d'acqua, coalimentato alla fase organica, è risultato un metodo ottimale per incrementare notevolmente le prestazioni del catalizzatore in termini di tempo di vita. È inoltre emerso come la quantità di vapore sia un elemento chiave nel definire le prestazioni dei catalizzatori. Si è potuto osservare come per valori pari a 1000 ppm la stabilità aumenti notevolmente; incrementando il contenuto di acqua si ottiene invece un progressivo aumento della velocità di disattivazione. Analizzando sia le impurezze presenti nella corrente gassosa che i prodotti deidrogenati ottenuti è stato possibile determinare il meccanismo di reazione coinvolto. Per basse concentrazioni di acqua si ha una continua rimozione dei depositi carboniosi; la pulizia dei siti attivi permette di ridurre il fenomeno della disattivazione. Aumentando il tenore di acqua vengono incrementati i fenomeni di cracking ed idrocracking, che aumentano la velocità di formazione del coke. Questo viene confermato sia dalla presenza di idrocarburi leggeri nella corrente gassosa che dalla formazione di un maggior numero di prodotti nella fase liquida.

Dai risultati ottenuti si è quindi individuato sia il meccanismo coinvolto nelle disattivazione per formazione di coke che caratterizza le reazioni di deidrogenazione che i fattori che permettono di moderarlo. Si è quindi in grado di definire un modello applicabile ai diversi sistemi catalitici utilizzati in questa tipologia di processi.

La soluzione del problema dell'avvelenamento da zolfo è stata possibile solo abbandonando sistemi catalitici classici.

Attualmente impiegati per idrodesolforazione, sono stati presi in considerazione sistemi a base di CoP e Ni<sub>2</sub>P, nell'ambito di una collaborazione con l'università di Malàga. In particolare sono stati utilizzati, nella fase iniziale dello studio, 5%CoP/SiO<sub>2</sub> e 5%Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.

Già i test preliminari effettuati alimentando surrogato semplice addizionato con 50 ppm di zolfo (come 3-metiltofene) hanno mostrato buone rese in idrogeno e scarsa tendenza alla disattivazione, anzi l'attività aumenta nel tempo. Nella corrente gassosa ottenuta si ha però la presenza di paraffine ed olefine leggere, la cui percentuale aumenta nel tempo fino a valori del 30% in volume.

L'aumento della produttività è riconducibile ad un aumento della fase attiva. Come mostrato da analisi XRD, si ha infatti una progressiva riduzione del precursore. L'aumento del cracking è anch'esso riconducibile ad un incremento della fase ridotta.

Questa tipologia di catalizzatore agisce, nelle applicazioni di idrodesolforazione, rompendo i legami C-S: è possibile ipotizzare che catalizzi anche le reazioni di cracking ed idrocracking dei legami C-C.

Alla luce di quanto emerso sul ruolo dell'acidità del supporto nelle reazioni di cracking, sono state eseguite prove per verificare il ruolo della fase attiva. Partendo dal catalizzatore 5%Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, in quanto caratterizzato da una maggiore attività, è stato preparato sia 5%Ni<sub>2</sub>P+0,5%K/SiO<sub>2</sub> che Ni<sub>2</sub>P bulk. Per i catalizzatori supportati, passando dal sistema non dopato a quello dopato si osserva una diminuzione dell'attività iniziale; con il passare del tempo però i risultati ottenuti nelle due prove non mostrano significative differenze in termini di produttività. Se si osservano le composizioni delle correnti gassose ottenute nelle tre prove si può notare come queste non mostrino significative differenze, a dimostrazione di come il fenomeno del cracking sia riconducibile alla fase attiva. Questo è confermato anche dall'analisi dei prodotti deidrogenati; si osserva infatti uno spostamento del peso molecolare dei prodotti verso valori inferiori. Successivi test eseguiti utilizzando come alimentazione il cherosene avio Jet A1fuel hanno mostrato come questa non influenzi né la produttività né la composizione della corrente gassosa.

Questi sistemi catalitici risultano quindi essere molto promettenti per la produzione di idrogeno. Necessitando di importanti trattamenti di purificazione del gas prodotto, possono trovare applicazioni per la produzione di idrogeno in situ. Modulando le caratteristiche del catalizzatore è possibile cercare di ridurre il fenomeno del cracking.

In conclusione, in questo lavoro di tesi è stato possibile individuare gli aspetti chiave relativi ai meccanismi di disattivazione dei sistemi catalitici tradizionalmente impiegati nella deidrogenazione. In particolare ha permesso di individuare interessanti possibilità per ridurre, attraverso la rigenerazione e la riduzione del fenomeno di disattivazione, l'impatto del costo del catalizzatore sul processo.

Inoltre sono stati individuati sistemi alternativi per la produzione di idrogeno molto interessanti, mettendo in luce gli aspetti che necessitano di essere ancora approfonditi per ottimizzarne l'applicazione.