
SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Proprietà morfologiche e strutturali di catalizzatori a base di Pt e Pd per la produzione di H₂

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Vittorio Alpi

RELATORE

Dott.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORI

Dott. Carlo Lucarelli

Dott.ssa Diletta Di Domenico

Chiar.mo Prof. Angelo Vaccari

Sessione II

Anno Accademico 2012-2013

Parole chiave

Idrogeno

Deidrogenazione

Pd/Pt

Disattivazione da zolfo

Sommario

1. Scopo del lavoro	1
2. Introduzione	2
2.1 Produzione di idrogeno	3
2.2 Celle a combustibile.....	4
2.3 Stoccaggio dell'idrogeno	6
2.3.1 Immagazzinamento fisico	7
2.3.2 Immagazzinamento chimico	8
2.4 Deidrogenazione	9
2.4.1 Aspetti termodinamici e cinetici	9
2.4.2 Catalizzatori e processi industriali per la deidrogenazione	10
2.5 Deidrogenazione di idrocarburi ciclici per la produzione di idrogeno.....	13
2.5.1 Catalizzatori per la deidrogenazione di idrocarburi ciclici.....	13
2.6 Avvelenamento da zolfo	14
2.6.1 Catalizzatori Pd/Pt.....	16
2.6.1.1 Metodo di sintesi	17
2.6.1.2 Dimensione e composizione superficiale delle particelle di fase attiva	17
2.6.1.3 Rapporto Pd/Pt e presenza di additivi	19
2.6.1.4 Supporto	20
2.7 Bibliografia	22
3. Parte Sperimentale	28
3.1 Descrizione dell'impianto	28
3.2 Prove catalitiche	32
3.3 Preparazione catalizzatori	33
3.4 Tecniche di caratterizzazione	34
3.5 Elaborazione dei dati sperimentali	36
4. Risultati e discussione	39
4.1 Attività catalitica.....	40
4.2 Caratterizzazione catalizzatori freschi.....	53
4.3 Bibliografia.....	80
5. Conclusioni	83

1. Scopo del lavoro

Questo lavoro di tesi si inserisce nell'ambito del progetto europeo "Green Air" (7FP – Transport), finalizzato alla produzione di idrogeno on-board per deidrogenazione catalitica di cherosene avio, da alimentare ad un sistema di celle a combustibile per la produzione di energia elettrica necessaria al funzionamento della strumentazione e dei sistemi di comando degli aeroplani.

La forte endotermicità della reazione ed il particolare contesto in cui è inserita vincolano le prestazioni catalitiche entro limiti ben precisi.

È dunque la formulazione del catalizzatore che sarà discriminante sull'applicabilità o meno dell'intero processo; infatti le difficoltà tecniche che si incontrano nell'inserire un impianto catalitico su un aeromobile portano ad un crollo dell'efficienza globale del processo che deve essere riguadagnata dalle prestazioni del catalizzatore. Per questo motivo un possibile candidato per il sistema in questione dovrà essere capace di unire al basso costo ed alla semplicità di rigenerazione anche la capacità di funzionare con alimentazioni ricche in zolfo, eliminando così un notevole spreco di energia per pretrattare il combustibile.

Lo studio approfondito della reazione ha portato ad individuare materiali costituiti da Pt/Pd supportati su allumina come possibile famiglia di catalizzatori tioreisitenti applicabili per questo tipo di processo.

Questo lavoro di ricerca ha quindi l'obiettivo di comprendere e correlare le proprietà chimico-fisiche e morfologiche di catalizzatori a base di Pd/Pt supportati su allumina impiegati nella produzione di idrogeno mediante deidrogenazione di miscele complesse di idrocarburi contenenti elevati tenori di zolfo.

2. Introduzione

L'esaurimento delle fonti fossili ed il costante aumento della richiesta energetica mondiale rendono necessario l'individuazione di fonti di produzione di energia alternative. Inoltre, per giungere ad una produzione energetica che possa essere definita sostenibile sono da risolvere due grandi problemi: l'impatto delle attività umane sull'ambiente (innalzamento climatico globale, emissioni di inquinanti quali NO_x, SO_x, etc.) e lo sfruttamento di risorse non rinnovabili.

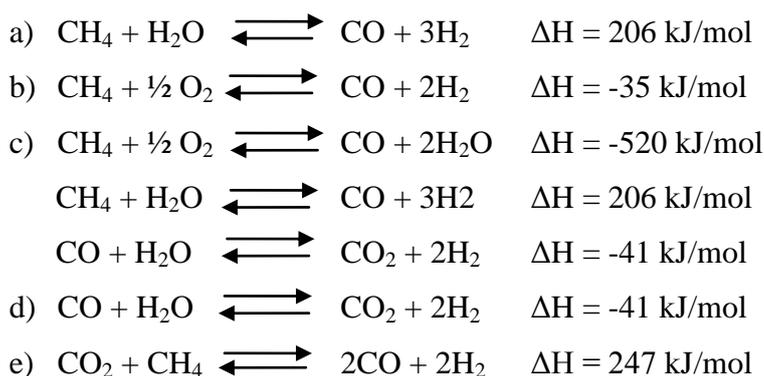
Sicuramente l'idrogeno potrebbe essere in grado di soddisfare entrambe le condizioni di sostenibilità sopra citate, ma a differenza dei combustibili fossili, non è una fonte energetica primaria; infatti, deve essere prodotto partendo da fonti alternative attraverso efficienti tecnologie, per tale motivo viene definito vettore energetico. La ragione, per cui potrebbe costituire una via per limitare in maniera significativa l'utilizzo di idrocarburi, risiede nel fatto che sarebbe possibile generarlo da biomasse e da tutte quelle sorgenti energetiche che sono presenti sul pianeta da cui è possibile ricavare elettricità come l'energia solare [1-3], eolica [1-4], idroelettrica [1,2] e geotermica [2]. In questo modo l'immissione di CO₂ in atmosfera risulterebbe ridotta.

I substrati da cui è possibile estrarre idrogeno sono acqua e materiale organico. Proprio grazie all'estesa diffusione di questo elemento, in futuro si potrebbe creare una rete produttiva delocalizzata, cioè si potrebbe passare dal sistema energetico attuale, che prevede la produzione da parte di grossi impianti di ingenti quantitativi energetici che sono distribuiti nelle aree di fabbisogno, ad un sistema in cui vi siano tante stazioni produttive ma con capacità produttive più ridotte dislocate su tutto il territorio. Inoltre, l'idrogeno ben si presta ad un impiego sia in motori a combustione interna che in celle a combustibile. Pertanto, sarebbe estremamente appetibile poiché potrebbe essere un carburante applicabile al settore dei trasporti.

Tuttavia, vi sono criticità che dovranno essere risolte per mettere in atto un'economia basata sull'idrogeno. Al momento, l'idrogeno prodotto su scala industriale è ottenuto da combustibili fossili perché i processi alternativi che utilizzano rinnovabili hanno rendimenti troppo bassi per essere economicamente competitivi con la produzione convenzionale. L'altro problema consiste nello stoccaggio: detiene valori di densità energetica ponderale superiori ai combustibili tradizionali ma il confinamento di elevati quantitativi di idrogeno in spazi ridotti risulta particolarmente difficoltoso a causa dell'alto volume specifico del gas [5,6].

2.1 Produzione di idrogeno

I principali processi industriali per la produzione di idrogeno sono lo steam reforming (a) [7-10], l'ossidazione parziale (b) [10-13], il reforming auto termico (c) [9,10,14,15]. Tutti e tre i processi partono da materie prime non rinnovabili, in particolare da gas naturale. Le reazioni coinvolte nei tre processi sono elencate sotto e tutte producono miscele gassose costituite per la maggior parte da H₂ e CO.



Nello steam reforming il vapor d'acqua ossida l'idrocarburo a CO attraverso una reazione fortemente endotermica. Nel caso dell'ossidazione parziale, che può essere sia catalizzata che non, il metano viene fatto reagire con un difetto di ossigeno generando calore. Infine nel reforming auto termico il vapore viene aggiunto ad una miscela di metano ed ossigeno, nel complesso è un processo che risulta termicamente neutro in quanto la contemporanea presenza di ossigeno e vapore innescano fenomeni reattivi che energeticamente si compensano.

Il 50% della richiesta di idrogeno immesso sul mercato deriva dallo steam reforming del metano; il motivo risiede nel fatto che questa tecnologia consente di ottenere miscele con un contenuto più alto di idrogeno confrontato con le altre metodologie, ed ottenere un rapporto molare H₂/CO equivalente circa a 3. Mentre, nel caso degli altri due processi, per ogni due moli prodotte di idrogeno se ne genera una di CO. Proprio in virtù delle diverse composizioni, il syngas, ottenuto con l'ossidazione parziale e il reforming auto termico, è più indicato per scopi sintetici, in particolare per la reazione di Fischer-Tropsch.

Generalmente associata a processi come lo steam reforming si ha la reazione di water gas shift (d) in cui l'acqua ossida monossido di carbonio ad anidride carbonica rilasciando H₂.

Altre soluzioni potrebbero essere la gassificazione del carbone [16,17] e il dry reforming (e) [12,13,18]. La prima genera gas di sintesi in maniera analoga al reforming auto termico: il carbone viene trattato con vapor d'acqua e ossigeno. L'altra fa reagire anidride carbonica e metano per ottenere CO e H₂. La presenza di CO₂ nei reagenti è molto interessante perché potrebbe essere una via per diminuirne l'immissione in atmosfera.

I processi che dovranno essere impiegati in futuro si devono basare su fonti rinnovabili. Una di queste è la biomassa ed essendo chimicamente simile al petrolio, può essere impiegata per la sintesi di idrogeno attraverso le tecnologie tradizionali sopraelencate. Oltre a questi metodi già maturi, si stanno studiando anche processi alternativi come la fotolisi diretta [5,19,20], la fermentazione "dark" [5,19,20] e la foto fermentazione [5,19,20]. Lo sfruttamento di biomassa avrebbe anche il pregio di valorizzare rifiuti come quelli animali e urbani, residui di cereali e di vegetali e scarti di lavorazione dall'agricoltura [21].

Una via alternativa per la produzione di H₂ è l'elettrolisi: l'acqua si decompone in ossigeno e idrogeno gassosi grazie a corrente elettrica. Tuttavia al momento la via che sfrutta gas naturale è quella usata per la produzione su larga scala perché solo una piccola parte di elettricità risulta effettivamente convertita in O₂ e H₂.

In definitiva, ciò che impedisce l'attuazione di un'economia basata sull'idrogeno è la minore competitività dei processi alternativi le cui potenzialità dovranno essere valutate a pieno dalla ricerca scientifica per poter permettere una loro eventuale applicazione a livello industriale.

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, che sono dispositivi che convertono energia chimica in elettrica, utilizzando un combustibile ed un comburente, comunemente si utilizzano H₂ e aria. Questi sistemi elettrochimici sono in grado di sfruttare il contenuto energetico dell'idrogeno in maniera migliore rispetto ai motori classici, infatti, detengono valori di efficienza maggiori perché non necessitano di un ciclo termico. Inoltre, con le celle a combustibile si evita la formazione di NO_x che invece sono presenti nei gas esausti dei motori convenzionali. Il funzionamento generale delle fuel cell è schematizzato in figura 2.1. Le reazioni che avvengono agli elettrodi sono le seguenti:

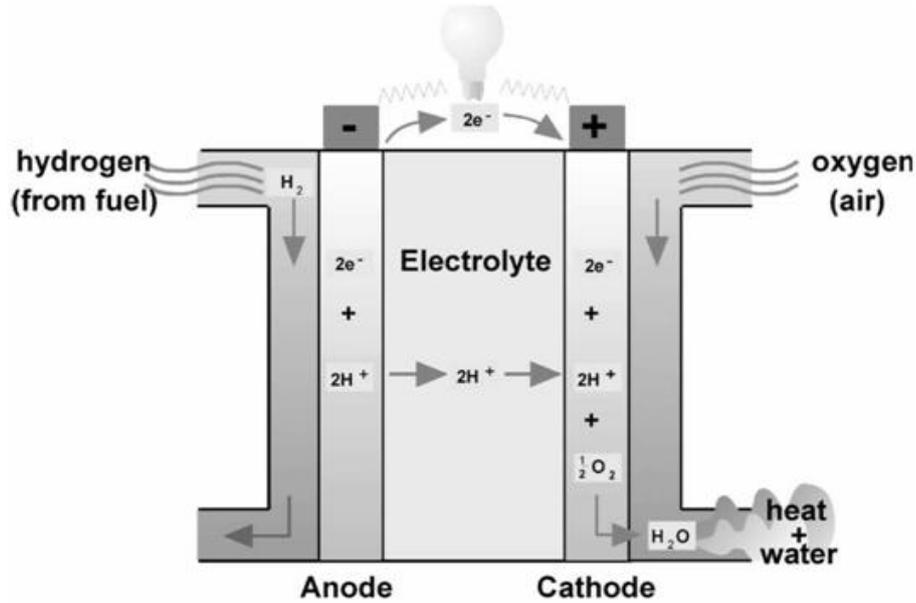
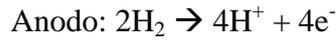


Figura 2.1 Schema funzionamento di una cella a combustibile [22]

Il flusso elettronico nel circuito esterno è reso possibile da un movimento ordinato di ioni attraverso un elettrolita. Questi sistemi sono classificati proprio sui differenti elettroliti utilizzabili. La tabella sottostante mostra le classi di celle a combustibile disponibili con le rispettive caratteristiche che ne determinano il campo di applicazione [23,24].

	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 Classi di celle a combustibile con relative condizioni di lavoro e campo di applicazione [27]

Non esiste una cella a combustibile universale che possa essere applicata a qualsiasi tipo di fabbisogno energetico, ma ogni famiglia di celle a combustibile sarà adeguata per un determinato scopo. Per esempio, per applicazione nei trasporti la soluzione migliore è rappresentata dalle PEMFC per via delle ridotte dimensioni, della discreta durata di vita, dei tempi rapidi di avviamento e della buona potenza generata [25,26]. Mentre in applicazioni di tipo stazionario, dove non sussistono problemi di spazio, peso e di temperature di esercizio e dove i parametri da soddisfare sono la durata e la potenza, si impiegano le PAFC, MCFC e SOFC. Restrizioni all'uso di determinati generi di celle derivano anche dal tipo di alimentazione a disposizione e quindi dal processo di produzione di idrogeno. Prendendo in considerazione nuovamente le PEMFC, queste non possono essere direttamente accoppiate, per esempio, ad un processo di gassificazione di biomassa perché il CO, presente anche se in basse concentrazioni, le renderebbe inutilizzabili. Pertanto, è necessario un sistema di purificazione che però aumenta la complessità del sistema e ne riduce l'efficienza. Invece, per correnti di alimentazione contenenti monossido di carbonio ben si prestano le SOFC per le quali il CO è addirittura un combustibile.

In tabella 2.2 sono elencati i principali composti che possono causare avvelenamento delle celle [5].

Fuel cell type (operating tempt.)	PEMFC ^a (80°C)	AFC ^b (200°C)	PAFC ^c (220°C)	MCFC ^d (600–700°C)	SOFC ^e (800–1100°C)
<i>Component in fuel gas</i>					
H ₂	Fuel	Fuel	Fuel	Fuel	Fuel
CH ₄	Diluent	Diluent	Diluent	Diluent	Diluent
CO	Poison if > 10 ppm	Poison	Poison if > 0.5%	Fuel	Fuel
CO ₂	Diluent	Poison	Diluent	Diluent ^f	Diluent
S (H ₂ S and COS)	Poison if > 10 ppm		Poison	Poison > 50 ppm	Poison > 1 ppm

Tabella 2.2 Vincoli per le celle a combustibile

2.3 Stoccaggio dell'idrogeno

Se l'idrogeno sarà il combustibile del futuro si dovrà far fronte a diverse situazioni che necessitano di un suo stoccaggio. I metodi attualmente studiati dovranno permettere sia uno stoccaggio per sistemi stazionari che per quelli di trasporto a bordo di veicoli. Analogamente a quanto detto per le celle a combustibile, ad ogni tipologia di stoccaggio corrisponderà l'adeguata applicazione. Per lo stoccaggio di tipo stazionario gli impianti possono essere relativamente ingombranti ed il loro peso non è un fattore importante

come, invece, lo è il tempo di vita. Per quanto riguarda sistemi di stoccaggio a bordo, il carburante deve essere contenuto in serbatoi che garantiscano sicurezza, praticità, peso e volumi ridotti, e non per ultimo, deve essere in quantità sufficiente a garantire i requisiti di autonomia al veicolo [28]. I metodi di immagazzinamento possono essere divisi in due categorie: lo stoccaggio fisico e chimico. Fondamentalmente si distinguono per le diverse energie di legame tra l'idrogeno e il substrato ospite.

2.3.1 Immagazzinamento fisico

Le modalità di accumulo di idrogeno per lo stoccaggio fisico sono:

➤ **Gas compresso ad alta pressione [1,29]**

➤ **Idrogeno liquido [1,28]**

Le tecniche più sviluppate e di cui è più semplice valutare le potenzialità sono l'idrogeno compresso e l'idrogeno liquido, per via della relativa semplicità delle tecnologie (serbatoi e bombole) di cui necessitano. Entrambe le tecniche sono compatibili con lo stoccaggio stazionario perché l'ingombro e il peso non sono un problema. Più difficile è una loro applicazione nel settore dei trasporti. Nel caso del gas compresso, infatti, per ottenere un'autonomia di 500 km è necessario che l'idrogeno nel serbatoio sia ad una pressione compresa tra le 350 e 700 atmosfere. Pur avendo il pregio di poter essere rabboccato efficientemente in breve tempo, il problema in termini di sicurezza, riguardante le alte pressioni di esercizio, è inevitabile. I vantaggi dell'idrogeno liquido confrontato con quello ad alta pressione sono la maggiore densità energetica e la possibilità di confinarlo a pressione atmosferica. D'altra parte però vi è un grosso dispendio energetico nel liquefarlo poiché la temperatura di condensazione è di $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$: circa il 40% del contenuto energetico di idrogeno liquido è richiesto per la liquefazione. In più, mantenere l'idrogeno allo stato condensato impone sia una perdita energetica per via del circuito di raffreddamento sia una perdita per evaporazione. Questo metodo è sicuramente più promettente per il campo dello stoccaggio stazionario in quanto un aumento di dimensioni del serbatoio diminuirebbe notevolmente il rapporto di idrogeno evaporato rispetto quello immagazzinato in virtù di un minor rapporto superficie/volume.

➤ **Crioadsorbimento [30-32]**

Il crioadsorbimento è un fisiadsorbimento di idrogeno sulla superficie di un materiale dall'elevata area superficiale. Le temperature coinvolte sono basse (-200°C) poiché è impossibile adsorbire elevate quantità di idrogeno a temperatura ambiente. I composti maggiormente studiati sono zeoliti, carboni attivi, nanotubi e polimeri microporosi. Pertanto, non sono molto attraenti da un punto di vista pratico anche in funzione della bassa quantità di idrogeno che sono in grado di immagazzinare.

2.3.2 Immagazzinamento chimico

Le classi principali di stoccaggio chimico sono:

➤ **Idruri metallici [33,34]**

Metalli e leghe metalliche possono incorporare idrogeno formando idruri. La quantità di idrogeno che può essere immagazzinata dipende dalle specie chimiche in gioco, ma in ogni caso lo stoccaggio è limitato ad un 2% in peso a causa dell'alto peso molecolare dei metalli di transizione. I vantaggi degli idruri metallici sono i ridotti volumi richiesti dal sistema, però non sono ancora applicabili nello stoccaggio a bordo per via del peso e delle temperature alte di esercizio che servono per rilasciare l'idrogeno nel momento della richiesta.

➤ **Addotti ammino-boranici, ammidi ed immidi [28,35]**

Gli addotti ammino-boranici, le ammidi e le immidi sono in grado di immagazzinare alte quantità di idrogeno (dal 10% al 20% in peso). Purtroppo anche per questi sistemi il rilascio è problematico in relazione di nuovo alle temperature alte ed alla presenza di ammoniaca nella corrente di idrogeno che ne preclude l'alimentazione a celle a combustibile.

➤ **Metal Organic Frameworks [36]**

I Metal Organic Frameworks (MOFs) sono solidi cristallini organici che consistono in una struttura di atomi di carbonio in tre dimensioni che inglobano in maniera ordinata cluster di ioni metallici. I MOFs mostrano elevate aree superficiali sulle quali può essere

adsorbito l'idrogeno. I cluster metallici hanno la funzione di catalizzare l'assorbimento ed il desorbimento del gas che viene immagazzinato all'interno della struttura nano porosa. I limiti principali dei MOFs, che non consente loro di trovare ancora applicazione, è che la reversibilità dello stoccaggio è insufficiente in condizioni operative blande e la stabilità della microstruttura è troppo bassa.

2.4 Deidrogenazione

La deidrogenazione è una reazione chimica che permette di produrre idrogeno molecolare partendo da molecole organiche sature che a fine reazione avranno tanti doppi legami C=C quante sono le molecole di H₂ generate. Attualmente, i processi industriali di deidrogenazione hanno come obiettivo la produzione della molecola deidrogenata ma nulla vieta di pensare di reimpostare processi con lo scopo di produrre idrogeno. Sulla base del substrato organico prodotto si possono individuare tre classi di processi deidrogenativi:

- Deidrogenazione di paraffine leggere (2-5 atomi di carbonio), per la produzione di olefine [37,38];
- Deidrogenazione ed aromatizzazione di paraffine lineari pesanti, (10-15 atomi di carbonio), per la produzione di alchil-benzeni lineari [39,40];
- Deidrogenazione di etilbenzene per la produzione di stirene [41,42]

2.4.1 Aspetti termodinamici e cinetici

Una problematica della deidrogenazione è la forte endotermicità. L'energia richiesta per produrre una mole di idrogeno è quasi indipendente dal substrato organico paraffinico: rimpiazzare due legami C-H con uno C=C e formare H₂ "costa" mediamente 125 kJ/mol. Basti pensare che per convertire il 25% di propano in un reattore adiabatico vi sarebbe un abbassamento di temperatura di 200°C. [38,39] Questo si traduce in elevati costi per conferire calore all'ambiente di reazione. Le tecniche utilizzate in industria alternative all'apporto esterno di calore sono la coalimentazione di ossigeno e la combustione o gassificazione di coke che si deposita sul catalizzatore. Nel metodo che ha tra i reagenti l'ossigeno, definito deidrogenazione ossidativa, si trasforma l'idrogeno ad acqua generando calore impiegabile nella reazione di deidrogenazione. In più, si possono

ottenere conversioni maggiori grazie alla sottrazione del coprodotto H_2 dall'equilibrio della reazione. Tuttavia, la deidrogenazione ossidativa non può essere adottata se il prodotto desiderato è l'idrogeno.

In deidrogenazione è inevitabile l'avvelenamento da deposizione da coke che abbassa nel tempo la produttività del catalizzatore [45]; si rendono quindi necessari dei cicli di riattivazione. Proprio la fase di combustione del carbone permette di portare il letto catalitico alle temperature di esercizio ottimali per la deidrogenazione.

Un altro aspetto connesso all'endotermicità è la bassa conversione di equilibrio: nel caso della produzione di olefine leggere, per ottenere conversioni del 50% è necessario che le temperature di esercizio siano comprese tra i 500 e i 700 °C. Temperature così elevate contribuiscono a favorire reazioni parassite soprattutto di cracking termico abbassando innanzi tutto la selettività e producendo specie che sono precursori del coke. Pertanto, il catalizzatore dovrà essere stabile ai cicli di rigenerazione redox e avere temperature di esercizio abbastanza basse per garantire la selettività e una disattivazione più lenta, ma anche sufficientemente elevate per non compromettere la conversione.

Oltre alla temperatura gioca un ruolo importante la pressione. Da un punto di vista prettamente teorico la pressione dovrebbe essere mantenuta più bassa possibile per via della stechiometria della reazione di deidrogenazione. Nella pratica non è così in quanto pressioni troppo basse accelerano la disattivazione del catalizzatore per deposizione di coke.

In alternativa, un'altra possibilità per evitare la condensazione delle specie insature adsorbite sui siti del catalizzatore consiste nell'incrementare la pressione parziale di idrogeno coalimentandone un flusso miscela reagente. In questa maniera l'effetto negativo della diminuzione di forza motrice viene giustificato dal rallentamento della velocità di disattivazione.

2.4.2 Catalizzatori e processi industriali per la deidrogenazione

I catalizzatori che trovano applicazione industriale per reazioni di deidrogenazione sono:

- Metalli del VIII gruppo (principalmente platino) supportati su allumina e addizionati di promotori (principalmente stagno) [46,47]
- Ossidi di cromo, supportati su allumina o zirconia, con aggiunta di promotori [48,49]

- Ossidi di ferro supportati addizionati di promotori [41]

I catalizzatori abili nella deidrogenazione di paraffine leggere sono i $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, i quali sono stati impiegati fin dagli anni '30 per la deidrogenazione di butano a butene ed i $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

I catalizzatori a base di cromo sono utilizzati in due processi industriali: tecnologia CATOFIN [50] e tecnologia FBD (Fluidized Bed Dehydrogenation) [51,52] che si differenziano per le scelte impiantistiche adottate. Nel primo caso, si utilizzano reattori a letto fisso in parallelo che vengono sottoposti a cicli rigenerazione in maniera alternata, di modo che quando un reattore è in reazione l'altro è nella fase di rimozione del coke. Questo modo di operare è necessario poiché la disattivazione del catalizzatore è molto rapida a causa della bassa pressione di esercizio che è di 0,5 atmosfere che determina elevate conversioni per passaggio ma al contempo una notevole deposizione di coke.

Mentre nell'FBD il reattore lavora a pressione di circa 1,5 atmosfere ed è un letto fluido in cui il catalizzatore viene alimentato dall'alto e rimosso dal basso ed infine inviato ad un reattore di rigenerazione. In entrambe le tecnologie il calore viene conferito dal catalizzatore caldo appena rigenerato.

Come già detto la fase attiva del catalizzatore è la cromia ma più precisamente i siti attivi di reazione sono rappresentati dalle specie Cr^{3+} . Durante i processi di calcinazione vi è l'ossidazione a Cr^{6+} che oltre a dover essere ridotto per riattivare il catalizzatore è anche noto per essere un cancerogeno. Questa peculiarità rappresenta una grossa limitazione in funzione delle normative di sicurezza sempre più stringenti.

Il meccanismo di disattivazione irreversibile di questa classe di catalizzatori è causata dalla formazione della specie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ che si forma durante la combustione del coke ad alte temperature. Per limitare questo genere di disattivazione si utilizzano droganti (silicio, stagno e metalli alcalini) che diminuiscono l'interazione tra supporto e cromia riducendo la formazione della fase inerte [52]. Metalli alcalini come cesio, potassio e rubidio sono aggiunti anche per limitare l'acidità del supporto. Infatti, i siti acidi promuovono reazioni di cracking ed isomerizzazione che, in primo luogo incidono sulla selettività e che poi conducono alla polimerizzazione delle olefine formando coke [49].

I catalizzatori $\text{Pt}/\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sono stati applicati industrialmente in tempi successivi ai $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e oltre a riuscire a deidrogenare sia paraffine leggere che pesanti consentono di avere tempi di disattivazione da coke più lunghi: "ore-giorni" in confronto ai "minuti-

ore” dei $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Inoltre risulta ridotta la formazione di sottoprodotti ad alto peso molecolare. I processi industriali basati sui Pt/Sn sono il processo OLEFLEX [52,54] e STAR (STeam Activated Reforming) [54,55]. Nel primo si opera la deidrogenazione di propano o butano attraverso quattro reattori adiabatici a letto mobile in serie grazie ad un catalizzatore Pt-Sn/ Al_2O_3 drogato con metalli alcalini. Il calore necessario per la reazione è fornito alla miscela reagente da forni ubicati tra un reattore e l’altro. La rigenerazione del catalizzatore avviene in un quinto reattore posto a valle dell’ultimo adibito alla deidrogenazione. Il catalizzatore rigenerato viene poi reinviato al primo.

Nella tecnologia STAR si utilizzano otto reattori a letto fisso in parallelo impiegando un catalizzatore Pt/Sn supportato su alluminati di zinco e magnesio. La peculiarità di questo processo è la coalimentazione di vapore. In questo modo si rallenta la deposizione del coke poiché i suoi precursori carboniosi vengono rimossi dando luogo a reazione esotermica di gassificazione che tra l’altro fornisce parte del calore necessario per la deidrogenazione.

Nei catalizzatori Pt/Sn i siti attivi sono quelli del platino. Lo stagno, formando soluzioni solide, cluster bimetallici e leghe, è un promotore che riesce a migliorare la selettività, l’attività e la stabilità. Questi effetti sono imputabili alla modificazione dello stato elettronico della fase attiva. Infatti, è comunemente accettato che lo stagno abbia un effetto elettron-donatore, determinando un riempimento della banda 5d vuota del platino. Chimicamente questa situazione si traduce in una diminuzione della forza di adsorbimento dei precursori del coke che sono pertanto spinti a migrare altrove, in particolare sul supporto. Il risultato è che i siti attivi sono liberi e disponibili per la deidrogenazione. Alternativamente, il rallentamento della disattivazione si può spiegare anche con un’inibizione delle reazioni di condensazione. La minor interazione idrocarburo-platino giustifica anche l’aumento di selettività, in quanto le reazioni di idrogenolisi risultano sfavorite. Lo stagno è anche un promotore basico ed assieme ai metalli alcalini mitiga l’acidità dell’allumina producendo gli stessi effetti registrati nei catalizzatori $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$: diminuzione del cracking e aumento della stabilità. Solo nel catalizzatore del processo STAR i droganti non sono presenti, il motivo risiede nel fatto che gli alluminati di zinco e magnesio sono già abbastanza basici [56-60].

2.5 Deidrogenazione di idrocarburi ciclici per la produzione di idrogeno

La conoscenza maturata nel campo della deidrogenazione di paraffine potrebbe essere sfruttata per estrarre idrogeno da substrati organici ciclici utilizzabili per fini di stoccaggio. Infatti, un'ulteriore opzione per lo stoccaggio di idrogeno è quella che utilizza idruri liquidi organici. Il concetto che sta alla base di questo tipo di stoccaggio consiste nell'idrogenare e deidrogenare catalicamente idrocarburi. In pratica, l'idrogeno viene immagazzinato su un substrato organico insaturo mediante una reazione di idrogenazione. Dopodiché, non appena vi è richiesta di energia, viene estratto idrogeno deidrogenando il "carrier". In questa maniera, il ciclo di carbonio è mantenuto chiuso. I principali vantaggi, che assicurerebbero gli idruri liquidi organici, sono la produzione di un idrogeno quasi totalmente esente da contaminanti (per es. CO) che potrebbe essere inviato direttamente ad una fuel cell. Inoltre, il contenuto di idrogeno "estraibile" dall'idruro è più che discreto: dal 6% al 8% in peso in funzione del composto organico. Da notare anche che questi idrocarburi a 25 °C e ad una atmosfera sono allo stato liquido perciò le strutture odierne di distribuzione di carburante non dovrebbero essere convertite in maniera radicale [61-65].

Le molecole più promettenti per questo genere di stoccaggio sono gli idrocarburi ciclici, la cui deidrogenazione è più semplice rispetto a quella di paraffine lineari. Infatti, estrarre una mole di idrogeno dai cicloalcani necessita mediamente di circa 65-70 kJ che è quasi la metà rispetto al caso delle paraffine. Ciò permette di avere alte selettività e conversioni di equilibrio a temperature decisamente inferiori. Per esempio, per ottenere una conversione di metil-cicloesano superiore al 95% con selettività per il toluene al 99% è sufficiente una temperatura di 320 °C [62]. Invece, nel caso di deidrogenazione di decalina, già a 300 °C è possibile registrare una conversione del 98% per l'isomero cis. Mentre per la trans-decalina sono necessarie temperature di 320°C per raggiungere valori superiori al 90%[71].

2.5.1 Catalizzatori per la deidrogenazione di idrocarburi ciclici

Sono disponibili processi industriali per l'idrogenazione di aromatici come quelli evidenziati in figura 2.2, mentre le tecnologie per la deidrogenazione non sono ancora sul

mercato. Tant'è che gli idrocarburi aromatici vengono ottenuti mediante processi di separazione partendo da petrolio greggio.

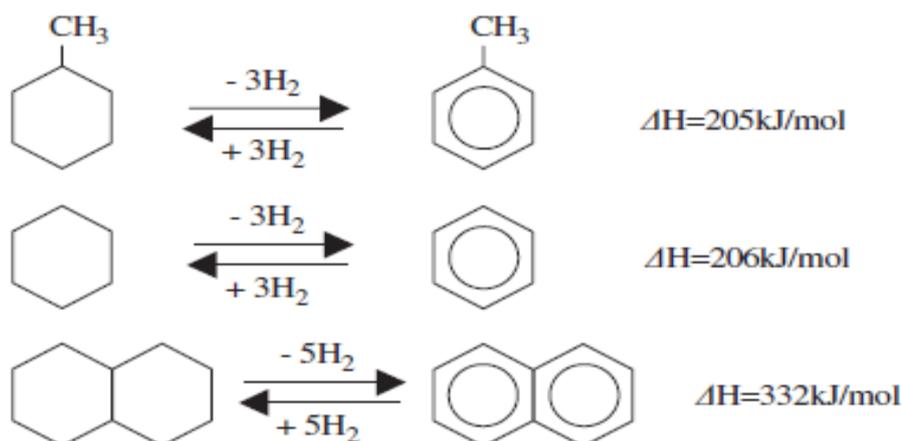


Figura 2.2 Reazioni di deidrogenazione ed idrogenazione di Metilcicloesano/Toluene (ciclo MTH), Cicloesano/Benzene (ciclo CBH) e Decalina/Naftalene (ciclo DNH).

Tuttavia, a livello di ricerca sono già stati studiati sistemi catalitici per la deidrogenazione di cicloalcani. In particolare, si tratta di catalizzatori a base di Pt o Pt/Sn:

- Pt su carboni attivi [66]
- Pt su carboni attivi, drogato con Mo, W, Re, Rh, Ir, Pd [67,68]
- Pt su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con promotori [69]
- Pt/Sn su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [70,71]

La deposizione di coke rimane la causa principale di disattivazione. Però, grazie alle temperature di esercizio basse dovute all'utilizzo di questi particolari substrati organici, è stato possibile ottenere catalizzatori stabili nel tempo addirittura oltre le 6000 ore di reazione [62].

2.6 Avvelenamento da zolfo

Come abbiamo visto, tra tutti i sistemi catalitici studiati per reazioni di deidrogenazione quelli che utilizzano Pt come fase attiva sono tra i più promettenti e studiati, in quanto presentano delle attività catalitiche elevate. Tuttavia il platino presenta un'elevata sensibilità a composti contenenti zolfo che, a differenza della disattivazione da coke, ne possono causare disattivazione irreversibile.

Ciò che oggi si conosce riguardo alla disattivazione da zolfo dei catalizzatori platino supportati deriva in gran parte da studi eseguiti nell'ambito di idrotrattamento e idrodesolforazione di benzine. Attualmente vi sono due tipi di processi impiegati per la raffinazione di carburante. Uno a stadio singolo in cui i sistemi catalitici sono tipicamente solfuri CoMo e NiMo supportati su allumina, che, da un lato, hanno il pregio di essere economici e tolleranti verso lo zolfo ma, d'altra parte, presentano bassi valori di attività. Proprio queste modeste prestazioni catalitiche, che costringono ad operare a temperature e pressioni elevate, rappresentano la motivazione principale per la quale in industria vi sono esempi di processi a doppio stadio in cui vengono utilizzati catalizzatori al platino. Nel primo stadio si esegue la rimozione dello zolfo per permettere poi nel secondo la saturazione dei composti aromatici da parte del Pt/Al₂O₃. In questo modo si può operare in condizioni più blande e meno dispendiose. Tuttavia è importante fare notare che la concentrazione di zolfo nella corrente di alimentazione al reattore di idrogenazione deve essere al di sotto dei 2 ppm. Risulta chiaro che abbinare le performance catalitiche alla stabilità in reazione porterebbe notevoli vantaggi [72-80]. L'interesse nella ricerca di catalizzatori tiorestanti si estende anche nel campo della deidrogenazione in quanto lo zolfo, presente nei tiofeni, si trova in quelle frazioni di petrolio che potrebbero essere utilizzate come mezzi di stoccaggio di idrogeno. L'avvelenamento da zolfo avviene attraverso un iniziale chemisorbimento sui siti metallici da parte delle specie solforate, che reagendo col platino secondo la reazione (1) danno luogo alla formazione del solfuro che risulta poi inattivo.

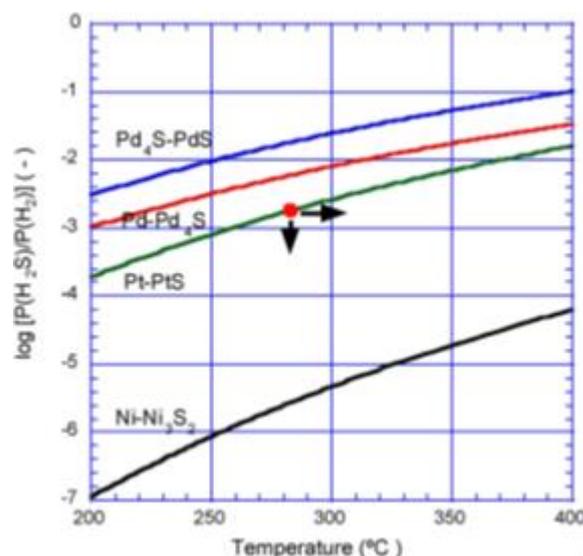


Figura 2.3 Diagramma di equilibrio termodinamico tra i metalli ed i corrispondenti solfuri [76].



$$K_p = [\text{a}(\text{PtS}) \cdot \text{P}(\text{H}_2)] / [\text{a}(\text{Pt}) \cdot \text{P}(\text{H}_2\text{S})] \quad (2)$$

Purtroppo, come si può notare dalla figura 2.3 e dalla tabella 2.3, il solfuro è energeticamente favorito rispetto alla specie metallica ridotta. Tuttavia, vi sono parametri che possono mantenere l'equilibrio il più possibile spostato verso sinistra e quindi aumentare la tieosistenza del catalizzatore: la temperatura e la composizione della miscela reagente. La stabilità del platino solfuro viene diminuita all'aumentare della temperatura per semplici ragioni termodinamiche: la reazione è esotermica. L'altro aspetto è la pressione parziale di idrogeno, la cui presenza sfavorisce la formazione del solfuro. Da quest'ultima valutazione è lecito attendersi che, a parità di concentrazione di specie solforate, catalizzatori impiegati in idrogenazione disattivano più lentamente rispetto ad un loro impiego in deidrogenazione [81].

2.6.1 Catalizzatori Pd/Pt

Un'opzione per ridurre l'avvelenamento da zolfo consiste nell'utilizzare fasi miste Pt/Pd. E' noto da tempo infatti che questi sistemi, rispetto ai catalizzatori monometallici, detengono una maggiore tieosistenza, che è in generale attribuibile ad una modifica delle proprietà elettroniche della fase attiva [71-88]. In prima battuta, è possibile fare considerazioni termodinamiche, anche se molto semplificate, che giustificano le caratteristiche di questi catalizzatori bimetallici. Infatti, se si prende in considerazione la costante di equilibrio K_p (2) per la reazione 1, si può notare come l'equilibrio sia influenzato dall'attività del platino metallico che compare al denominatore della funzione. Pertanto, ipotizzando che la formazione di una lega si traduca in un abbassamento di $a(\text{Pt})$, si rende più difficile il decorso della reazione di disattivazione. Lo stesso discorso vale per il PdS che, in ogni caso, da come si può vedere dalla tabella sotto è meno stabile del solfuro di platino ($\Delta_f G^0$ meno negativo).

Composto	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^0$ (kJ/mol)	Energia superficiale
PtS	-83	-77	n.d.
PdS	-71	-66	n.d.
Pt	0	0	2500
Pd	0	0	2100

Tabella 2.3 Proprietà termodinamiche del Pt e del Pd e dei corrispondenti solfuri [76]

Numerosi studi sono stati eseguiti per correlare le caratteristiche dei catalizzatori Pd/Pt alla loro attività e soprattutto alla tioreistenza, che risultata essere influenzata da numerosi parametri che di seguito verranno analizzati [81-88].

2.6.1.1 Metodo di sintesi

Generalmente la sintesi di questi catalizzatori avviene mediante impregnazione o talvolta con scambio ionico. Bisogna sottolineare che sono stati ottenuti risultati di idrogenazione e di tioreistenza diversi in funzione dei particolari precursori utilizzati. Infatti, è stato registrato che catalizzatori Pd-Pt prodotti mediante impregnazione con soluzioni di ammino complessi ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Pd}((\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2)]$) sono più attivi in idrogenazione in presenza di zolfo rispetto a catalizzatori impregnati con soluzioni a base di $[\text{H}_2\text{PtCl}_4]$ e $[\text{PdCl}_2]$ [89]. Tra gli altri precursori impiegati vi sono il $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ [90-92], $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ [90-92], $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ [84,93], $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ [84,93], $[\text{H}_2\text{PtCl}_4]$ [78,94,95,96], $[\text{PdCl}_2]$ [78,94,95,96] e $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ [81,97]. L'introduzione dei precursori è seguita poi da essiccamento, calcinazione e riduzione, step necessari per mettere in contatto le specie metalliche con il supporto e per attivare il catalizzatore.

Un altro metodo di preparazione studiato è la deposizione prodotta via vaporizzazione laser dei metalli bulk. In questo caso, non sono stati evidenziati effetti sinergici tra Pd e Pt, probabilmente a causa di una diversa interazione tra particelle metalliche e supporto rispetto ai catalizzatori sintetizzati mediante metodi di impregnazione tradizionali [98].

2.6.1.2 Dimensione e composizione superficiale delle particelle di fase attiva

La dispersione superficiale dei clusters riveste grande importanza in qualsiasi tipo di catalizzatore perché aumentando la superficie disponibile del metallo nobile nei confronti dell'adsorbimento del reagente, si incrementa l'attività catalitica grazie ad un maggior numero di siti attivi. Inoltre, anche la velocità di disattivazione dovrebbe diminuire in

quanto le molecole solforate impiegano più tempo a saturare una maggiore area superficiale [99-101]. Tuttavia, la dimensione degli agglomerati, che sono nell'ordine dei nanometri, non conduce solo ad un semplice aumento di siti disponibili ma anche ad una diversa interazione tra metallo e supporto, che va poi ad incidere sulla forza di legame tra il sito attivo ed il composto solforoso disattivante. A tale proposito è stato dimostrato che catalizzatori Pd/Pt aventi clusters più dispersi e più finemente suddivisi presentano una minore tendenza ad essere "aggrediti" dallo zolfo [102].

Inoltre, non è ancora del tutto chiaro quale sia il rapporto atomico tra Pd e Pt sullo strato superficiale. Dai valori di energia superficiale esposti in tabella 2.3, si può anticipare che il Pd nei confronti del Pt sarà l'elemento che più preferisce rimanere nelle posizioni superficiali. Ed effettivamente quello che appare da analisi in spettroscopia EXAFS, XPS, LEIS e tecniche computazionali è che vi è una segregazione di palladio all'interfaccia mentre il platino viene inglobato nel "core" dei clusters [98,103,104,105].

Non è ancora compreso a pieno quali siano le interazioni elettroniche tra gli atomi dei metalli nobili sulla superficie. Dai risultati sperimentali di alcuni lavori è stato evidenziato che il Pd aumenta il carattere elettrone-deficiente del platino, diminuendo la forza di legame tra il Pt e lo zolfo incrementando di conseguenza la resistenza all'avvelenamento [83,84]. Mentre in altri casi non si sono riscontrate interazioni elettroniche tra i due metalli nobili e l'aumento dell'attività di idrogenazione è stato attribuito ad un effetto sinergico tra il supporto ed il metallo [105-108].

L'interazione tra i sistemi Pd-Pt, H₂S ed H₂ è stata anche simulata attraverso tecniche computazionali [109]. Ed è emerso che la forza di adsorbimento aumenta sia nel caso di acido solfidrico che in quello dell'idrogeno. Tuttavia, l'energia di adsorbimento dell'H₂ risulta così amplificata da ostacolare l'adsorbimento dell'H₂S. A conferma che vi sia interazione tra i due metalli nobili vi sono risultati di prove di riduzione in programmata di temperatura (TPR) [83,94,95,109], infatti l'andamento del consumo di idrogeno per campioni bimetallici non è la semplice somma degli andamenti dei campioni monometallici. Ciò sta a significare che viene a formarsi un qualche tipo di lega che con ogni probabilità è la fase resistente all'avvelenamento.

Quindi, un ulteriore aspetto per capire le proprietà catalitiche consiste nell'identificare la composizione e l'omogeneità della lega sulla superficie.

2.6.1.3 Rapporto Pd/Pt e presenza di additivi

Un'altra variabile da fissare è il rapporto molare complessivo tra il palladio e il platino che va depositato sul supporto al momento della sintesi.

La resistenza massima all'avvelenamento si è ottenuta per catalizzatori contenenti un rapporto molare Pd:Pt di 4:1 studiati in reazioni di idrogenazione. L'effetto sinergico tra Pd e Pt però si è manifestato solo in presenza di zolfo. Tant'è che a parità di condizioni di reazione ma in assenza di specie solforate, l'andamento dell'attività catalitica ha seguito monotonamente la quantità di Pt [90,110]. Analisi superficiali eseguite mediante LEIS hanno riconfermato la segregazione di palladio per qualsiasi rapporto Pd/Pt ma, soprattutto, hanno dimostrato che per i catalizzatori Pd:Pt=4 si viene a creare una particolare struttura costituita da un guscio esterno di atomi di Pd che ricopre il core del cluster contenente l'altro metallo nobile [83].

Interessante è anche l'effetto che hanno promotori/droganti come il fluoro, l'itterbio e il germanio.

E' stato dimostrato che il fluoro aggiunto attraverso idrofluoruro di ammonio $[\text{NH}_4\text{H}_2\text{F}]$ mediante impregnazione incrementa la resistenza allo zolfo sia per catalizzatori monometallici sia per i bimetallici [94,95]. Anche la sequenza di impregnazione fluoro/metallo incide sull'attività. Se il fluoro è impregnato prima rispetto ai metalli, tutti i tipi di catalizzatori risultano più stabili in confronto ai catalizzatori che hanno subito l'impregnazione del metallo prima del F. Inoltre, i campioni che hanno esibito miglioramenti maggiori di tioreistenza sono i bimetallici Pd/Pt. L'effetto del fluoro potrebbe essere giustificato in due maniere. Con la prima, si può imputare al fluoro, essendo un elemento molto elettronegativo, un effetto elettrone-attrattore che potrebbe rendere i siti metallici più poveri di elettroni. O secondo l'altra spiegazione, l'aggiunzione di F potrebbe ridurre l'interazione metallo-supporto consentendo un'interazione maggiore tra gli atomi di Pd e quelli di Pt.

Anche catalizzatori drogati con itterbio risultano meno propensi alla disattivazione. L'effetto dell'itterbio è particolarmente interessante in quanto è una specie basica che teoricamente potrebbe neutralizzare le caratteristiche acide del supporto che servono per mantenere il metallo in uno stato elettrone-povero. Però ciò che si osserva sperimentalmente è che l'itterbio permette di desorbire ed assorbire molto più velocemente le molecole reagenti raddoppiando l'attività idrogenante. Il risultato

complessivo è che l'idrogenazione non si limita alle molecole da saturare ma reagiscono anche le specie contenenti zolfo che subiscono idrodesolforazione [81].

I risultati dell'aggiunta di germanio sono in linea con quelli ottenuti nel caso dell'itterbio. Il Ge, specie che attrae carica negativa dal metallo nobile, impoverisce così tanto la fase attiva di densità elettronica da aumentare troppo le energie di adsorbimento delle molecole insature. Pertanto il risultato complessivo è l'inibizione dell'idrogenazione. In presenza di un altro elettrone-accettore come lo zolfo il metallo risulta ancor di più elettrone-povero e quindi il fenomeno risulta amplificato.

2.6.1.4 Supporto

Non c'è dubbio che i metalli nobili supportati su substrati acidi mostrino un'elevata tolleranza allo zolfo [72,90,91]. L'intimo contatto tra i cluster metallici e i siti acidi rende possibile uno spostamento della densità elettronica creando particelle metalliche elettrone-deficienti. La carica positiva parziale è indicata come la causa dell'indebolimento del legame Me-S poiché viene meno la retro-donazione di carica attraverso orbitali π da parte del metallo nei confronti dello zolfo. In condizioni di idrogenazione sono stati testati supporti a differente forza acida: zeoliti con differente rapporto silice/allumina, γ -allumina.

Per catalizzatori γ -allumina supportati è stata dimostrata una buona tioresistenza. Per questi tipi di supporti giocano un ruolo fondamentale l'area superficiale e la dimensione dei pori in cui si inserisce la fase attiva [94].

Lavorando con zeoliti vi è il vantaggio di potere modulare l'acidità variando il rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Test catalitici in idrogenazione hanno mostrato che la tioresistenza massima si ha ad un rapporto silice/allumina di circa 15. Questo si può spiegare ipotizzando che per zeoliti poco acide l'effetto elettrone attrattore del supporto è troppo debole. Mentre, per supporti eccessivamente acidi risulta predominante l'effetto riscontrato nei catalizzatori dopati con il germanio. Inoltre, è importante sottolineare che all'aumentare dell'acidità si riduce la selettività perché si favoriscono reazioni di idrocracking [81].

Non solo supporti acidi hanno evidenziato la maggiore tioresistenza dei catalizzatori Pd-Pt. Infatti, catalizzatori, ottenuti da supporti a modesta acidità e basici come SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ed ossidi misti Mg/Al, hanno fatto riscontrare una discreta stabilità in presenza di zolfo [83,91,102]. Ciò porta a concludere inequivocabilmente che la lega Pd-Pt sia di sua

natura meno sensibile allo zolfo; poi questo carattere può essere amplificato da un supporto che abbia un'opportuna forza acida.

La totalità delle ricerche riguardanti la tioresistenza dei catalizzatori Pd-Pt si è focalizzata nel campo dell'idrogenazione per cui non si conosce nulla del loro comportamento in reazioni di deidrogenazione di idrocarburi in presenza di zolfo. Pertanto non è certo che un catalizzatore con buone prestazioni in idrogenazione possa essere applicabile in deidrogenazione. Per esempio, per quanto è stato detto sulla disattivazione da coke in deidrogenazione e sulla tioresistenza dei catalizzatori con supporti acidi in idrogenazione, è lecito attendersi che un catalizzatore Pd-Pt su supporto acido (molto stabile e poco sensibile allo zolfo in condizioni di idrogenazione) darebbe una disattivazione da coke molto rapida in deidrogenazione.

In tutti i casi, si può concludere che l'individuazione di un catalizzatore Pd-Pt per la deidrogenazione che abbinì l'attività catalitica alla stabilità in reazione passa dalla messa a punto di una serie di parametri come la modalità di sintesi, presenza di eventuali droganti e supporto adeguato.

2.7 Bibliografia

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem* 2011, 4, 21–36
- [2] G. Resch, A. Held, T. Faber, C. Panzer, F. Toro, R. Haas, *Energy Policy* 36 (2008) 4048–4056
- [3] J.I. Levene, M.K. Mann, R.M. Margolis, A. Milbrandt, *Solar Energy* 81 (2007) 773–780
- [4] Xi Lua, M.B. McElroy, J. Kiviluoma, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2009, 106, 10933–10938
- [5] D. B. Levin, L. Pitt, M. Love, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 173 – 185
- [6] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs, *Phil. Trans. R. Soc. A* (2010) 368, 3329–3342
- [7] E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 1539–1550.
- [8] K. Hou, R. Hughes, *Chem. Eng. J.* 82 (2011) 311–328.
- [9] J. Gao, J. Guo, D. Liang, Z. Hou, J. Fei, X. Zheng, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5493–5500.
- [10] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catalysis Today* 139 (2009) 244–260
- [11] D. K. Liguras, K. Goundani, X. E. Verykios, *J. Pow. Sources* 130 (2004), 30–37.
- [12] Z. Al-Hamamre, S. Voß, D. Trimis, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 827–832.
- [13] P. Corbo, F. Migliardini, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 55–66.
- [14] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, Z. Mi, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 2507–2514
- [15] M. Z. Nezhad, S. Rowshanzamir, M. H. Eikani, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 1292–1300
- [16] M. Di Luozzo, *Enciclopedia degli idrocarburi - Industria della raffinazione: aspetti generali*, Ed. Mondadori, Milano (2007).
- [17] T. J. Frankcombe, S. C. Smith, *Carbon*, 42 (2004) 2921–2928.
- [18] D. K. Liguras, K. Goundani, X. E. Verykios, *J. Pow. Sources* 130 (2004) 30–37.
- [19] K. L. Kovács, G. Maróti, G. Rákhely, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1460 – 1468
- [20] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catalysis Today* 139 (2009) 244–260
- [21] S.W. Van Ginkel, Sang-Eun Oh, B. E. Logan, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1535 – 1542

- [22] <http://asabeti8.blogspot.it/>
- [23] S. M. Haile, *Acta Materialia* 51 (2003) 5981–6000
- [24] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345–352
- [25] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima and N. Iwashita, *Chem. Rev.* 107 (2007), 3904–3951
- [26] L. Zhang, So-Ryong Chae, Z. Hendren, Jin-Soo Park, M.R. Wiesner *Chemical Engineering Journal* 204–206 (2012) 87–97
- [27] The fuel cell today Industry review 2011, in http://www.fuelcelltoday.com/media/1351623/the_industry_review_2011.pdf.
- [28] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schuth *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6608 – 6630
- [29] J. Zheng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, J. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 1048–1057.
- [30] 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
- [31] R. K. Ahluwalia, S. K. Peng, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5476–5487.
- [32] R. Paggiaro, F. Michl, P. Benard, W. Polifke, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 648–659
- [33] B. Sakintuna, F. L. Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1121–1140
- [34] J. Graetz, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 73–82
- [35] X. Q. Gu, W. Chen, D. M. Morales, C. M. Jensen, *J. Mol. Cat A: Chemical* 189 (2002) 119–124
- [36] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1294–1314
- [37]] M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 397–419.
- [38] G. R. Kotelnikov, S. M. Komarov, V. P. Besalov, D. Sanfilippo, I. Miracca, *Studies in Surface Science and Catalysis* 147 (2004) 67–72.
- [39] P. Meridaudeau, Y. B. Taarit, A. Thangaraj, J. L. G. Alimeda, C. Naccache, *Catal. Tod.* 38 (1997) 243–247
- [40] G. Zahedi, H. Yaqubi, M. Ba – Shammakh, *Appl. Catal. A* 358 (2009) 1–6.
- [41] N. Mimura, M. Saito, *Catal. Tod.* 55 (2000) 173–178

- [42] A. Moronta, M. E. Troconis, E. Gonzalez, C. Moran, J. Sanchez, A. Gonzalez, J. Quiñonez, *Appl. Catal. A* 310 (2006) 199–204
- [43] M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H. J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem. Int. Ed.* 113 (2001) 3708–3712
- [44] J. A. Maguire, A. Petrillo, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 9492 – 9498
- [45] P. Preserthdam, N. Grisdanurak, W. Yuangsawatdikul, *Chem. Eng. J.* 77 (2000) 215-219
- [46] J. Salmones, J. A. Wang, J. A. Galicia, G. A. Rios, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 184 (2002) 203 – 213
- [47] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima, *Int. J. Hydr. Ener.* 31 (2006) 1348 – 1356
- [48] D. Shee, A. Sayari, *Appl. Catal. A* 389 (2010) 155 – 164
- [49] B. Y. Jibril, N. O. Elbashir, S. M. Al – Zahrani, A. E. Abasaheed, *Chem. Eng. Proc.* 44 (2005) 835 – 840
- [50] V. K. Arora, Propylene via CATOFIN Propane Dehydrogenation Technology, (2004) Meyers R.A. Ed. *Handbook of petrochemicals production processes*, McGraw-Hill, NewYork, 2004
- [51] I. Miracca, L. Piovesan, *Catal. Tod.* 52 (1999) 259 – 269
- [52] D. Sanfilippo, I. Miracca, *Catal. Tod.* 111 (2006) 133 - 139
- [53] S. M. K. Airaksinen, J. M. Kanervo, A. O. I. Krause, *Studies in Surface Science and Catalysis* 136 (2001) 153 - 158
- [54] A. Cericola, Valorizzazione di alcani leggeri mediante processi ossidativi, Tesi di dottorato (XIX ciclo), Università di Bologna, 2007
- [55] 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
- [56] R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic, *Catal. Tod.* 55 (2000) 213–223
- [57] F. B. Passos, D. A.G. Aranda, M. Schmal, *Catal. Tod.* 57 (2000) 283–289
- [58] R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal.* 71 (1981) 360-372
- [59] H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Appl. Catal.* 30 (1987) 69-80
- [60] R. Burch, *J. Catal.* 71 (1981) 348 – 359
- [61] F. Alhumaidan,, D. Cresswell, A. Garforth *Energy Fuels* 2011, 25, 4217–4234
- [62] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1348 – 1356

- [63] A.U. Pradhan, A. Shukla, J. V. Pande, S. Karmarkar, R. B. Biniwale *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 680–688
- [64] G. W. H. SCHERER, E. NEWSON *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. I, pp. 19–25, 1998
- [65] R. B. Biniwale, S. Rayalu, S. Devotta, M. Ichikawa *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 360 – 365
- [66] D. Sebastian, E. G. Bordejé, L. Calvillo, M. J. Lazaro, R. Moliner, *Int. J. Hydr. Ener.* 33 (2008) 1329 – 1334
- [67] N. Kariya, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A* 233 (2002) 91–102
- [68] S. Hodoshima, H. Arai, S. Takaiwa, Y. Saito, *Int. J. Hydr. Ener.* 28 (2003) 1255 – 1262
- [69] N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A* 247 (2003) 247–259
- [70] C. Lucarelli, S. Albonetti, A. Vaccari, C. Resini, G. Taillades, J. Roziere, K-E. Liew, A. Ohnesorge, C. Wolff, I. Gabellini, D. Wails, *Catal. Tod.* (2011) doi 10.1016
- [71] B. Wang, D. W. Goodman, G. F. Froment, *Journal of Catalysis* 253 (2008) 229–238
- [72] B. Cooper, B. B. L. Donnis, *Applied Catalysis A: General* 137 (1996) 203–223
- [73] N. Kimbara, J. Charland, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 3874–3883
- [74] J.F. Chiou, Y.L. Huang, T.B. Lin, J.R. Chan, *Eng. Chem. Res.* 1996,34, 4277–4283
- [75] T.B. Lin, C.A. Jan, J.R. Chan, *Eng. Chem. Res.* 1995,34, 4284–4289
- [76] C.A. Jan, T.B. Lin, J.R. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 3893–3898
- [77] J.R. Chang, S.L. Chang, *Journal of Catalysis* 176, 42–51 (1998)
- [78] W. Qian, Y. Yoda, Y. Hirai, A. Ishihara, T. Kabe, *Applied Catalysis A: General* 184 (1999) 81–88
- [79] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 225 (2002) 223–237
- [80] V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Guemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Fuel* 82 (2003) 501–509
- [81] Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 152–171
- [82] T. Kabe, W. Qian, Y. Hirai, L. Li, A. Ishihara, *Journal of Catalysis* 190, 191–198 (2000)

- [83] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, *Journal of Catalysis* 189, 184–194 (2000)
- [84] E. Guillon, J. Lynch, D. Uzio, B. Didillon, *Catalysis Today* 65 (2001) 201–208
- [85] T. Fujikawa, K. Idei, K. Ohki, H. Mizuguchi, K. Usui *Applied Catalysis A: General* 205 (2001) 71–77
- [86] E. W. Qian, K. Otani, L. Li, A. Ishihara, T. Kabe, *Journal of Catalysis* 221 (2004) 294–301
- [87] J.K. Lee, H.K. Rhee, *Journal of Catalysis* 177, 208–216 (1998)
- [88] G. Nagy, G. Pölczmán, D. Kalló, J. Hancsók, *Chemical Engineering Journal* 154 (2009) 307–314
- [89] K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet, J.-P. Gilson, *Journal of Catalysis* 212, 63–75 (2002)
- [90] H. Yasuda, Y. Yoshimura, *Catalysis Letters* 46 (1997) 43–48
- [91] H. Liu, X. Meng, D. Zhao, Y. Li, *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 424–431
- [92] T. Matsui, M. Harada, K. K. Bando, M. Toba, Y. Yoshimura, *Applied Catalysis A: General* 290 (2005) 73–80
- [93] S. Albertazzi, G. Busca, E. Finocchio, R. Glöckler, A. Vaccari, *Journal of Catalysis* 223 (2004) 372–381
- [94] S. Jongpatiwut, N. Rattanapuchapong, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D. E. Resasco, *Catal Lett* (2008) 122:214–222
- [95] S. Jongpatiwut, Z. Li, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, E. L. Sughrue, G. W. Dodwell, *Applied Catalysis A: General* 262 (2004) 241–253
- [96] S. Albertazzi, E. Rodríguez-Castellón, M. Livi, A. Jiménez-López, A. Vaccari, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 218–224
- [97] J. M. Badano, M. Quiroga, C. Betti, C. Vera, S. Canavese, F. Coloma-Pascua, *Catal Lett* (2010) 137:35–44
- [98] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, *Journal of Catalysis* 202, 163–168 (2001)
- [99] G. Neri, M. G. Musolino, C. Milone, D. Pietropaolo, S. Galvagno, *Applied Catalysis A: General* 208 (2001) 307–316
- [100] A. Borodzinski, *Catalysis Letters* Vol. 71, No. 3–4, 2001
- [101] S. Shaikhutdinov, M. Heemeier, M. Baumer, T. Lear, D. Lennon, R. J. Oldman, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *Journal of Catalysis* 200, 330–339 (2001)

- [102] T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. K. Bando, N. Matsubayashi, M. Toba, Y. Yoshimura, *Applied Catalysis A: General* 286 (2005) 249–257
- [103] C.M. Especel, D. Basin, M. Guerin, P. Marecot, J. Barbier, *React. Kinet. Catal. Lett.* 69 (2) (2000) 209
- [104] L. Fiermans, R. De Gryse, G. De Doncker, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Journal of Catalysis* 193, 108–114 (2000)
- [105] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, *Journal of Catalysis* 197, 335–343 (2001)
- [106] A. Renouprez, J. L. Rousset, A. M. Cadrot, Y. Soldo, L. Stievano, *Journal of Alloys and Compounds* 328 (2001) 50–56
- [107] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 225 (2002) 223–237
- [108] K. Ito, T. Tomino, M. Ohshima, H. Kurokawa, K. Sugiyama, H. Miura, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 19–26
- [109] H. Jiang, H. Yang, R. Hawkins, Z. Ring, *Catalysis Today* 125 (2007) 282–290
- [110] T. Fujikawa, K. Idei, T. Ebihara, H. Mizuguchi, K. Usui, *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 253–261

3. Parte Sperimentale

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

3.1 Descrizione dell'impianto

L'impianto per la deidrogenazione del cherosene sul quale sono state eseguite tutte le prove catalitiche è stato accuratamente dimensionato e costruito nel precedente lavoro di ricerca svolto. Esso è stato studiato per lavorare inizialmente con la miscela surrogato, ovvero una miscela modello che rappresenta al meglio il cherosene avio Jet-A, mantenendo nella sua composizione i rapporti tra le varie classi di composti costituenti il cherosene avio. Nella tabella 3.1 è riportata la composizione della miscela surrogato utilizzata nelle prove catalitiche.

Composto	% (vol/vol)	X (frazione molare)	Casa produttrice	Purezza
Metil-cicloesano	14	0,2053	Sigma-Aldrich	99
Dodecano	65	0,5352	Sigma-Aldrich	99
Tertbutil-benzene	10	0,1208	Sigma-Aldrich	99
Decalina	6	0,0658	Sigma-Aldrich	98
Tetralina	5	0,0727	Sigma-Aldrich	99

Tabella 3.1 Composizione della miscela surrogato del cherosene avio Jet-A

L'impianto utilizzato per le prove catalitiche è rappresentato nella schema riportato in figura 3.1, e si presenta realmente come nella figura 3.2.

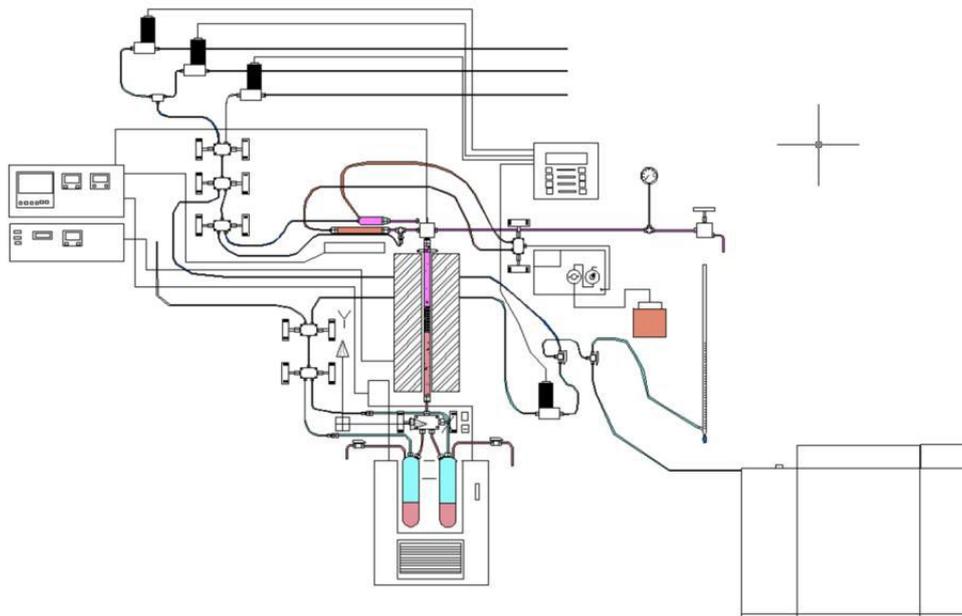


Figura 3.1 Schema dell'impianto di deidrogenazione catalitica di cherosene avio



Figura 3.2 Fotografia dell'impianto di deidrogenazione catalitica di cherosene avio

L'impianto è costituito da una sezione di alimentazione dei gas, una sezione di alimentazione del cherosene, dall'evaporatore, dal reattore tubolare posto all'interno di un forno, e infine dal criostato in cui vengono condensati i vapori in uscita dal reattore. In alto è presente la zona di alimentazione dei gas costituita da tre controllori di flusso rispettivamente per H₂, N₂ e aria, che sono collegati ad una centralina di controllo; i gas possono essere alimentati o in entrata al reattore o al GC collegato on-line, mediante una valvola. Sotto alla centralina si trova una pompa HPLC, che rappresenta la pompa di alimentazione del surrogato o del cherosene in ingresso all'impianto; l'alimentazione idrocarburica viene inviata all'evaporatore posto in testa al reattore, il quale, operando a 390 °C, consente di vaporizzare completamente la miscela che viene successivamente inviata al reattore. Prima di fare questo, il cherosene vaporizzato viene miscelato con gli altri gas, dopodiché insieme vengono convogliati in testa al reattore nella zona del forno. Sulla testa del reattore è collocata una linea dotata di manometro e di valvola di sicurezza, in caso di aumenti di pressione non previsti. All'uscita del reattore sotto il forno, il flusso di gas viene convogliato attraverso una valvola nei due serbatoi di raccolta posti all'interno del criostato a -9 °C. A questa temperatura i vapori vengono condensati, fatta eccezione di H₂, N₂ ed altri prodotti leggeri (metano, propano, butano), che possono essere o inviati al vent, o al riduttore di pressione. Dal riduttore di pressione i gas possono essere inviati tramite una valvola o al flussimetro a bolle, per la misurazione manuale del flusso (H₂) in uscita, oppure alternativamente al GC per un'analisi on-line della purezza dell'idrogeno prodotto. Il riscaldamento dell'evaporatore, della testa e della coda del reattore avviene mediante apposite fasce riscaldanti, mentre le temperature sono misurate da termocoppie posizionate nei punti riscaldati dalle fasce. Le termocoppie e le fasce sono collegate ad un quadro elettrico dotato di controlli di sicurezza. Anche la temperatura del letto catalitico è misurata attraverso una termocoppia posizionata all'interno del reattore (nel porta-termocoppia), ed è anch'essa collegata al medesimo quadro elettrico di controllo.

Il reattore utilizzato, è un reattore tubolare di tipo isoterma, ed è costituito da una colonna di acciaio di lunghezza pari a 54 cm, con un diametro interno di 0.8 cm e con diametro del porta-termocoppia di 0.2 cm; il diametro interno effettivo è quindi di 0.6 cm.

Poiché il letto catalitico deve essere situato nella zona isoterma del forno, si è eseguito il profilo termico del reattore per poter determinare a quale altezza della colonna corrisponde la zona isoterma, e quindi a quale altezza deve essere caricato il catalizzatore. Il profilo termico è stato determinato fissando la temperatura del forno a 450 °C, e dopo una stabilizzazione di circa 1 ora, si sono misurate le temperature a distanza di 1 cm, alzando manualmente la termocoppia. Per riprodurre le condizioni di reazione, la determinazione del profilo termico è stata eseguita caricando il reattore di quarzo (senza catalizzatore), operando alla pressione di 10 bar. Il profilo termico è riportato in figura 3.3.

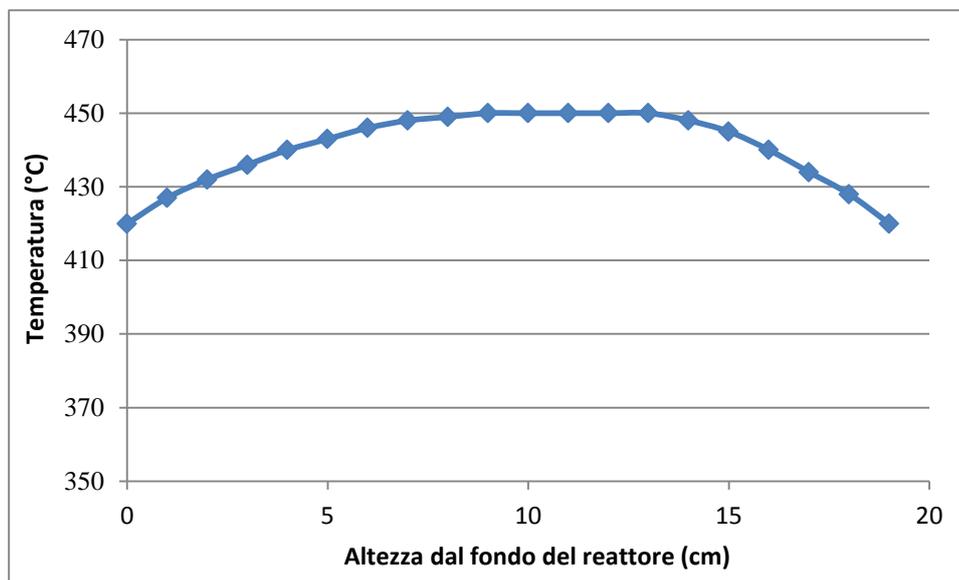


Figura 3.3 Profilo di temperatura del reattore tubolare

3.2 Prove catalitiche

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

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

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

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

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

3.3 Preparazione catalizzatori

I catalizzatori a base di Pd/Pt sono stati preparati in laboratorio, utilizzando la tecnica di “incipient wetness impregnation”. In tabella 3.2 sono riportati i catalizzatori Pd/Pt da noi preparati, con le relative composizioni e le sigle di riferimento utilizzate.

Il supporto (γ -Al₂O₃, SCFa140 Sasol) è stato impregnato con una soluzione di platino acetilacetato, Pt(Acac)₂, e di palladio acetilacetato, Pd(Acac)₂, entrambi disciolti in toluene. Si è essiccato a 120 °C per tutta la notte e si è calcinato a 500 °C per 4 ore, secondo il seguente incremento di temperatura: da temperatura ambiente a 160 °C (10°C/min), 1 ora a 160 °C, da 160 a 500 °C (4°C/min) per 4 ore. I catalizzatori contenenti solo i metalli singoli (Pd 1%/Al₂O₃, Pt 1%/Al₂O₃, Pd 2%/Al₂O₃ e Pt 3,66%/Al₂O₃) sono stati preparati in modo analogo eseguendo l’impregnazione soltanto o con il Pd(Acac)₂ o con il Pt(Acac)₂. Per quanto riguarda invece il catalizzatore contenente K (Pd₂Pt₁ 2% + 0,5% K), è stata eseguita una seconda impregnazione sul catalizzatore precedentemente impregnato e calcinato (Pd₂Pt₁ 2%), utilizzando una soluzione acquosa di KOH. Dopo l’impregnazione il catalizzatore è stato nuovamente essiccato e calcinato nelle stesse condizioni riportate sopra.

Catalizzatore	% metalli (Pd+Pt)	Rapporto molare Pd:Pt	% K
Pd 1%/Al₂O₃	1	Solo Palladio	-
Pt 1%/Al₂O₃	1	Solo Platino	-
Pd₁Pt₁ 2%	2	1	-
Pd₂Pt₁ 2%	2	2	-
Pd₄Pt₁ 2%	2	4	-
Pd₂Pt₁ 2% + 0,5% K	2	2	0,5
Pd 2%/Al₂O₃	2	Solo Palladio	-
Pt 3,66%/Al₂O₃	3,7	Solo Platino	-
Pd₁Pt₁	2,8	1	-
Pd₂Pt₁	2,5	2	-
Pd₃Pt₁	2,4	3	-
Pd₄Pt₁	2,3	4	-

Tabella 3.2 Composizione e carico metallico della fase attiva dei catalizzatori a base di Pd/Pt

I catalizzatori a base di Pt/Sn sono stati preparati da Johnson&Matthey mediante la tecnica di “incipient wetness impregnation”. In tabella 3.3 sono riportati i catalizzatori Pt/Sn preparati, con le relative composizioni e le sigle di riferimento utilizzate. Nel caso dei catalizzatori bimetallici (PtSn/Al₂O₃ e PtSnK/Al₂O₃), l’impregnazione è avvenuta in stadi successivi a differenza dei catalizzatori Pd/Pt. Il supporto (γ -Al₂O₃, SCFa140 Sasol, BET area superficiale 140 m²/g) è stato prima impregnato con una soluzione di acido cloro platinico, H₂PtCl₆ (Johnson Matthey), poi portato a secco sotto vuoto in rotavapor; successivamente è stato essiccato a 110 °C per 2 ore e infine è stato calcinato in aria a 500 °C (8°C/min) per 8 ore. Sul catalizzatore calcinato si è eseguita poi la seconda impregnazione: si è utilizzata una soluzione di SnCl₂·H₂O (Alfa Aesar), ripetendo le medesime operazioni di essiccamento e di calcinazione eseguiti per la prima impregnazione. Dopodichè è stata eseguita una terza impregnazione sui catalizzatori calcinati utilizzando una soluzione acquosa di KOH.

Catalizzatore	%Pt	%Sn	% K
PtSn/Al ₂ O ₃	1	1	-
PtSnK/Al ₂ O ₃	1	1	0,5

Tabella 3.3 Composizione e composizione della fase attiva dei catalizzatori a base di Pt/Sn

3.4 Tecniche di caratterizzazione

3.4.1 Diffrazione a raggi X

I diffrattometri XRD sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Philips a goniometro verticale PW 1050/81. È stato studiato un intervallo di 2 θ da 10 a 80 °, con una velocità di scansione di 0.1 °/s. L’analisi è stata eseguita utilizzando la radiazione Cu-K α monocromatica, resa tale da un filtro di Ni ($\lambda=0.15418$ nm) (40 kV, 25 mA).

3.4.2 Analisi TPD/R/O

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

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

Nel caso dei campioni scaricati dopo reazione, si è eseguito un pretrattamento diverso: flusso di N₂ di 20 mL/min, da temperatura ambiente fino a 485 °C con un incremento di 10°C/min, mantenendo poi il campione a 485°C per un'ora. L'ossidazione invece è stata condotta in flusso di ossigeno in elio (20 mL/min – 5% O₂/He) con un incremento della temperatura di 10 °C/min da 60 a 800 °C e un mantenimento del campione a 800 °C per 40 minuti.

3.4.3 **Area superficiale e porosità**

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

3.4.4 **Spettrometria di massa**

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

3.4.5 **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 ($C_s=1.2$ 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.

3.4.6 **Microscopia elettronica a scansione**

Lo strumento utilizzato è un microscopio elettronico a scansione pressione SUPRA40VP Zeiss ad alta risoluzione (FESEM) dotato di sorgente elettronica ad emissione di campo tipo Schottky (a catodo caldo). Le immagini sono state registrate con tensione di accelerazione compresa tra 3 e 10 KeV in alto vuoto e lente inLens attraverso rilevatore di elettroni secondari ad alto vuoto, sonda EDS e sistemi per la microanalisi a raggi X (EDX). I campioni sono stati precedentemente ricoperti con grafite

3.4.7 **Chemisorbimento a pulsii di CO**

Lo strumento utilizzato è un Micrometrics ChemiSorb 2750. Prima di effettuare la misura è stata eseguita la riduzione del campione con un flusso gassoso composto da idrogeno ed elio a 350°C con un incremento di temperatura di 10°C/min. Dopodiché il catalizzatore è stato raffreddato a 35°C. Una volta raggiunta tale temperatura è stato interrotto il flusso di idrogeno. A questo punto si sono inviati i pulsii di CO attraverso un loop da 1 ml fino a saturazione dei siti metallici. La quantità di monossido chemisorbita dal campione è stata misurata attraverso un TCD per differenza tra i segnali la cui area risultava diminuita dall'adsorbimento e l'area dell'ultimo pulso.

3.5 **Elaborazione dei dati sperimentali**

I dati di produttività in idrogeno e i valori di conversione dei reagenti sono stati calcolati mediante le analisi cromatografiche eseguite con il gas cromatografo Agilent 7890A, dotato di detector FID e TCD con colonne capillari rispettivamente DB-1 (lunghezza 40

m - diametro interno 0.1 mm - film 0.4 μm), e GS- CARBONPLOT (lunghezza 30 m - diametro interno 0.530 mm – film 3,00 μm)

Calcolo della produttività in idrogeno

La produttività in idrogeno è espressa come $\text{NL H}_2/(\text{h} \cdot \text{Kg cat})$, per allinearsi alle richieste ingegneristiche legate al progetto “GreenAir”.

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

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

0.06 = conversione da mL/min a L/h

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

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

f = fattore di risposta

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

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

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

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

P(x): polinomio di interpolazione

Calcolo delle conversioni

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

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

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

f = fattore di risposta del composto considerato

3.6 Bibliografia

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

4. Risultati e discussione

Questa tesi si inserisce nel progetto europeo “GreenAir” che ha come scopo la produzione di idrogeno a bordo di aeroplani attraverso deidrogenazione catalitica del kerosene. L'idrogeno dovrebbe andare ad alimentare celle a combustibile, producendo energia elettrica la quale dovrebbe mantenere in funzione tutte le componenti elettriche del velivolo. Il principale vantaggio che avrebbe questo sistema consiste nell'ottenere da un combustibile fossile uno pulito “green” da cui poter estrarre il massimo del contenuto energetico grazie all'elevata efficienza delle fuel cell. Inoltre vi sarebbe un risparmio sui consumi in quanto il kerosene una volta deidrogenato verrebbe reimpresso nei serbatoi per essere bruciato successivamente nelle turbine. In questo modo non si consumerebbe più kerosene per la produzione di elettricità ma verrebbe dedicato esclusivamente alla propulsione dell'aeroplano. Questa tecnologia perché possa trovare applicazione deve garantire una produttività minima di idrogeno di $1000 \text{ NL H}_2/(\text{h} \cdot \text{Kg})$ in modo da poter guadagnare più energia dalle fuel cell rispetto a quella persa a causa dell'elevata endotermicità della reazione di deidrogenazione. Tuttavia questo target è stato calcolato senza tenere in considerazione alcuni aspetti pratici come la necessità di lavorare in pressione, di purificare l'idrogeno prodotto e la spesa energetica per vaporizzare il kerosene da alimentare al reattore. In più è da valutare l'entità dei possibili recuperi di calore delle turbine che potrebbero abbassare la soglia minima di produttività.

I lavori precedenti a questo hanno avuto come obiettivo l'ottimizzazione delle condizioni operative per la reazione (temperatura, pressione, composizione dell'alimentazione e dimensione del catalizzatore), l'indagine dei meccanismi di reazione che conducono a disattivazione per formazione di coke e lo studio di catalizzatori Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ ampiamente impiegati in processi industriali di deidrogenazione [1,2]. Questi catalizzatori hanno raggiunto tempi di vita accettabili ma solo con alimentazioni prive di zolfo. Pertanto non sono applicabili per questo scopo dal momento che non vi è uniformità nella legislazione riguardo alla limitazione del contenuto di zolfo dei carburanti. Quindi una problematica ancora da risolvere è la formulazione di sistemi catalitici che siano in grado tollerare la presenza di zolfo nell'alimentazione.

4.1 Attività catalitica

I catalizzatori a base di platino e stagno supportati su allumina si sono dimostrati quelli più attivi, stabili nel tempo ed hanno mostrato di poter ben sopportare i cicli di rigenerazione per la rimozione del coke [1, 2]. In figura 4.1 è mostrata in verde la curva di produttività delle prime sei ore di reazione alimentando surrogato puro per il catalizzatore PtSn/Al₂O₃ (1% Pt, 1% Sn supportati su Al₂O₃). Si può notare come la produttività di idrogeno inizialmente sia quasi 4000 NL H₂/(h*Kg) e poi cali in solo 5 ore fino a 3000 NL H₂/(h*Kg). Questa disattivazione è causata dalla deposizione del coke sulla superficie del catalizzatore che viene promossa dall'acidità del supporto.

Proprio per limitare la formazione dei depositi carboniosi si possono impiegare promotori basici come il potassio. Infatti il PtSnK/Al₂O₃ (1% Pt, 1% Sn e 0,5% K supportati su Al₂O₃) nelle stesse condizioni è in grado di fornire una produttività di idrogeno pressoché costante ed al di sopra di 3000 NL H₂/(h*Kg) per oltre 100 ore. Tuttavia, la tioreistenza di tali catalizzatori è troppo bassa e quindi la loro applicazione è limitata ad alimentazioni esenti da composti solforati.

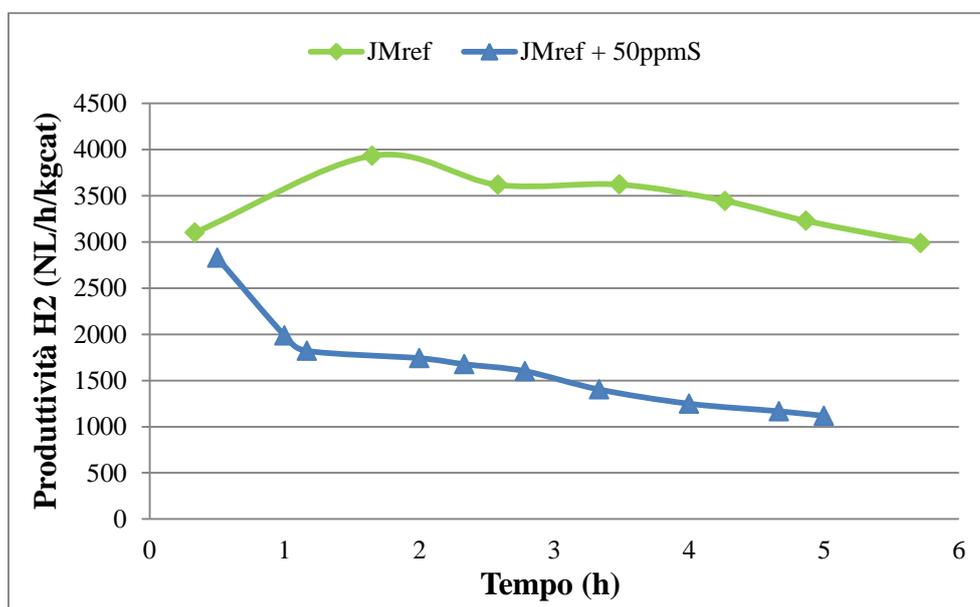


Figura 4.1 Produttività di H₂ riferita al catalizzatore PtSn/Al₂O₃ impiegato in reazione con solo surrogato e con surrogato contenente 50 ppm come 3-metil tiofene

A conferma di quanto detto si osservi dalle figure 4.1 e 4.2 le differenze tra le curve di produttività per i due catalizzatori nel caso in cui si alimenti una miscela surrogato

contenente 50 ppm di zolfo come 3-metil-tiofene oppure solo surrogato. Nel caso del PtSn/Al₂O₃ la presenza dello zolfo determina una disattivazione dei siti attivi che si aggiunge a quella da deposizione di coke provocando una diminuzione dell'attività del catalizzatore tale da portare la produttività a 1000 NL H₂/(h*Kg) solo dopo 5 ore di reazione. Pertanto l'impiego di questo catalizzatore non è proponibile essendo 1000 NL H₂/(h*Kg) il target minimo di produttività di idrogeno richiesto.

Anche per quanto riguarda il PtSnK/Al₂O₃ sussiste lo stesso problema della disattivazione da zolfo, infatti come si può ben vedere in figura 4.2 i 50 ppm di zolfo nelle prime 24 ore di reazione causano un decremento di produttività di idrogeno da 3000 a circa 1200 NL H₂/(h*Kg).

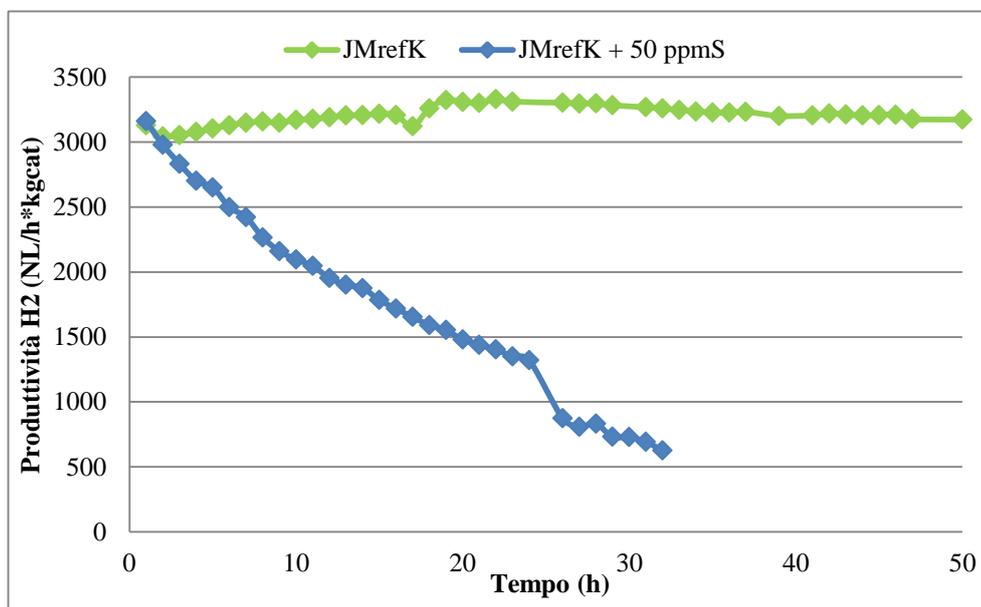


Figura 4.2 Produttività di H₂ riferita al catalizzatore PtSnK/Al₂O₃ impiegato in reazione con solo surrogato e con surrogato contenente 50 ppm di zolfo come 3-metil tiofene

Risulta chiaro che vi è la necessità di identificare catalizzatori alternativi per adeguarsi al contenuto di zolfo del cherosene avio, quindi per quanto già esposto nel paragrafo 2.6 si è deciso di studiare l'attività catalitica dei sistemi bimetallici Pd/Pt.

Le prime prove sono state eseguite sui due catalizzatori monometallici contenenti rispettivamente l'1% in peso di palladio e di platino (Pd 1%/Al₂O₃ e Pt 1%/Al₂O₃).

Lo scopo di questi test preliminari è stato quello di valutare l'attività deidrogenante delle due fasi attive prese singolarmente. In particolar modo è interessante indagare il catalizzatore Pd 1%/Al₂O₃ sia per verificare se la buona attività che mostra in

idrogenazione [3,4] viene mantenuta anche in deidrogenazione sia per avere un riferimento utile alla valutazione in un secondo momento della disattivazione da zolfo.

I risultati si possono apprezzare nella figura 4.3 da cui si vede che l'attività catalitica del platino è migliore di quella del palladio il quale quindi in deidrogenazione ha prestazioni inferiori rispetto alle reazioni opposte di idrogenazione. In ogni caso è importante far notare quanto sia fondamentale il ruolo dello stagno e del potassio nel contrastare la disattivazione da coke. Infatti il PtSnK/Al₂O₃ ed il Pt 1%/Al₂O₃ pur contenendo la stessa quantità di platino disattivano in tempi neanche paragonabili perciò anche nel caso si identificasse una fase attiva tiorestante si deve sempre tener ben presente l'importanza di avere un catalizzatore che sia capace anche di limitare il problema del coke.

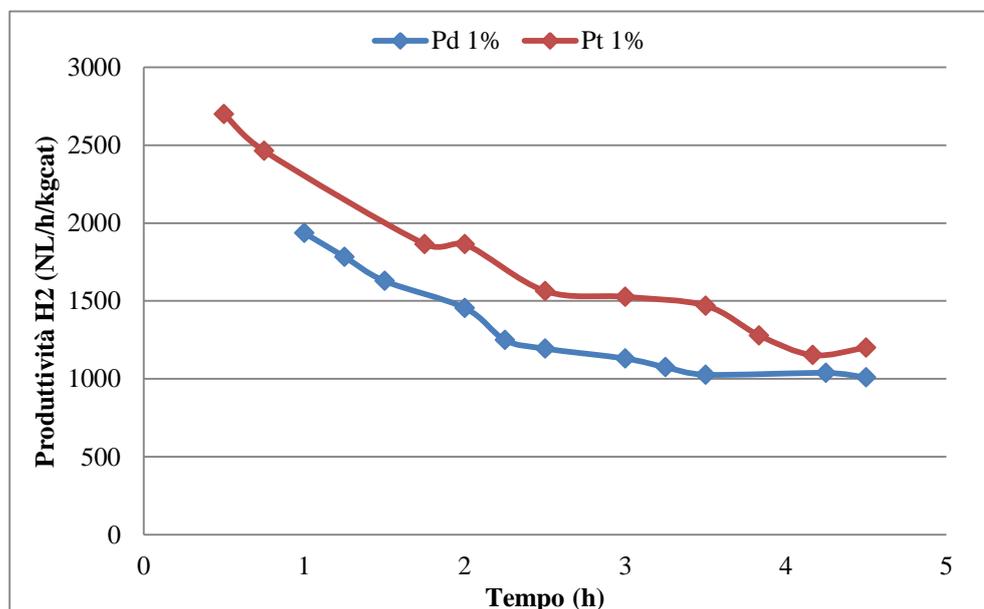


Figura 4.3 Produttività di H₂ riferita ai catalizzatori 1% Pd/Al₂O₃ e 1% Pt/Al₂O₃ con miscela surrogato

Le prime prove catalitiche sui catalizzatori bimetallici sono state effettuate con surrogato puro. I test sono stati eseguiti su tre catalizzatori contenenti la stessa quantità in peso di fase attiva (2%) ma con un diverso rapporto Pd:Pt: Pd₁Pt₁ 2% (Pd:Pt=1), Pd₂Pt₁ 2% (Pd:Pt=2) e Pd₄Pt₁ 2% (Pd:Pt=4). Dalla figura 4.4 si osserva che i tre catalizzatori testati con surrogato senza zolfo presentano attività catalitiche molto simili dal momento che se non fosse per i diversi valori di produttività nelle prime ore di reazione le tre curve sarebbero quasi sovrapponibili. Infatti tutti e tre i sistemi catalitici hanno velocità di disattivazione quasi identiche tant'è che raggiungono i 1000 NL H₂/(h*Kg) contemporaneamente dopo circa 26 ore di reazione. Questo risultato è in accordo con

altri studi riportati in letteratura in reazioni di idrogenazione [5] che non hanno evidenziato marcate differenze in termini di attività catalitica tra catalizzatori Pd/Pt a diversa formulazione. In ogni caso queste tre prove hanno permesso di accertare che i catalizzatori misti Pd/Pt mantengono una discreta attività in deidrogenazione tanto da avere tempi di vita più lunghi rispetto al catalizzatore PtSn/Al₂O₃.

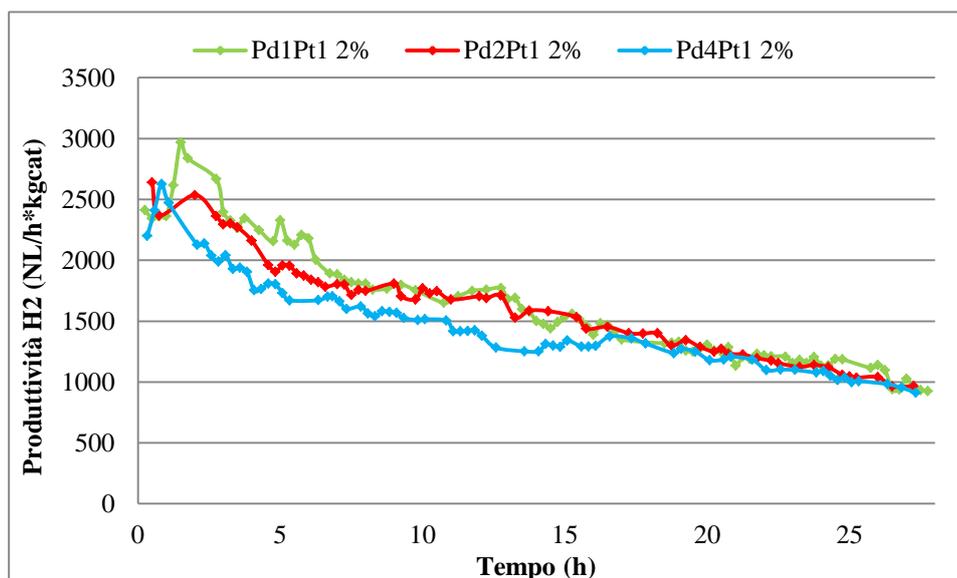


Figura 4.4 Produttività di H₂ riferita ai catalizzatori Pd₁Pt₁ 2%, Pd₂Pt₁ 2% e Pd₄Pt₁ 2% con miscela surrogato

Gli stessi catalizzatori poi sono stati provati in presenza di 50 ppm di zolfo (come 3-metil-tiofene) per indagarne le capacità di tioresistenza.

In figura 4.5 sono mostrate le rispettive curve di produttività di idrogeno. Ciò che emerge è che per il Pd₄Pt₁ 2% si ha la maggiore velocità disattivazione tanto che la produttività di 1000 NL H₂/(h*Kg) è raggiunta in tempi ancora più brevi (4 ore) rispetto al catalizzatore PtSn/Al₂O₃. Quest'evidenza sperimentale contrasta con studi eseguiti in reazioni di idrogenazione [3,4,6], i quali riportano che il catalizzatore bimetallico che mostra la più elevata tioresistenza è proprio quello con rapporto molare (Pd:Pt=4). In questo modo viene confermato quanto le diverse condizioni di reazione tra idrogenazione e deidrogenazione incidano sulla stabilità del catalizzatore in presenza di zolfo.

Più performanti sono invece gli altri due catalizzatori. In particolare il Pd₂Pt₁ 2% mostra una buona stabilità tanto che dopo 13 ore di reazione si registra ancora una produttività di idrogeno leggermente superiore ai 1000 NL H₂/(h*Kg). Quindi a parità di alimentazione il tempo di vita di questo catalizzatore in presenza di zolfo è nettamente superiore a quelli

del PtSn/Al₂O₃ e del Pd₄Pt₁ 2%. Ma ciò che più deve risaltare sono le differenze tra le produttività di idrogeno in presenza e in assenza di 3-metil-tiofene poiché nel caso del PtSn/Al₂O₃ e del Pd₄Pt₁ 2% si registra un vero e proprio crollo di attività passando da un'alimentazione di solo surrogato a una di surrogato contenente zolfo mentre il Pd₂Pt₁ 2%, pur avendo il tempo di vita dimezzato a causa dello zolfo, mantiene una velocità di disattivazione pressoché costante nel tempo. Per cui è lecito sostenere che il catalizzatore misto contenente la fase attiva con rapporto molare Pd:Pt pari a due presenti una certa tioreistenza.

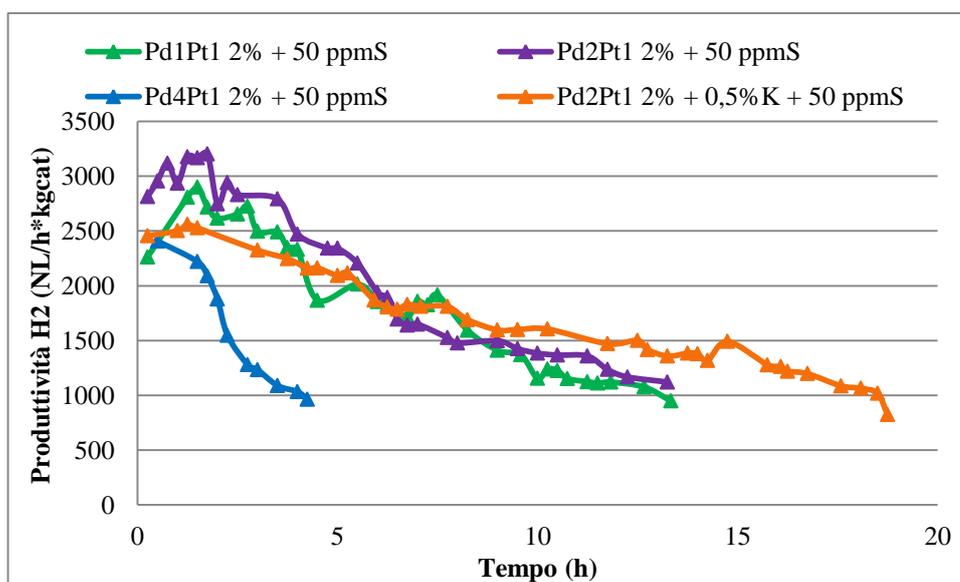


Figura 4.5 Produttività di H₂ riferita ai catalizzatori Pd₁Pt₁ 2%, Pd₂Pt₁ 2%, Pd₄Pt₁ 2% e Pd₂Pt₁ 2% + 0,5% K con miscela surrogato contenente 50 ppm di zolfo come 3-metil tiofene

Dopodiché si è cercato di migliorare le prestazioni del Pd₂Pt₁ 2% aggiungendovi lo 0,5% in peso di potassio. Le ragioni di questa scelta nascono dall'andamento della curva di produttività della figura 4.4. La disattivazione in quel caso è imputabile inequivocabilmente alla deposizione del coke essendo l'alimentazione surrogato puro. La presenza del K, che riduce l'acidità del supporto, dovrebbe proprio permettere una minore disattivazione da coke analogamente a quello che accade passando dal PtSn/Al₂O₃ al PtSnK/Al₂O₃.

Confrontando (figura 4.5) le curve di produttività del Pd₂Pt₁ 2% e del Pd₂Pt₁ 2% + 0,5% K relative all'alimentazione surrogato contenente 50 ppm di zolfo si può osservare come il promotore basico K allunghi il tempo di vita a quasi 20 ore. Il Pd₂Pt₁ 2% + 0,5% K, benché faccia riscontrare una produttività iniziale inferiore di addirittura 600 NL

$H_2/(h \cdot Kg)$ rispetto al Pd_2Pt_1 2%, gode di una più elevata stabilità in reazione. Questa più lenta disattivazione può essere vista come il risultato dell'effetto sinergico tra la minore deposizione di coke ottenuta attraverso l'aggiunta del potassio e la tioreistenza della fase attiva Pd/Pt (Pd:Pt=2).

A conferma del ruolo giocato dal promotore basico nel miglioramento della stabilità in reazione del catalizzatore Pd_2Pt_1 2% + 0,5% K si sono eseguite le analisi TPO fino a 800 dei campioni scaricati. In figura 4.6 si può osservare come il consumo di ossigeno causato dalla combustione del coke sia nettamente maggiore per il catalizzatore privo di potassio il che indica che la più veloce disattivazione del Pd_2Pt_1 2% sia da imputare alla maggiore quantità di carbone che si deposita sui siti metallici.

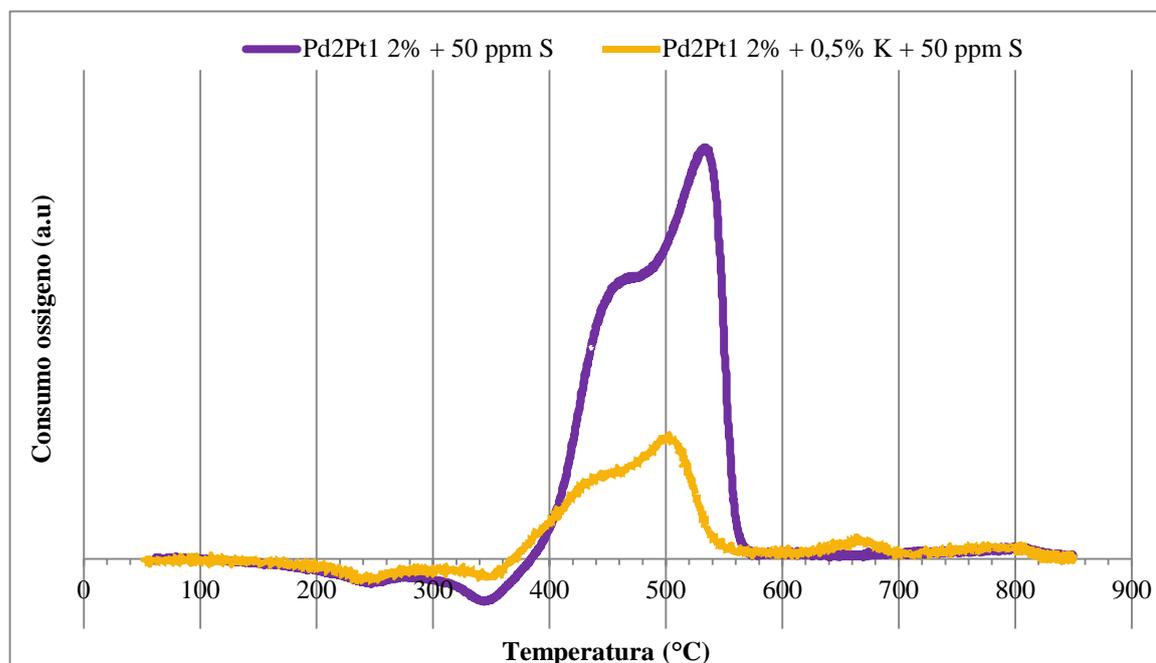


Figura 4.6 Profili di ossidazione dei catalizzatori esausti Pd_2Pt_1 2% e Pd_2Pt_1 2% + 0,5% K in seguito alla prova con surrogato contenente 50 ppm di zolfo

La discontinuità nell'attività catalitica che si è registrata per il catalizzatore Pd_2Pt_1 2% è di spunto per uno studio di caratterizzazione più approfondito. Infatti sarebbe interessante individuare un qualche tipo di particolarità per la fase attiva Pd/Pt con rapporto Pd:Pt=2 rispetto agli altri catalizzatori misti a differente formulazione metallica in modo da giustificarne la buona stabilità in presenza di zolfo.

Tuttavia una quantità di metallo pari al 2% in peso è bassa in quanto analisi come la diffrazione ai raggi X necessitano di campioni con un contenuto metallico maggiore. Pertanto si è deciso di sottoporre alle tecniche di caratterizzazione (paragrafo 4.2)

catalizzatori Pd/Pt a più alte percentuali metalliche. Nello specifico, sono state eseguite le sintesi di sei catalizzatori etichettati con le seguenti sigle: Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁, Pd₃Pt₁, Pd₄Pt₁ e Pd 2%/Al₂O₃. Le quantità totali di fase attiva depositate sul supporto sono state calcolate in modo da avere le stesse di moli di metallo su ogni catalizzatore. Il numero di moli fissato è quello corrispondente alle moli di palladio per il catalizzatore Pd 2%/Al₂O₃, cioè il monometallico di palladio con il 2% in peso di metallo. Su questi sistemi catalitici non si sono eseguite solo analisi microstrutturali ed indagini di tipo qualitativo sulle fasi metalliche che si vanno a formare ma si è anche cercato di integrare le informazioni ottenute dalla caratterizzazione con i risultati catalitici in reazioni di deidrogenazione.

Ai test preliminari, in cui è stato alimentato surrogato puro, sono stati sottoposti due campioni il Pt 3,66%/Al₂O₃ ed il Pd₂Pt₁ le cui curve di produttività sono mostrate in figura 4.7. Queste prove sono utili al fine di valutare, indipendentemente dall'avvelenamento da zolfo, l'entità della deposizione del coke su catalizzatori a maggior carico di metalli.

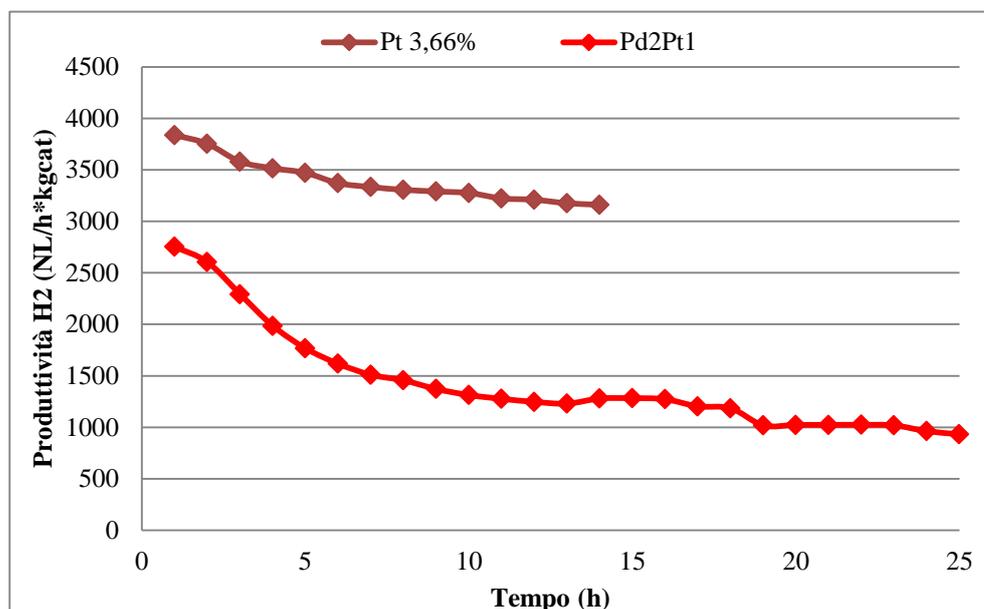


Figura 4.7 Produttività di H₂ alimentando surrogato puro per i catalizzatori Pt 3,66%/Al₂O₃ e Pd₂Pt₁

Ciò che emerge dal confronto è che il Pd₂Pt₁ detiene le performance catalitiche peggiori. Il motivo per cui questo catalizzatore già alla ventesima ora di reazione giunge ad una produttività 1000 NL H₂/(h*Kg) è da ricercare nel maggior contenuto di palladio il

quale, da quanto già fatto notare in figura 4.3, è meno attivo in deidrogenazione rispetto al platino.

Decisamente migliori sono invece le prestazioni del Pt 3,66%/Al₂O₃ che oltre ad avere una produttività iniziale di circa 1100 NL H₂/(h*Kg) più alta del Pd₂Pt₁ presenta una disattivazione molto meno rapida tanto che dopo 14 ore di reazione è ancora in grado di fornire più di 3000 NL H₂/(h*Kg). La così bassa disattivazione del Pt 3,66%/Al₂O₃ è significativa non solo in relazione all'andamento di produttività del Pd₂Pt₁ ma anche in confronto a quella del Pt 1%/Al₂O₃ (figura 4.3) che disattivava in tempi piuttosto brevi.

Per cui nel caso dei catalizzatori monometallici di platino si nota che la quantità di fase attiva gioca un ruolo molto importante nella disattivazione da coke il quale impiega molto tempo per ricoprire l'elevato numero di siti attivi del Pt 3,66%/Al₂O₃.

Tuttavia è noto che catalizzatori monometallici di platino non sono adeguati ad un'applicazione pratica perché non rigenerabili in quanto la combustione del carbone sulla superficie del catalizzatore determina la sinterizzazione della fase attiva. Non è un caso infatti che i catalizzatori di platino impiegati in processi industriali contengano anche stagno che impedisce la segregazione delle particelle di metallo nobile.

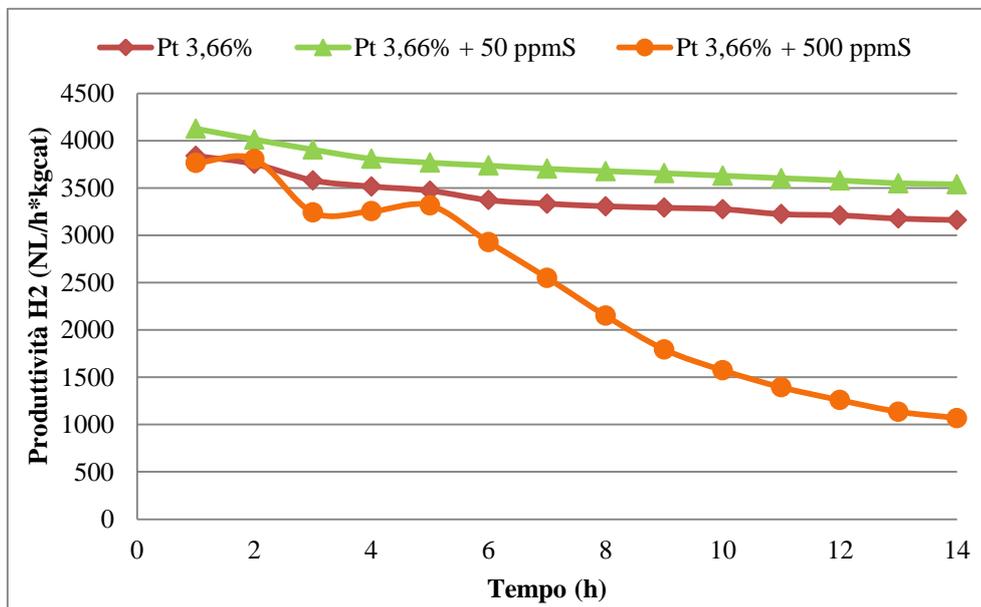


Figura 4.8 Produttività di H₂ alimentando surrogato puro, con 50 ppm di S e con 500 ppm di S (come 3-metil-tiofene) per il catalizzatore Pt 3,66%/Al₂O₃

Il Pt 3,66%/Al₂O₃ è stato poi provato nelle stesse condizioni ma con i 50 ppm di zolfo presenti nel surrogato, la relativa curva di produttività è confrontata in figura 4.8 con quella della prova con surrogato semplice.

Il risultato è piuttosto sorprendente in quanto non solo la produzione di idrogeno in presenza di zolfo è maggiore per tutte e 14 le ore di reazione ma anche perché la perdita di produttività è inferiore rispetto al test in cui si è alimentato surrogato puro.

Per spiegare le migliori prestazioni in presenza di 50 ppm di zolfo da parte del Pt 3,66%/Al₂O₃ è necessario proporre le curve di produttività del catalizzatore monometallico di platino Pt 1%/Al₂O₃ a più basso contenuto metallico della prova con surrogato puro e di quella con surrogato contenente 3 ppm di zolfo (figura 4.9).

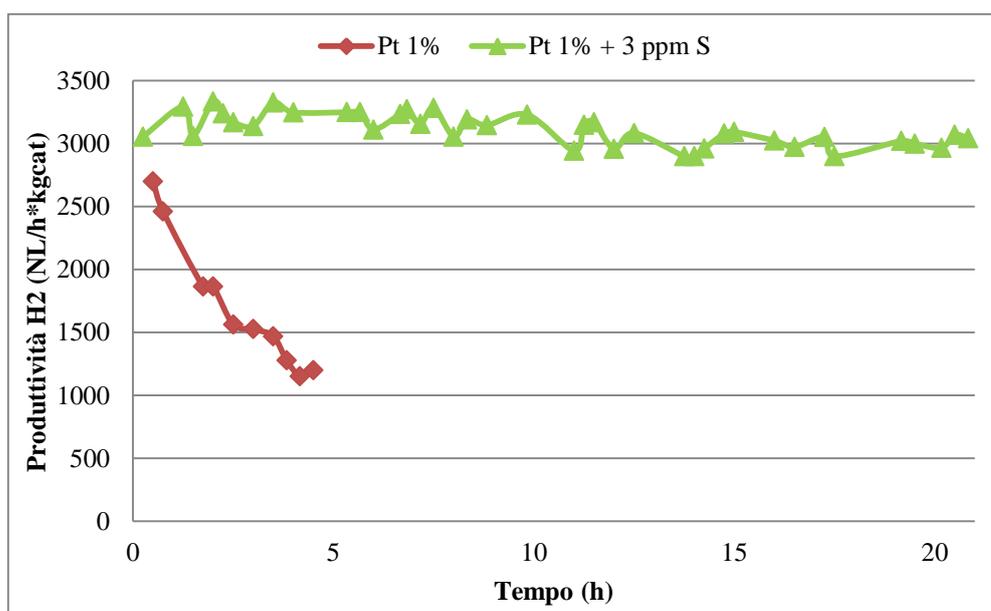


Figura 4.9 Produttività di H₂ alimentando surrogato puro e surrogato con 3 ppm (come 3-metil-tiofene) per il catalizzatore Pt 1%/Al₂O₃

Da questo confronto è ancora più evidente che lo zolfo può avere effetti benefici sulla produttività e sulla stabilità, infatti passando all'alimentazione con 3 ppm di S si riscontra un incremento della produttività di idrogeno nelle prime ore di reazione che diminuisce solo di circa il 15% nel corso di 20 ore di reazione. Questo inatteso effetto dello zolfo può essere paragonato a quello di un promotore che riduce l'attività del catalizzatore nel deidrogenare e quindi nel produrre coke. In sostanza le tracce di zolfo avvelenano in maniera controllata il catalizzatore mitigandone l'attività a vantaggio della stabilità in reazione.

Per cui si deduce quanto sia complesso riuscire a trattare separatamente la disattivazione da zolfo e quella da coke dal momento che la prima incide sulla seconda. Pertanto è ragionevole credere che non solo 50 ppm di zolfo non siano sufficienti ad avvelenare l'elevata quantità di siti attivi presenti sul catalizzatore Pt 3,66%/Al₂O₃ ma che

addirittura riescano a modularne la capacità deidrogenante favorendo una minore deposizione di coke analogamente a quanto è stato notato per il Pt 1%Al₂O₃ nella prova con 3 ppm di S.

Per osservare un vero e proprio andamento di disattivazione da avvelenamento da zolfo è necessario un tenore di 3-metiltofene maggiore. Infatti si può vedere dalla figura 4.8 che il Pt 3,66%/Al₂O₃ nel test catalitico con un'alimentazione con 500 ppm di S dia un andamento della produzione di idrogeno nettamente differente da quelle delle prove precedenti: la stabilità del catalizzatore risulta diminuita tanto da avere dopo 14 ore di reazione una produttività di 1000 NL H₂/(h*Kg).

Da notare che solo dopo la quinta ora si inizia a registrare la costante perdita di produzione di idrogeno. Probabilmente questo improvviso calo di stabilità può essere interpretato ipotizzando che sia necessario un certo lasso di tempo per avere una saturazione dei siti metallici da parte dello zolfo tale da poter poi apprezzare un successivo avvelenamento in termini di produzione di idrogeno. Sostanzialmente l'elevata quantità di fase attiva del Pt 3,66%/Al₂O₃ potrebbe determinare una fittizia stabilità iniziale che è dovuta al semplice fatto che depositato sul supporto vi sia un enorme quantità di metallo che impiega in questo caso 5 ore prima di avere un significativo tasso di avvelenamento. A parziale conferma di questa ipotesi si può prendere in considerazione la curva di produttività di idrogeno del PtSnK/Al₂O₃ con 50 ppm di zolfo (figura 4.2) che disattiva con un andamento molto simile a quello del Pt 3,66%/Al₂O₃ con 500 ppm. La fase iniziale di saturazione dei siti attivi nel caso del catalizzatore bimetallico infatti non si verifica da momento che la quantità di platino è solo dell'uno per cento, tuttavia l'andamento di disattivazione è molto simile a quello registrato per il Pt 3,66%/Al₂O₃ con 500 ppm dopo le 5 ore di reazione.

Dopo aver verificato l'attività deidrogenante del catalizzatore bimetallico Pd₂Pt₁ ed aver indagato il comportamento in presenza di zolfo del Pt 3,66%/Al₂O₃ si è valutata la stabilità in presenza di zolfo di tutti e quattro i bimetallici Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁, Pd₃Pt₁ e Pd₄Pt₁ e del monometallico Pd 2%/Al₂O₃ alimentando surrogato con 50 ppm di zolfo.

In prima battuta sono confrontate nella figura 4.10 le prove con e senza i 50 ppm di zolfo per il Pd₂Pt₁. Ciò che emerge è che nella prova con lo zolfo si registra una curva di produttività di idrogeno quasi sovrapponibile a quella ottenuta alimentando surrogato puro, infatti solo dopo le 7 ore di reazione si ha una leggera discrepanza nella disattivazione del catalizzatore che porta la produttività al di sotto dei 1000 NL H₂/(h*Kg) in corrispondenza della tredicesima ora di reazione.

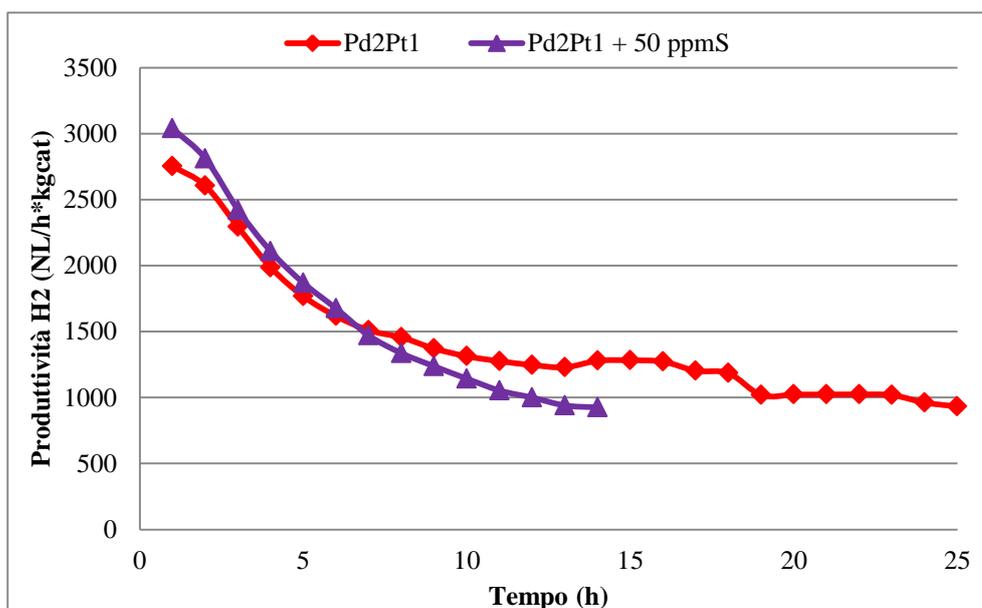


Figura 4.10 Produttività di H₂ alimentando surrogato puro e surrogato con 50 ppm zolfo (come 3-metiltofene) per il catalizzatore Pd₂Pt₁

Il raggiungimento dei 1000 NL H₂/(h*Kg) nel caso dell'alimentazione con 50 ppm di S avviene circa 10 ore prima rispetto alla prova con surrogato puro, il che sta a significare che la disattivazione non è causata esclusivamente dal coke ma sicuramente anche da un parziale avvelenamento dei siti attivi da parte del 3 metil-tiofene. In ogni caso, escludendo il Pt 3,66%/Al₂O₃, per nessun catalizzatore testato precedentemente era stata registrata una così piccola perdita di produttività tra la prova senza zolfo e la prova con 50 ppm. Quindi anche per il catalizzatore con rapporto molare Pd:Pt=2 a più alto tenore di fase attiva è dimostrata la capacità di resistere perlomeno in maniera parziale allo zolfo.

In figura 4.11 sono mostrate le prove con alimentazione contenente 50 ppm dei catalizzatori bimetallici e del Pd 2%/Al₂O₃. A prima vista è lampante il fatto che il miglioramento delle prestazioni catalitiche segua l'aumento della quantità di platino pertanto la discontinuità evidenziata in figura 4.5 viene persa nei catalizzatori a contenuto metallico maggiore. Tuttavia se si prendono in considerazione solo gli andamenti della produzione di idrogeno indipendentemente dalla produttività iniziale si nota che il Pd₂Pt₁ presenta una velocità di disattivazione che cala progressivamente nel corso test catalitico. Mentre per i catalizzatori a maggior rapporto Pd:Pt si ottengono produttività che diminuiscono molto velocemente al di sotto dei 1000 NL H₂/(h*Kg).

Ancora diverso è il comportamento del Pd₁Pt₁ che fornisce produttività iniziali elevate (4000 NL H₂/(h*Kg)) ma che dopo 14 ore di reazione è di poco più attivo del Pd₂Pt₁. Questa calante disattivazione da parte del Pd₂Pt₁ potrebbe indicare che l'andamento della produzione di idrogeno sia tipo asintotico e che quindi per apprezzare il raggiungimento del plateau sia necessario un test catalitico di durata maggiore.

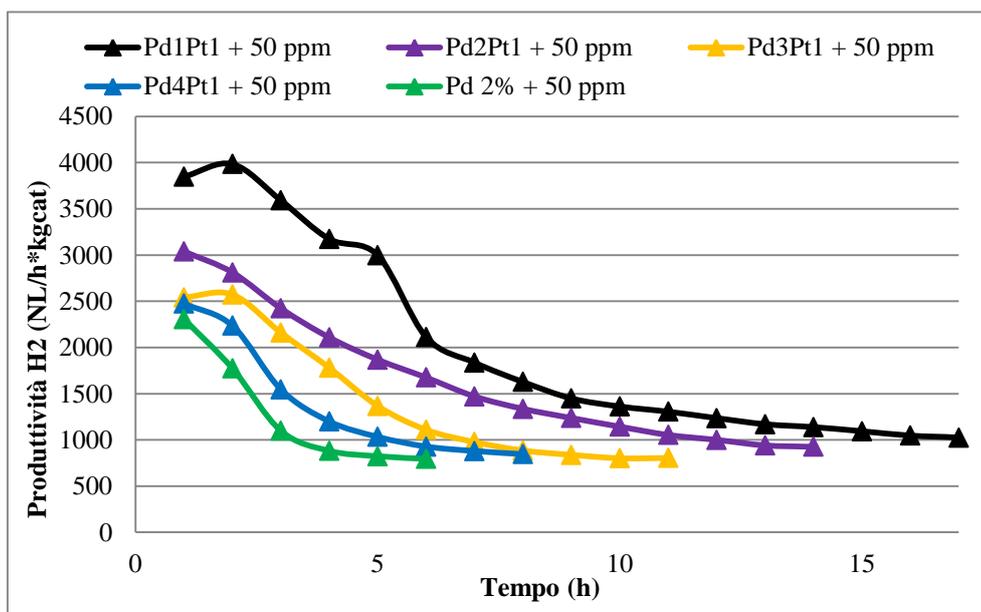


Figura 4.11 Produttività di H₂ alimentando surrogato contenente 50 ppm di zolfo (come 3- metiltiofene) per i catalizzatori Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁, Pd₃Pt₁, Pd₄Pt₁ e Pd 2%/Al₂O₃

I catalizzatori Pd₁Pt₁ e Pd₂Pt₁ che si sono rivelati essere i più attivi in presenza di zolfo sono stati testati successivamente con un'alimentazione a maggior contenuto di 3-metil tiofene (500 ppm di S).

Le prove sono state fatte proseguire anche se la produttività di idrogeno era diminuita ben al di sotto di 1000 NL H₂/(h*Kg) con lo scopo di verificare quanto ipotizzato precedentemente, cioè se il calo di produzione di idrogeno raggiunta una certa soglia di disattivazione si fermasse o meno. Effettivamente quello che si può vedere dalla Figura 4.12 è che non solo il Pd₂Pt₁ alla quindicesima ora di reazione raggiunge la stessa produttività dell'altro catalizzatore bimetallico ma anche che la produttività si mantiene pressoché costante dopo le 10 ore di reazione.

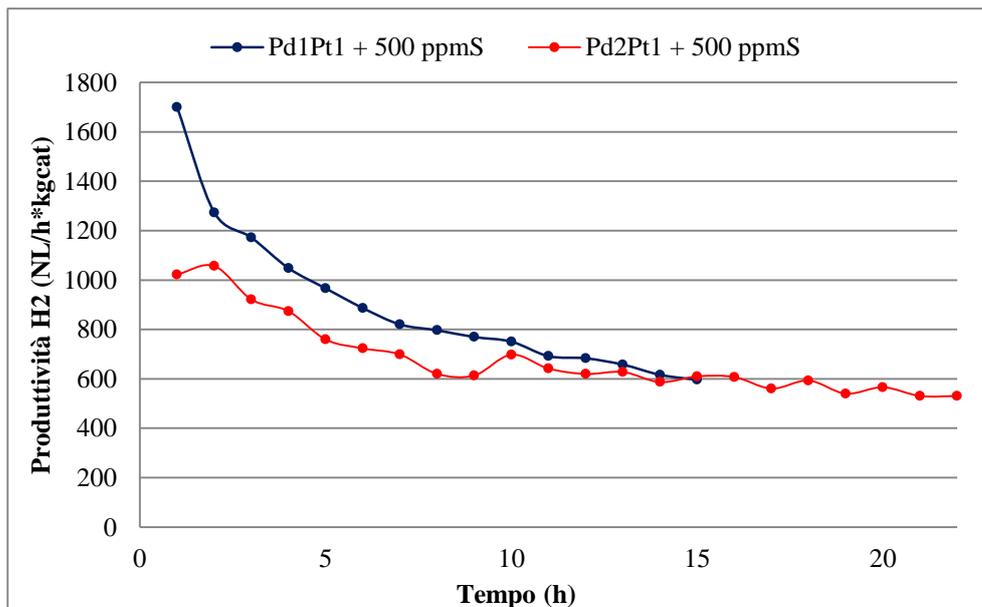


Figura 4.12 Produttività di H₂ alimentando surrogato contenente 500 ppm di zolfo (come 3- metiltiofene) per i catalizzatori Pd₁Pt₁ e Pd₂Pt₁

4.2 Caratterizzazione catalizzatori freschi

Al fine di spiegare i risultati catalitici dei catalizzatori a carico metallico maggiore questi campioni sono stati sottoposti ad approfondite indagini di caratterizzazione.

Per prima cosa, il supporto ed i catalizzatori calcinati mostrati in tabella 4.1 sono stati sottoposti ad analisi porosimetriche con lo scopo di ottenere i relativi dati di area superficiale, volume e diametro medio dei pori e verificare se il comportamento in reazione dei catalizzatori sia inficiato o meno da una non buona distribuzione del carico elevato di metallo sulla superficie del supporto.

Campione	Area superficiale BET (m ² /g)	Volume pori (cm ³ /g)	Diametro pori (Å)
Supporto	136	0,462	111
Pt 3,66%/Al₂O₃	143	0,445	108
Pd 2%/Al₂O₃	142	0,423	104
Pd₂Pt₁	146	0,469	111
Pd₄Pt₁	142	0,423	104

Tabella 4.1 Porosità ed area superficiale del supporto e dei catalizzatori calcinati a base di Pd/Pt

I valori di area superficiale dei catalizzatori sono compresi tra 142 m²/g e 146 m²/g e non si discostano significativamente dai 136 m²/g dell'allumina, perciò si può dedurre che il metodo di sintesi e la maggiore quantità di fase attiva non modificano la superficie del supporto non producendo effetti indesiderati come l'occlusione dei pori da parte delle particelle metalliche. Infatti, come si può vedere anche dalla distribuzione dei volumi e delle aree interne dei pori delle figure 4.13 e 4.14, per i cinque campioni non emergono differenze sostanziali.

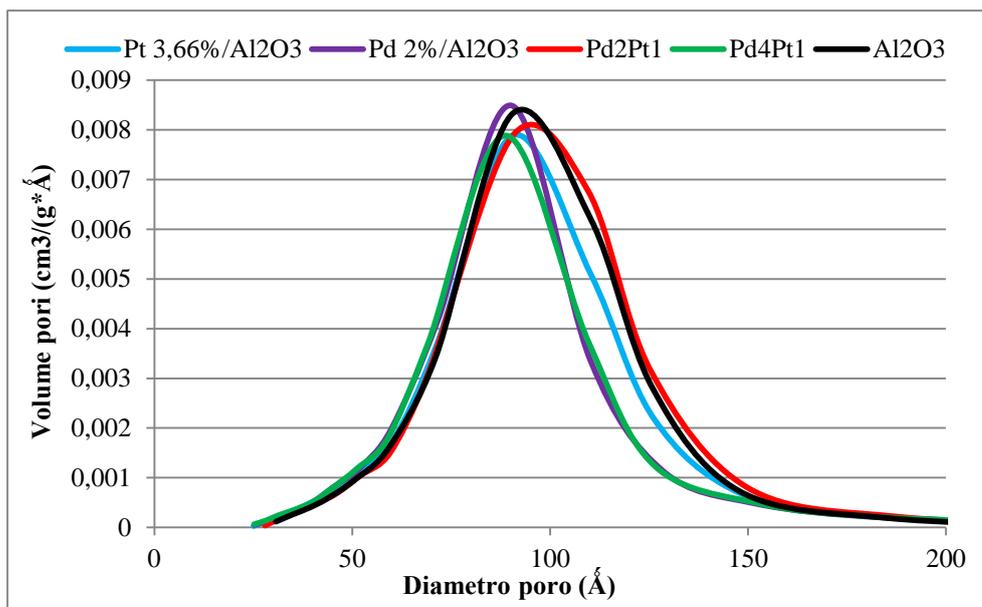


Figura 4.13 Distribuzione del volume dei pori dei catalizzatori Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd₂Pt₁, Pd₄Pt₁, Pd 2%/Al₂O₃ e del supporto calcinati

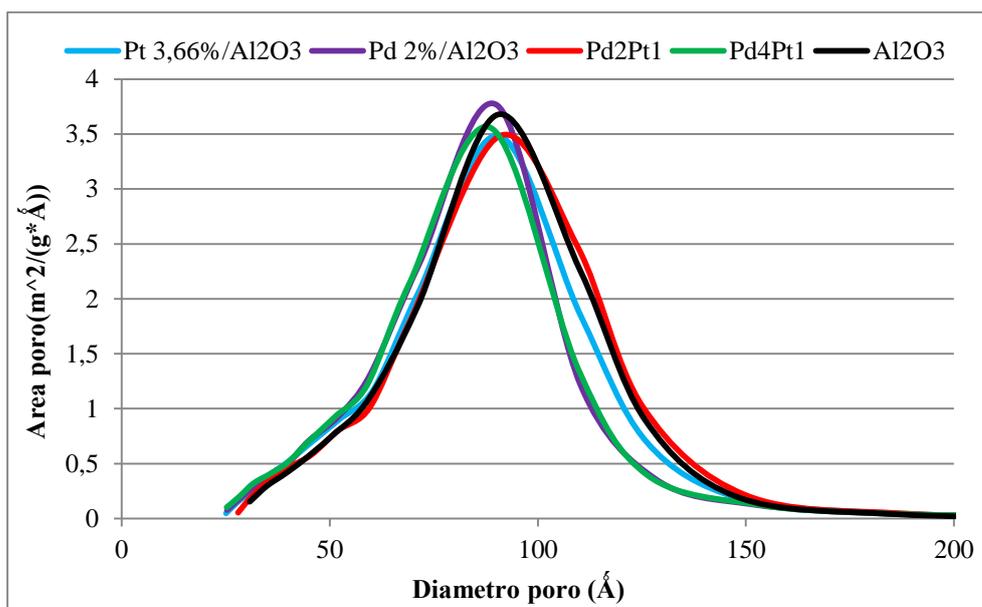


Figura 4.14 Distribuzione dell'area interna dei pori dei catalizzatori Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd₂Pt₁, Pd₄Pt₁, Pd 2%/Al₂O₃ e del supporto calcinati

Per tutti i campioni sono state registrate curve di adsorbimento e desorbimento riconducibili al tipo "H4", a titolo di esempio sono riportate in figura 4.15 quelle riferite al supporto calcinato ed al catalizzatore Pt 3,66%/Al₂O₃. Come si può vedere le due curve danno luogo ad isteresi che si presenta in maniera analoga sia per i catalizzatori monometallici che per i bimetallici. Quindi non solo l'impregnazione ma anche il tipo di fase attiva non altera la conformazione porosimetrica dell'allumina.

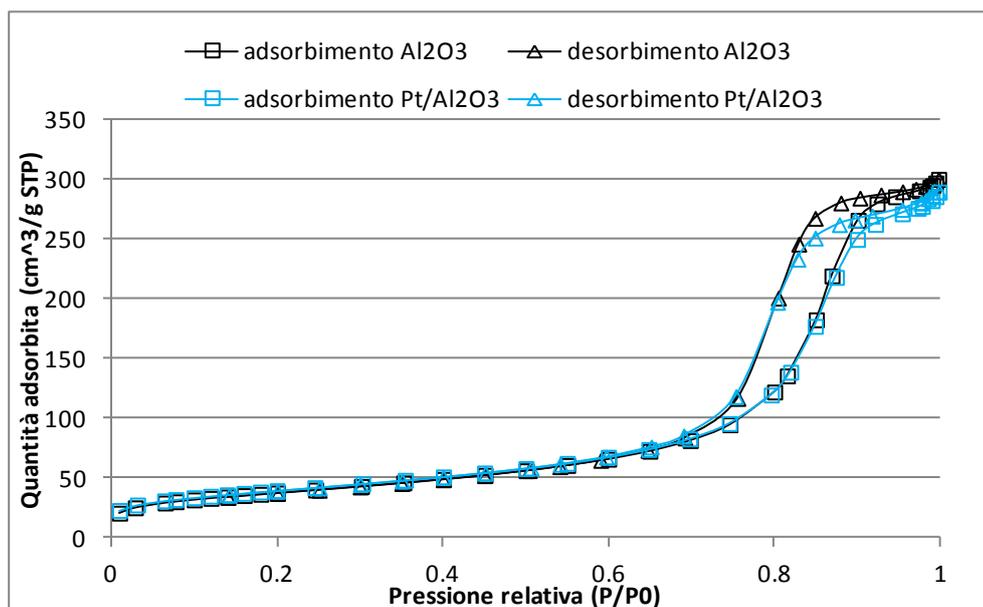


Figura 4.15 Curve di adsorbimento e desorbimento del supporto calcinato e del Pt 3,66%/Al₂O₃ calcinato

Gli stessi catalizzatori calcinati sono stati caratterizzati anche mediante diffrazione ai raggi X. In figura 4.16 sono riportati i relativi diffrattogrammi per i cinque campioni. Il supporto dà luogo a riflessi tipici delle fasi γ e δ dell'allumina. Mentre negli altri pattern di diffrazione sono distinguibili segnali riconducibili a fasi contenenti platino e palladio. Se si prendono in considerazione i campioni monometallici si può osservare come la fase di calcinazione produca un diverso stato di ossidazione per i due metalli. Per il Pt 3,66%/Al₂O₃ l'unica fase distinguibile è il platino metallico (01-087-0646) di cui sono evidenti tre riflessi a 39,8°, 46,3° e 67,5° 2 θ corrispondenti rispettivamente alle famiglie di piani [1,1,1], [2,0,0] e [2,2,0]. Quest'evidenza sperimentale non è sorprendente in quanto il platino essendo un metallo nobile tende a ridursi con il solo aumento della temperatura. In particolare il PtO₂ bulk a 350°C si decompone producendo ossigeno e platino metallico [7], quindi è lecito attendersi che già dopo il trattamento di calcinazione possa essersi formato del metallo ridotto. Tuttavia, ciò non porta necessariamente a sostenere che ossidi di platino siano totalmente assenti poiché è riportato in letteratura che l'allumina, interagendo con il metallo, li stabilizza, aumentandone la temperatura di autoriduzione a 500-600 C° [8,9].

Anche nel pattern di diffrazione del catalizzatore Pd 2%/Al₂O₃ è presente un segnale attribuibile alla fase cubica a facce centrate del Pd metallico (01-088-2335), più precisamente, la spalla a 45,5° 2 θ corrispondente ai piani [2,0,0]. Tuttavia, l'intensità

risulta notevolmente più bassa rispetto a quella del corrispondente [2,0,0] del platino. Questo risultato può essere giustificato da tre effetti.

Innanzitutto, a parità di sistema cristallino, il platino per via della densità elettronica più alta ha una maggior capacità di diffondere la radiazione X e quindi dà luogo a segnali di diffrazione per natura più intensi rispetto al palladio. A tal proposito, si noti come i riflessi del platino, pur essendo solo il 3,66 % del peso totale del campione, risaltino su quelli del supporto il quale è costituito da elementi a basso peso atomico e quindi con pochi elettroni negli orbitali.

Inoltre, dal diffrattogramma del palladio sono osservabili a $33,9^\circ$ e $54,8^\circ$ 2θ i riflessi dei piani [1,0,1] e [1,1,2] del PdO (00-006-0515), la cui presenza giustifica una minor quantità di palladio metallico nel Pd 2%/Al₂O₃ rispetto al Pt⁰ del Pt 3,66%/Al₂O₃ il cui spettro di diffrazione non mostra riflessi imputabili ad ossidi di platino. Peraltro, l'individuazione della fase PdO nei campioni calcinati è in accordo con quanto riportato da altri autori [10-12].

L'ultimo aspetto che va preso in considerazione è la dimensione delle particelle che si osservano dalle micrografie, che verranno mostrate successivamente. Quelle del platino sono mediamente più grandi di quelle del palladio i cui diametri, in alcuni casi, raggiungono dimensioni subnanometriche. Ciò si ripercuote sulla forma del riflesso ed in particolare sulle altezze dei segnali, che nel caso del palladio, possono diminuire per via delle piccole dimensioni dei domini cristallini giustificando una più difficoltosa individuazione di palladio metallico.

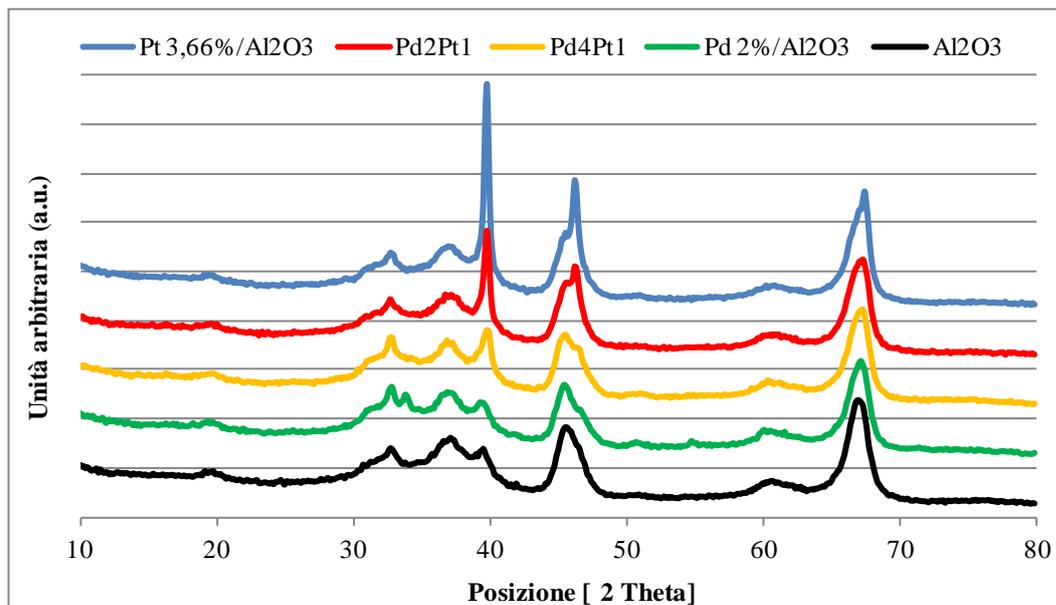


Figura 4.16 Diffrattogrammi dell'allumina calcinata SCFa140 Sasol utilizzata come supporto e dei catalizzatori calcinati Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd 2%/Al₂O₃, Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁

Dai pattern di diffrazione dei campioni misti Pd_2Pt_1 e Pd_4Pt_1 è possibile osservare non solo che la calcinazione consente di ottenere particelle metalliche ma si può anche ipotizzare la formazione di una fase contenente sia palladio che platino. In generale, anche per i sistemi bimetallici si può notare la presenza di una fase metallica ridotta che genera due riflessi in corrispondenza ai due segnali delle famiglie di piani $[1,1,1]$ e $[2,0,0]$ del Pt^0 e Pd^0 . L'intensità dei segnali aumenta passando dal Pd_4Pt_1 al Pd_2Pt_1 coerentemente con l'aumento della quantità di platino. Un aspetto importante da sottolineare è l'assenza di riflessi attribuibili al PdO . Per i campioni bimetallici era lecito attendersi una diminuzione dell'intensità del riflesso del palladio ossido in confronto a quello del Pd 2%/ Al_2O_3 dato il minore tenore di palladio. Tuttavia, le percentuali di Pd rispetto alle moli totali di metallo depositate sono l'80 % e il 66 % rispettivamente per il Pd_4Pt_1 ed il Pd_2Pt_1 perciò la totale scomparsa del riflesso a $34^\circ 2\theta$ è piuttosto significativa. Una plausibile giustificazione può consistere nel fatto che la copresenza dei due metalli determini una stabilizzazione della forma metallica del palladio in particelle molto piccole i cui riflessi sono troppo poco intensi. Un'altra ipotesi possibile è che del palladio metallico formi la lega con il platino. A tal proposito nelle figure 4.17 e 4.18 sono confrontate le zone dei pattern dei quattro catalizzatori in cui cadono i riflessi dei piani $[111]$ e $[200]$ delle fasi metalliche del palladio e del platino.

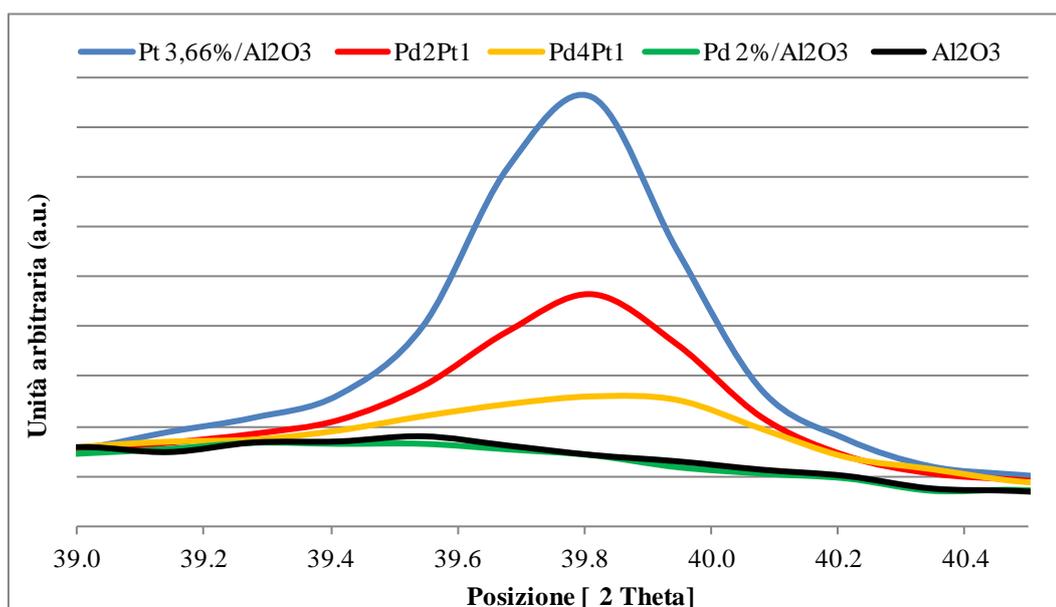


Figura 4.17 Diffratogrammi dell'allumina calcinata SCFa140 Sasol utilizzata come supporto e dei catalizzatori calcinati $\text{Pt 3,66\%/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd 2\%/Al}_2\text{O}_3$, Pd_2Pt_1 e Pd_4Pt_1

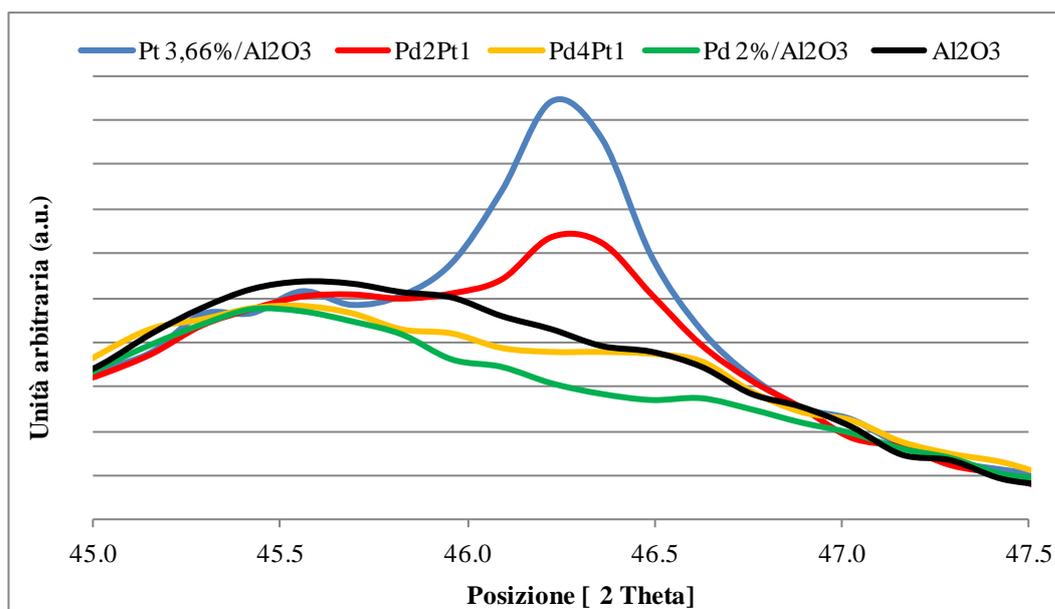


Figura 4.18 Diffratogrammi dell'allumina calcinata SCFa140 Sasol utilizzata come supporto e dei catalizzatori calcinati Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd 2%/Al₂O₃, Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁

In entrambe le figure si riscontra lo stesso andamento per i quattro campioni che può essere ricondotto alla variazione del rapporto tra i due metalli: la progressiva diminuzione di platino determina una diminuzione dell'intensità dei riflessi ed uno spostamento degli stessi ad angoli maggiori.

Il primo effetto può essere giustificato ricordando quanto osservato nei pattern dei campioni monometallici, cioè che i segnali del palladio metallico sono intrinsecamente meno intensi e quindi più difficilmente individuabili. Mentre, l'aumento dell'angolo di diffrazione potrebbe indicare la formazione di una fase tipo soluzione solida.

Per spiegare questa conclusione è utile ricordare che il platino ed il palladio metallici hanno la stessa struttura cristallina cubica a facce centrate perciò la differenza negli angoli di diffrazione dei riflessi per una data famiglia di piani dipende esclusivamente dalla distanza interplanare e quindi dalla dimensione degli atomi. Essendo il raggio atomico del palladio leggermente più piccolo di quello del platino la differenza degli angoli di diffrazione è minima. Per esempio, per i piani [111] nel caso del Pd⁰ il riflesso si dovrebbe registrare a 40,0° 2θ mentre per il Pt⁰ a 39,8° 2θ. I pattern dei sistemi misti Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁ presentano il centro dei segnali corrispondenti alla famiglia [111] proprio nell'intervallo compreso tra 39,8° e 40,0° 2θ.

Anche per i piani [2,0,0] vale lo stesso discorso, infatti i campioni bimetallici presentano il riflesso corrispondente tra 46,3° e 46,5° 2θ che sono gli angoli di riflessione per la medesima famiglia di piani per il Pt⁰ ed il Pd⁰. Queste evidenze sperimentali si possono

imputare alla formazione di una soluzione solida i cui segnali di diffrazione sono spostati ad angoli maggiori rispetto al platino metallico per via degli atomi di palladio che sostituendosi agli atomi di platino diminuiscono la distanza tra i piani.

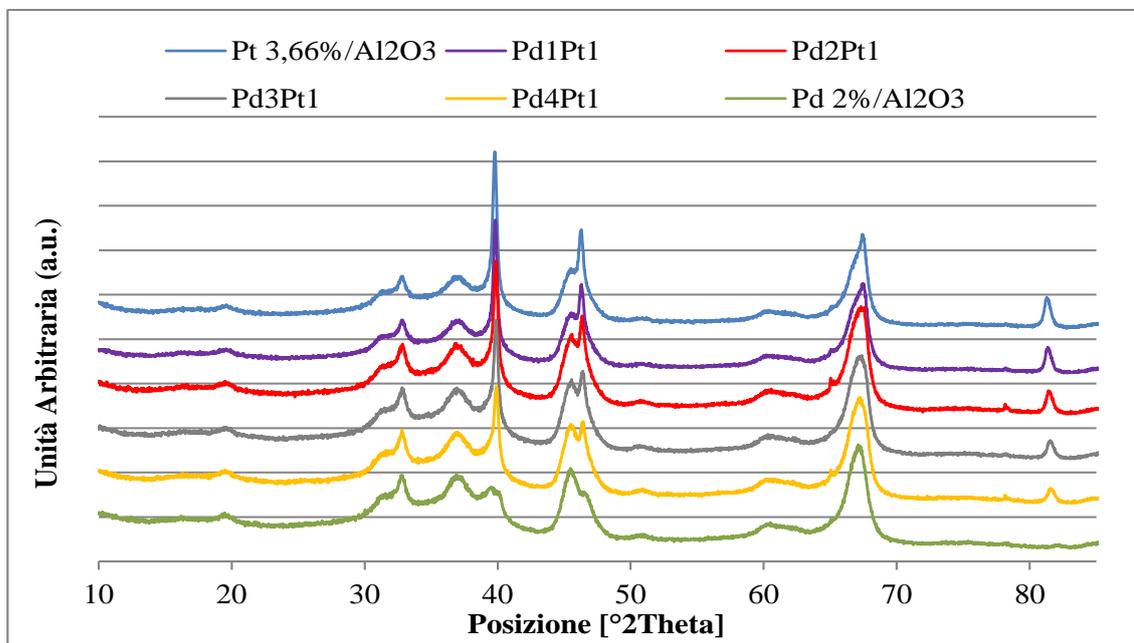


Figura 4.19 Diffrattogrammi dei catalizzatori ridotti Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd 2%/Al₂O₃, Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁, Pd₃Pt₁ e Pd₄Pt₁

Quest'effetto è ancora più evidente se si vanno ad analizzare i pattern di diffrazione dei catalizzatori ridotti (Figura 4.19).

Il primo aspetto da notare è che non vi è la presenza di riflessi attribuibili ad ossidi per nessuno dei campioni analizzati contrariamente a quanto evidenziato prima per il catalizzatore Pd 2%/Al₂O₃ calcinato. Per cui i due metalli dopo lo step di riduzione si trovano in uno stato ridotto, a meno che eventuali specie ossidate più difficili da ridurre siano in quantità troppo basse per poter essere individuate con la tecnica di diffrazione ai raggi X.

Come già anticipato, anche nei pattern dei campioni ridotti si può rilevare lo stesso andamento registrato per i calcinati. Gli ingrandimenti in figura 4.20 e 4.21 dimostrano ancora meglio come il rapporto Pd/Pt influisca sulla posizione del picco di diffrazione. Infatti si può vedere da entrambe le figure come ancora una volta la posizione 2θ dei riflessi aumenti progressivamente con la diminuzione del tenore di platino.

Un altro aspetto in comune da sottolineare è la scarsa intensità dei segnali del Pd⁰ per il catalizzatore Pd 2%/Al₂O₃. Infatti, se non fosse per la piccola spalla a 46,5° 2θ il

diffattogramma coinciderebbe con quello dell'allumina calcinata. Pertanto l'ipotesi avanzata precedentemente, secondo la quale nel diffattogramma del Pd 2%/Al₂O₃ calcinato non vi erano picchi intensi riferibili a Pd⁰ a causa del PdO, è da scartare. Di conseguenza la piccola dimensione delle particelle, che saranno mostrate successivamente con le micrografie del SEM e del TEM, risulta la spiegazione più attendibile.

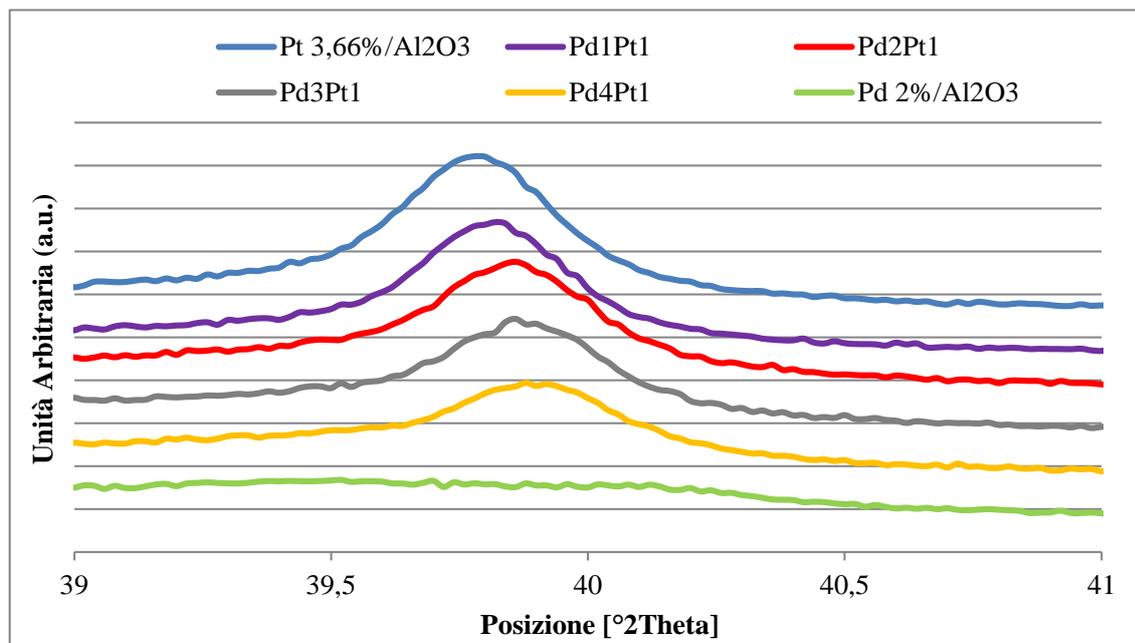


Figura 4.20 Diffattogrammi dei catalizzatori ridotti Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd 2%/Al₂O₃, Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁, Pd₃Pt₁ e Pd₄Pt₁

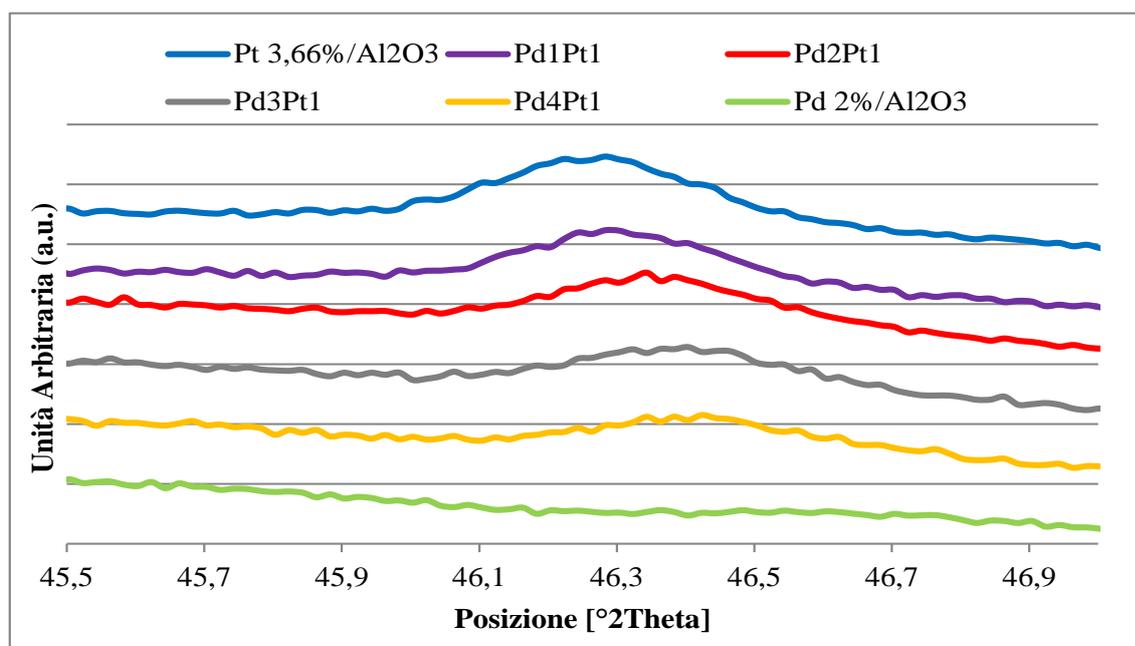


Figura 4.21 Diffattogrammi dei catalizzatori ridotti Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd 2%/Al₂O₃, Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁, Pd₃Pt₁ e Pd₄Pt₁

Dalle analisi al SEM si è potuto risalire alle dimensioni dei grani dell'allumina che da come si può osservare dalla figura 4.22, in cui è mostrata l'immagine ottenuta con lente InLens in alto vuoto del catalizzatore Pd₂Pt₁, sono nell'ordine di grandezza di qualche micrometro.

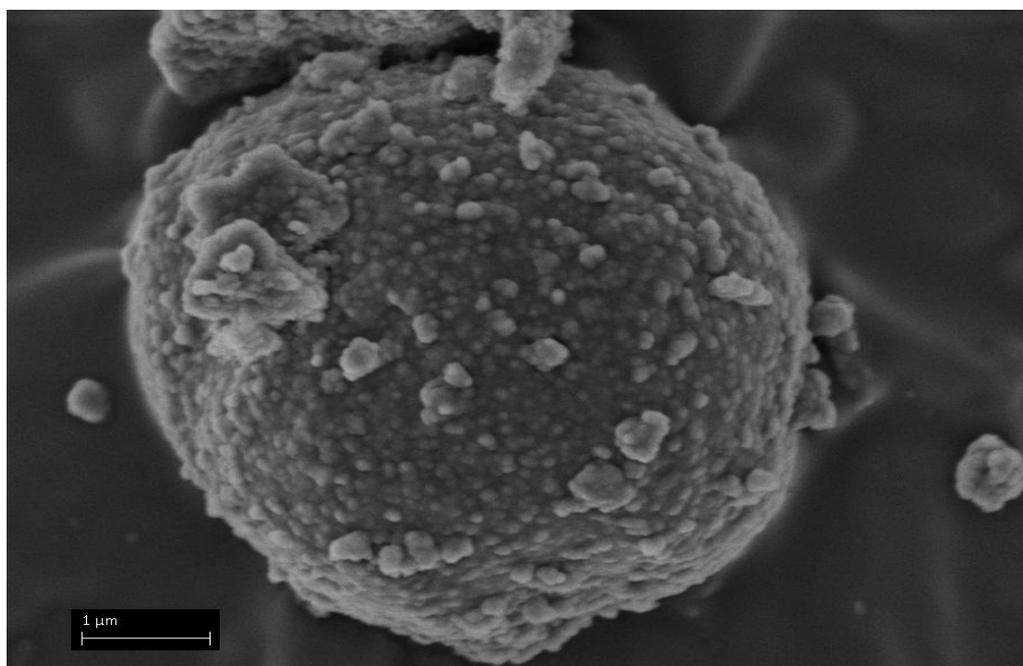


Figura 4.22 Immagine SEM InLens in alto vuoto di un grano del catalizzatore Pd₂Pt₁

Di seguito sono mostrate le micrografie SEM in backscattered dei campioni ridotti Pd 2%/Al₂O₃, Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁ (Figure 4.23 (a), 4.24 (a) e 4.25 (a)). Dalle immagini si può notare come in tutti e tre i campioni le particelle metalliche ridotte abbiano dimensioni nanometriche. Inoltre, le micrografie confermano la bontà del metodo di preparazione dei catalizzatori in quanto la dispersione delle particelle sui grani del supporto appare uniforme. Infatti, non sono evidenziabili grossi agglomerati di particelle metalliche.

Ulteriori informazioni si possono ottenere dalle mappature con sonda EDS. Se si prendono per esempio in considerazione le immagini (a) e (b) della figura 4.23 dove sono esposte rispettivamente l'immagine backscattered di un grano del supporto del catalizzatore Pd 2%/Al₂O₃ e la corrispondente mappatura sul palladio, si può osservare come non tutte le particelle di palladio siano visibili dalla figura (a). Perciò sembra che le dimensioni delle particelle di palladio ridotto non siano centrate attorno ad un'unica dimensione ma anzi è più probabile che sul supporto siano depositate particelle sia grandi che piccole.

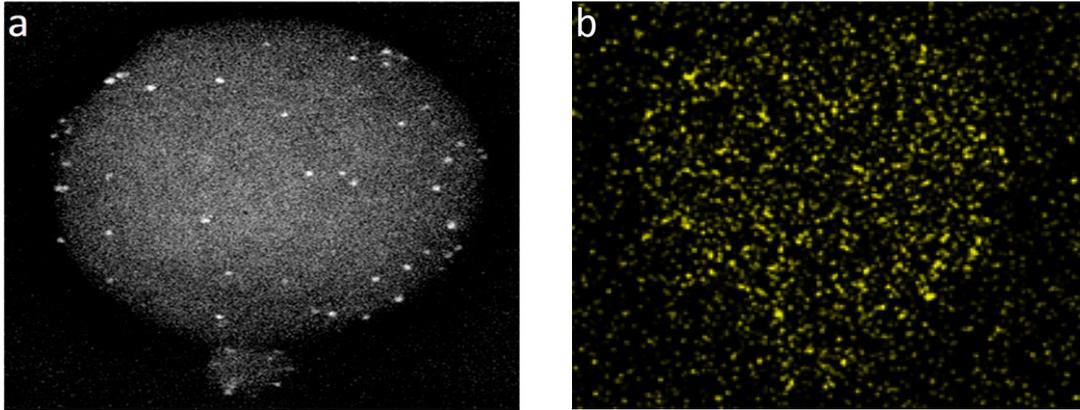


Figura 4.23 (a) Immagine SEM backscattered Pd 2%/Al₂O₃, (b) mappatura EDS serie L del palladio

Anche per i sistemi misti Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁ (Figura 4.24 e 4.25) si può notare la presenza di particelle molto piccole contenenti solo palladio non individuabili se non con la mappatura EDS. Invece, tutt'altro comportamento si registra per il platino, che come si può vedere dal confronto delle immagini 4.24 (a)-(c) e 4.25 (a)-(c), dà luogo a particelle di dimensioni maggiori ben visibili anche nelle micrografie backscattered.

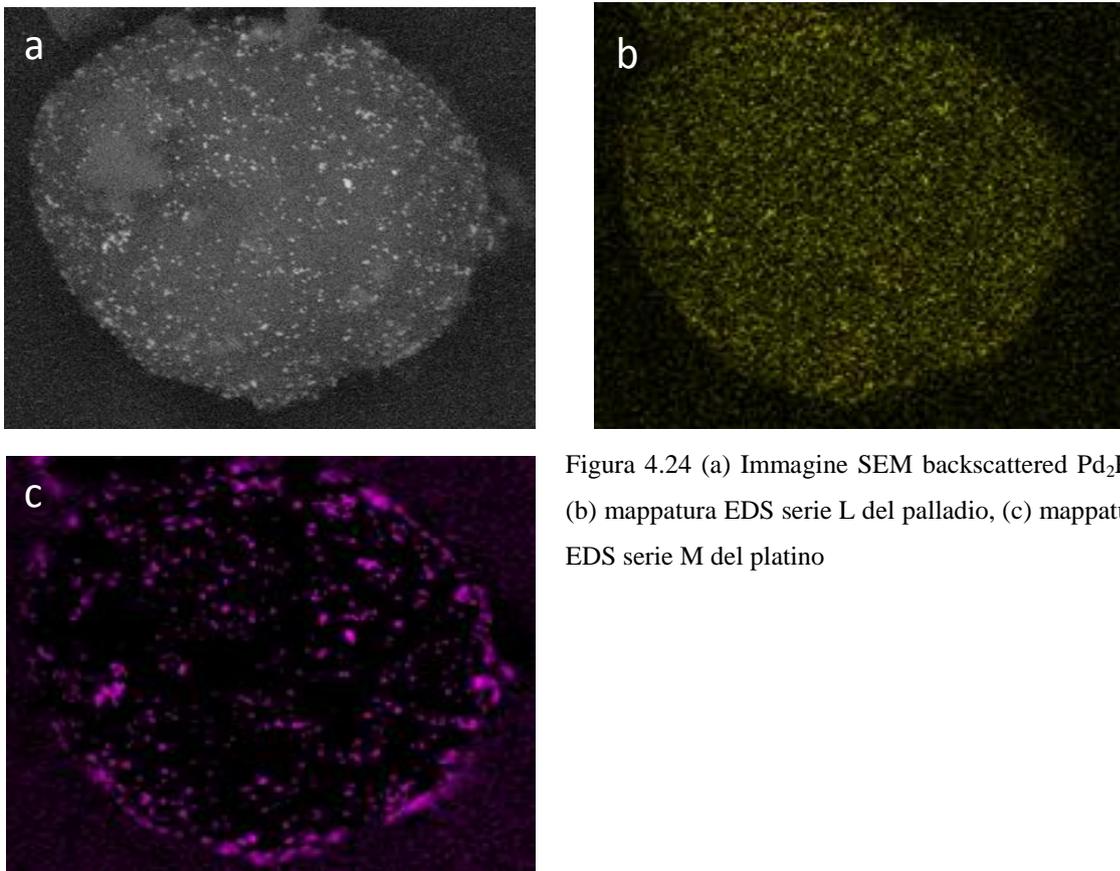


Figura 4.24 (a) Immagine SEM backscattered Pd₂Pt₁, (b) mappatura EDS serie L del palladio, (c) mappatura EDS serie M del platino

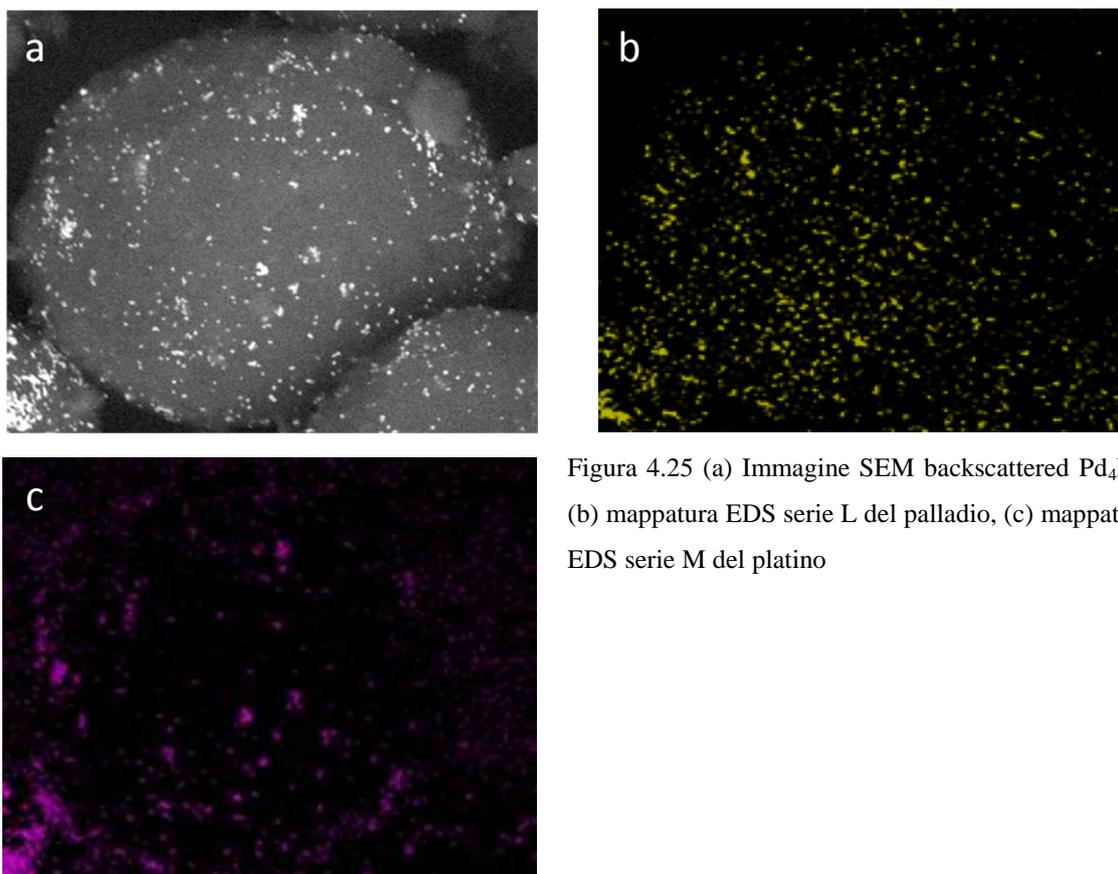


Figura 4.25 (a) Immagine SEM backscattered Pd_4Pt_1 , (b) mappatura EDS serie L del palladio, (c) mappatura EDS serie M del platino

Oltre alle informazioni riguardanti la dispersione e la dimensione delle particelle, grazie alle immagini SEM effettuate con sonda EDS (figure 4.24 (b),(c) e 4.25 (b),(c)) si è in grado di evidenziare la formazione di una lega Pd/Pt confermando quanto osservato con l'analisi XRD. Infatti, in corrispondenza delle particelle di platino vi è anche del palladio. Perciò nei catalizzatori bimetallici sembra che dopo riduzione i metalli formino due fasi distinte: la prima consistente in piccole particelle di solo palladio e l'altra costituita da particelle di dimensioni maggiori contenenti entrambi i metalli. Anche gli spettri EDS eseguiti sul catalizzatore Pd_4Pt_1 confermano quello che si intuiva dalle immagini a cui si è fatto riferimento precedentemente.

Infatti, nelle figure 4.26 (a) e (b) si osserva che in base al punto di analisi si ottengono due tipi di spettri. Il primo (figura 4.26 (a)) attribuibile alle particelle di lega dal momento che vengono registrati sia i segnali del platino che del palladio ed il secondo (figura 4.26 (b)) imputabile alle piccole particelle monometalliche di palladio.

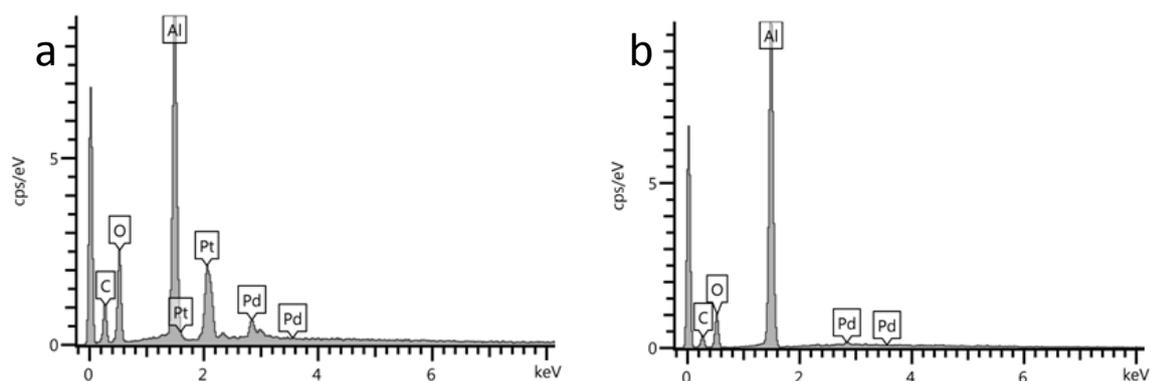


Figura 4.26 (a) (b) spettri EDS per il catalizzatore Pd₄Pt₁

Valutazioni di carattere quantitativo riguardo ai diametri delle particelle si possono effettuare grazie alle immagini TEM eseguite sui campioni Pd 2%/Al₂O₃, Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁. Nella figura 4.27 è riportato l'istogramma riferito alla dimensione delle particelle metalliche per il campione Pd₂Pt₁. La distribuzione è bimodale con i due massimi centrati su 1,5 nm e 33 nm. Questo risultato è coerente a quanto si era ipotizzato nelle micrografie SEM. Per quanto riguarda gli altri tre catalizzatori, non sono riportati gli istogrammi delle distribuzioni, tuttavia solo per l'altro campione bimetallico si ottengono particelle distribuite nello stesso modo. Per i monometallici infatti la fase attiva si deposita in maniera diversa sulla superficie del supporto. In particolare nel Pd 2%/Al₂O₃ si vede che la maggior parte delle particelle hanno diametri di circa 1 nm e le rimanenti sono attorno ai 50 nm. Mentre per il Pt 3,66%/Al₂O₃ la distribuzione è praticamente opposta a quella appena descritta per il Pd 2%/Al₂O₃. Cioè vi è un grande numero di particelle con diametri che si aggirano sui 50-60 nm e la restante parte di 2 nm all'incirca, peraltro distribuzioni molto simili sono state già riscontrate in altri catalizzatori Pt-γAl₂O₃[13]. Da notare che in tutti i campioni le particelle assumono dimensioni o grandi, circa 50-60 nm, o piccole, 1-2 nm, e che quindi pochissime sono quelle di dimensioni intermedie comprese tra i due massimi di distribuzione.

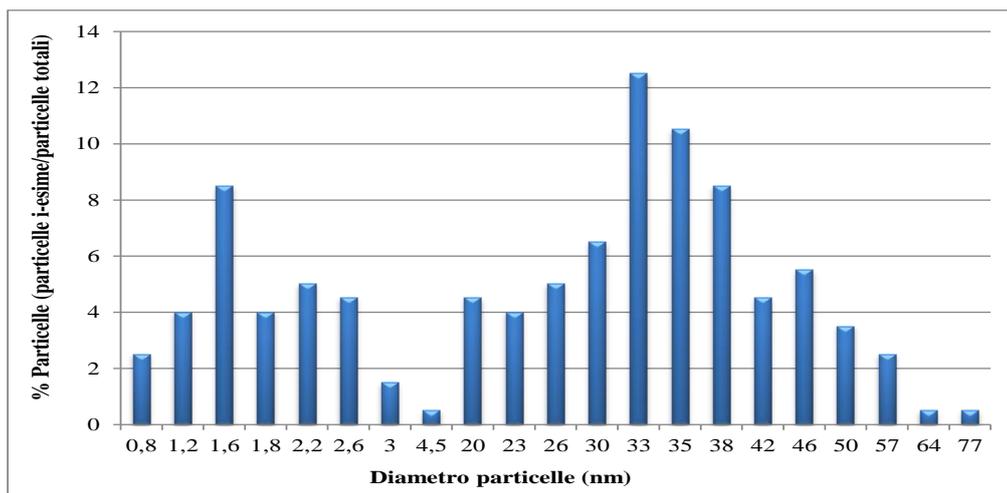


Figura 4.27 Distribuzione dei diametri delle particelle metalliche sul catalizzatore Pd₂Pt₁

Dalle micrografie delle figure 4.28 e 4.29 si può apprezzare quanto appena descritto. Nelle figure 4.28 sono evidenziate le particelle di dimensioni maggiori per tutti e quattro i catalizzatori, mentre sono necessarie le micrografie HRTEM (figura 4.29) per rendere visibili le particelle più piccole che sono evidenziate con le frecce. Dalle stesse immagini si può anche notare come il supporto sia costituito da nanocristalli di Al₂O₃ di dimensioni comprese tra 10 e 30 nm.

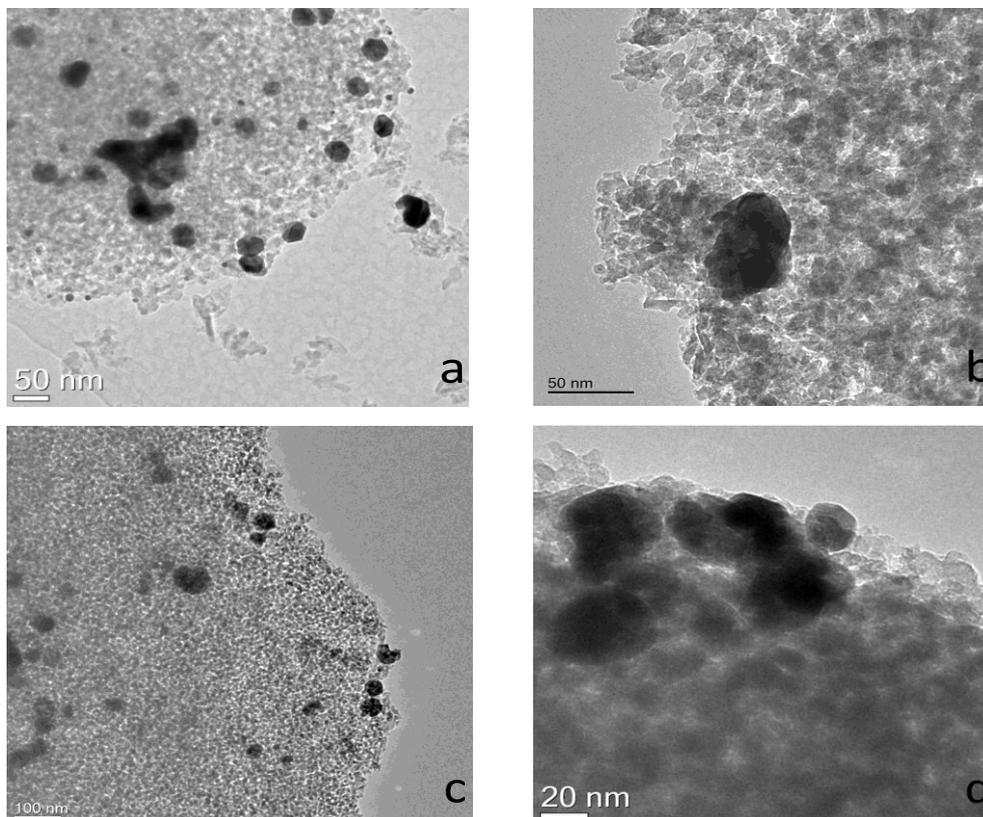


Figura 4.28 Micrografie TEM (a) Pt 3,66%/Al₂O₃, (b) Pd 2%/Al₂O₃, (c) Pd₂Pt₁ e (d) Pd₄Pt₁

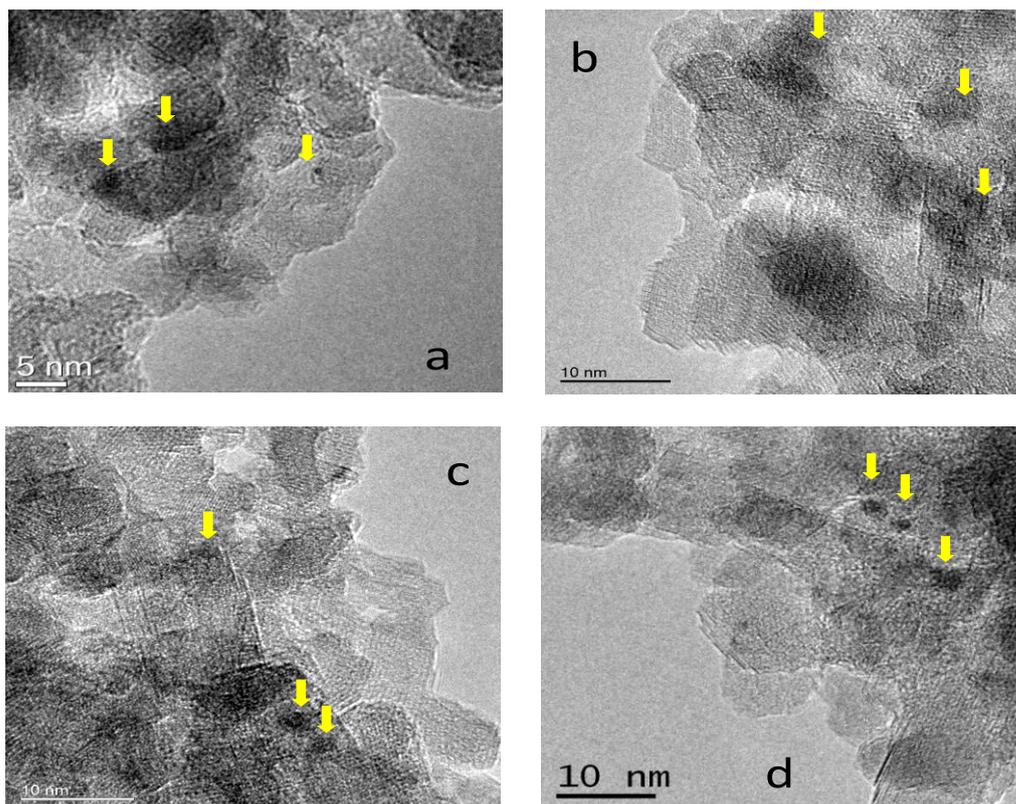


Figura 4.29 Micrografie HRTEM (a) Pt 3,66%/Al₂O₃, (b) Pd 2%/Al₂O₃, (c) Pd₂Pt₁ e (d) Pd₄Pt₁

Aldilà della valutazione delle dimensioni delle particelle metalliche con il TEM si è in grado di analizzare più approfonditamente la composizione e la struttura delle particelle bimetalliche dei campioni misti. In figura 4.30 è mostrata un'immagine STEM in contrasto Z del campione Pd₂Pt₁ accoppiata con due microanalisi X di due particelle. Dalla micrografia si possono rilevare numerose particelle aventi dimensioni di 2/3 nm, invece grazie alle microanalisi si è in grado di verificare come la composizione delle particelle dipenda dalla dimensione. Infatti lo spettro della microanalisi X eseguita su una particella di dimensioni inferiori ad 1 nm dimostra che in essa è contenuto quasi esclusivamente palladio. Invece l'altro spettro che è riferito ad una particella di circa 5 nm mostra la presenza di entrambi i metalli. Quest'evidenza è in accordo con quanto già ipotizzato precedentemente con la micrografia SEM.

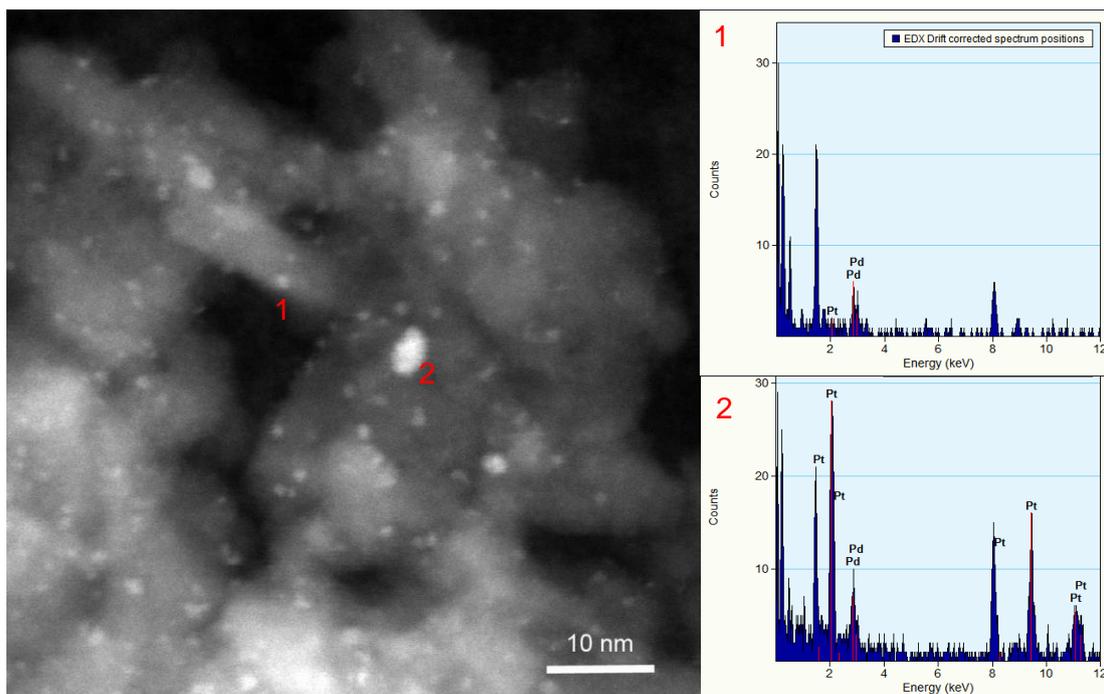


Figura 4.30 Immagine STEM del catalizzatore Pd₂Pt₁ e spettri in microanalisi X di due particelle

Nelle figura 4.31 (a) è mostrata una micrografia in backscattered dello stesso catalizzatore in cui è presente una particella bimetallica di circa 40nm, mentre nelle figure 4.31 (b) e (c) sono mostrate due analisi con sonda EDS della medesima particella da cui si può osservare come la traccia del palladio risulti più ampia rispetto a quella del platino.

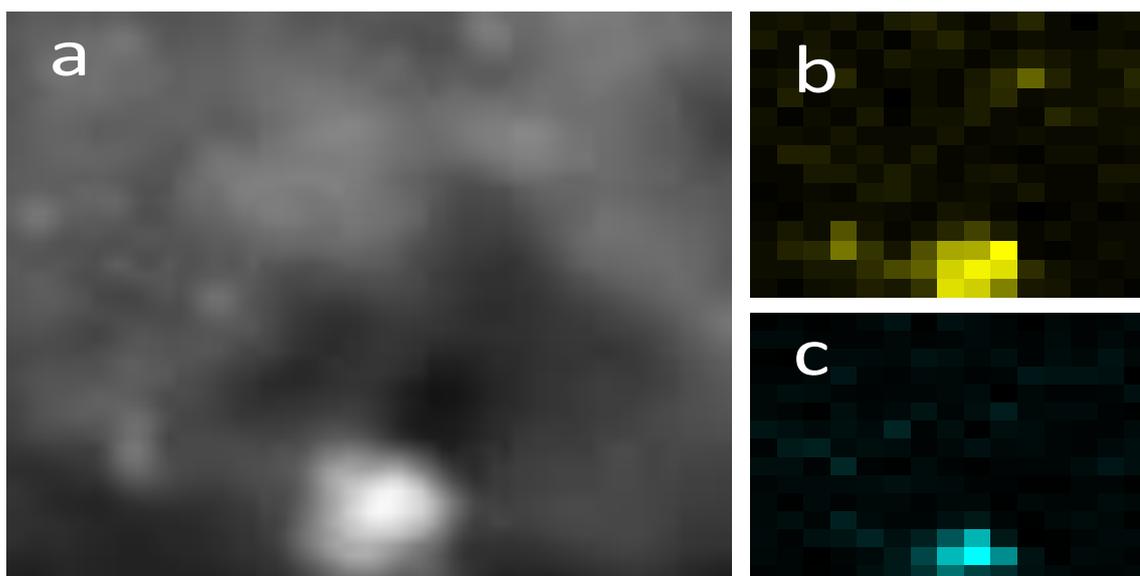


Figura 4.31 (a) micrografia backscattered del catalizzatore Pd₂Pt₁, (b) mappatura EDS serie K del palladio (c) mappatura EDS serie L del platino

Ciò vuol dire che nei campioni bimetallici perlomeno le particelle più grandi assumono una conformazione del tipo “core and shell”. Più precisamente il centro si arricchisce di platino in confronto allo strato superficiale in cui è presente sostanzialmente il solo palladio.

Ancor più esplicitiva è la figura 4.32 in cui sono presenti due diagrammi riferiti a due particelle di 40 e 50 nm del catalizzatore Pd₂Pt₁ che rappresentano i segnali del palladio e del platino ottenuti con sonda EDS. L’analisi è stata eseguita trasversalmente alle due particelle registrando punto per punto i segnali M, L e K dei due metalli. L’andamento che emerge è che i segnali del platino aumentano progressivamente verso la parte interna della particella fino a raggiungere un massimo in corrispondenza del centro. Per il palladio, invece, si osserva che i corrispondenti segnali si mantengono quasi costanti lungo il corso dell’analisi. Pertanto anche questa modalità di analisi conferma che il palladio si situa nella parte superficiale delle particelle andando a circondare il centro costituito in prevalenza dal platino. Quindi è stato nuovamente dimostrato che nei catalizzatori bimetallici Pd/Pt si formano particelle “core and shell” infatti questo tipo di conformazione è già stata individuata in altri lavori seppur con altre tecniche di caratterizzazione [14-19].

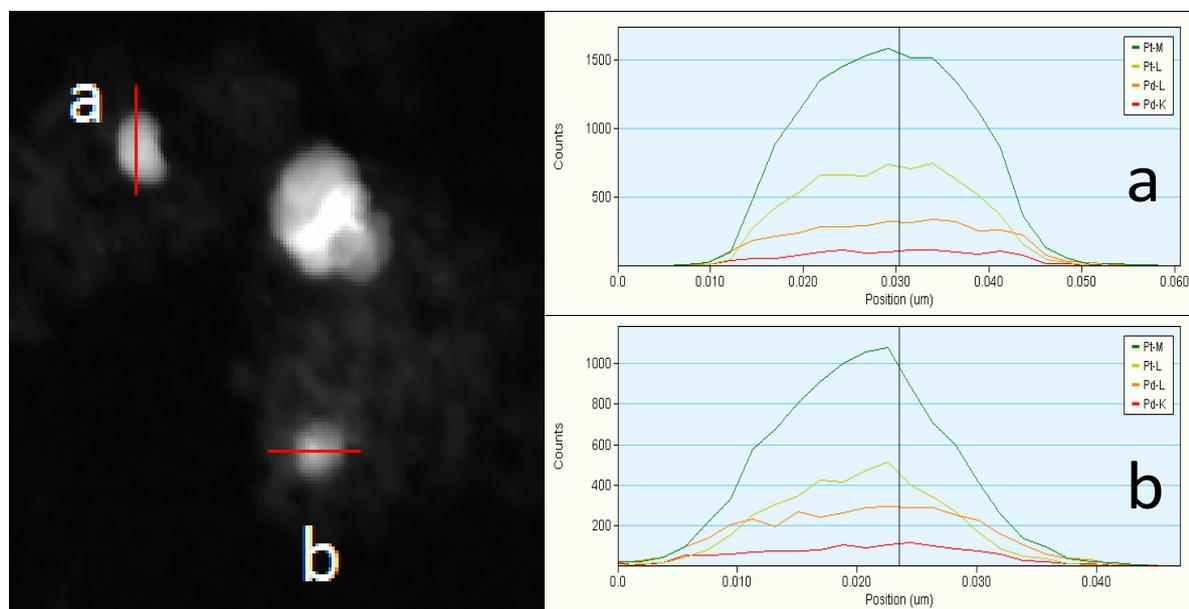


Figura 4.32 Analisi con sonda EDS della sezione di due particelle bimetalliche del catalizzatore Pd₂Pt₁

L’altra tecnica di indagine che ha consentito di valutare la dispersione del metallo sul supporto è il chemisorbimento di CO. I campioni analizzati sono stati i catalizzatori Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd 2%/Al₂O₃, Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁.

Le stechiometrie molari di adsorbimento CO:metallo che hanno permesso di ricavare i valori di dispersione sono state scelte sulla base di studi riportati in letteratura [14, 16, 20-29]. Per i due metalli sono state assegnate stechiometrie di adsorbimento differenti, in particolare quella CO:Pt equivalente a uno e quella CO:Pd a due. Per il platino vi è totale concordanza nell'impiegare un rapporto CO:metallo unitario [16, 22, 25, 27, 28] poiché la geometria di adsorbimento del CO sugli atomi di platino è sempre lineare. Mentre per il palladio la questione è più complicata in quanto le molecole di CO possono chemisorbirsi sui siti metallici sia linearmente che con una geometria a ponte. Per questo motivo è ardua l'individuazione di un rapporto stechiometrico CO:Pd che sia rappresentativo della situazione reale, non a caso in alcuni studi per la valutazione della dispersione del metallo è stata impiegata una stechiometria CO:Pd uguale ad uno [22, 27, 28] ed in altri uguale a due [25]. La decisione di utilizzare una stechiometria equivalente a due è dovuta al fatto che sono stati impiegati l'acetilacetato di palladio come precursore e l'allumina come supporto i quali in lavori precedenti [24, 26] hanno condotto a specie metalliche di palladio che hanno dato luogo a geometrie di coordinazione con il CO riconducibili ad una stechiometria bivalente.

Anche nel caso dei catalizzatori bimetallici si sono mantenuti gli stessi rapporti di adsorbimento CO:metallo, pertanto i relativi valori di dispersione sono frutto di una media pesata sulle moli di platino e palladio depositate sul supporto. In pratica è come se si assumesse che sulla superficie delle particelle dei catalizzatori misti i due metalli si presentino con gli stessi rapporti molari che si hanno globalmente sui catalizzatori e che non risentano l'uno dell'effetto dell'altro. Questa situazione, per quanto visto dal TEM e dai diffrattogrammi e da quanto si evidenzierà con i TPR, è altamente improbabile poiché la lega Pd/Pt che si forma può avere proprietà elettroniche tali da condurre a stechiometrie di chemisorbimento con il CO differenti ed inoltre si è visto come la superficie delle particelle bimetalliche sia occupata prevalentemente da atomi di palladio. Per cui per avere valori di dispersione più significativi bisognerebbe effettuare analisi più approfondite per esempio con spettroscopia IR per comprendere meglio le modalità di adsorbimento del CO. Un altro aspetto che complica ancora di più l'interpretazione dei risultati del chemisorbimento per i campioni bimetallici è il fatto che sul supporto non vi sia un'unica specie metallica depositata. Infatti con le tecniche microscopiche sono state individuate sia particelle monometalliche di palladio che agglomerati bimetallici più grandi contenenti una prevalenza di platino. Per cui è probabile che questi differenti tipi di particelle depositate nello stesso catalizzatore presentino stechiometrie di

adsorbimento diverse. Tuttavia si può vedere dalla figura 4.33, dove sono esposti i valori di dispersione di metallo in funzione della percentuale molare di palladio, che sembra esserci una relazione di tipo lineare tra la dispersione e il rapporto molare tra i metalli.

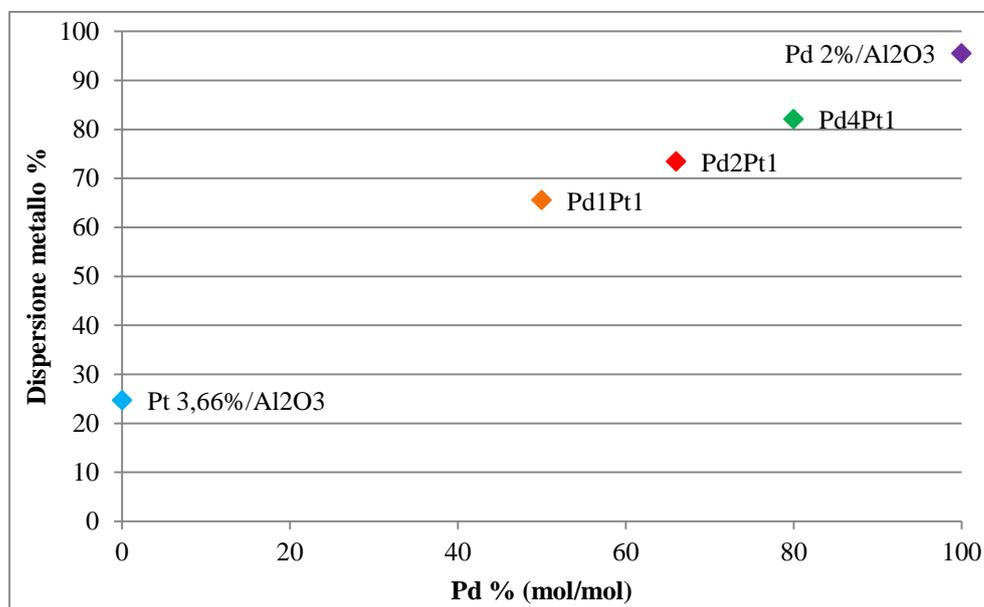


Figura 4.33 Dispersione del metallo per i catalizzatori ridotti Pt 3,66%/Al₂O₃, Pd 2%/Al₂O₃, Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁

Infatti, l'andamento che emerge è il progressivo aumento della dispersione all'aumentare della quantità di palladio depositata sul supporto. Ciò è in accordo con quanto si è osservato dalle micrografie cioè che il platino tende a dare clusters metallici di dimensione maggiori rispetto a quelli di palladio il quale nei catalizzatori bimetallici sembra che abbia un effetto disperdente nei confronti dell'altro metallo.

L'ultima tecnica di indagine eseguita è stata la riduzione in programmata di temperatura (TPR) al fine di confermare quanto osservato con le tecniche precedenti, cioè la formazione di una lega Pd/Pt e cercare di individuare eventuali differenze nelle fasi attive dei catalizzatori misti a diversa formulazione.

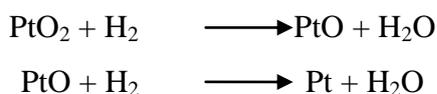
Per tutti i catalizzatori calcinati sono state eseguiti due cicli TPR, il primo fino a 500°C ed il secondo a 900°C, intervallate da un ciclo TPO a 500°C. Con questa tecnica di caratterizzazione è possibile verificare, in primo luogo, quale sia lo stato di ossidazione della fase attiva in reazione durante i test catalitici ed in seconda battuta, dall'evoluzione del consumo di idrogeno si possono ottenere indicazioni sulla natura della fase.

In particolare, sarebbe interessante verificare anche attraverso questa tecnica quanto visto precedentemente, cioè che nel caso dei sistemi misti Pd/Pt i due metalli dopo

riduzione non si trovano separati l'uno dall'altro ma vanno a formare nuove fasi come leghe o soluzioni solide.

Nelle figure 4.34 e 4.35 sono mostrati i due cicli di riduzione dei catalizzatori monometallici. I consumi di idrogeno dei primi cicli TPR dimostra la presenza di specie ossidate presenti sul supporto. Quindi da un lato, viene confermata la capacità di stabilizzare gli stati ossidati dei metalli da parte del supporto e dall'altro si evidenzia la maggiore sensibilità dell'indagine TPR in confronto alla diffrazione ai raggi X che non è stata in grado di rilevare le specie ossidate responsabili dei consumi di idrogeno osservabili dalle figure. E' noto che la posizione dei picchi del consumo di idrogeno dipende da fattori quali la temperatura di calcinazione [8-11, 13, 20, 30], i precursori dei metalli impiegati per la sintesi [4, 10, 11], il tipo di supporto [12, 31-33] e la quantità di fase attiva [30, 33]. Questi parametri determinano la natura della fase che va ad assumere il metallo nobile alla fine del trattamento di ossidazione ed il tipo di interazione con il supporto.

Per il platino è comunemente accettato che l'ossido prevalente dopo trattamento di ossidazione a 500 C° sia il PtO₂ [9, 34-37]. Per cui è ragionevole credere che la specie responsabile dei picchi di riduzione del catalizzatore contenente il solo platino sia proprio la forma biossidata (PtO₂). Come punto di partenza, per avere i segnali di riferimento del platino e del palladio si prendono in considerazione i profili di riduzione dei due catalizzatori monometallici (Figura 4.34 e Figura 4.35). Il primo ciclo di riduzione del Pt 3,66%/Al₂O₃ dà luogo a 3 massimi di consumo: il primo più intenso a 185 C°, il secondo a 390 C° e l'ultimo nella parte isoterma dell'analisi a 500C°. Un'interpretazione, seppur poco probabile, potrebbe consistere nell'attribuire al primo segnale la riduzione del PtO₂ a PtO e agli ultimi due la riduzione del PtO a Pt metallico. L'aspetto principale che conduce a quest'ipotesi è che l'integrale del primo segnale è uguale alla somma dei successivi due, indicando che vi sono stati due consumi sequenziali di idrogeno equivalenti. Tuttavia, non sono riportate in letteratura interpretazioni che hanno proposto reazioni in successione come quelle sottoindicate:



Molto più attendibili sono ipotesi che tengono conto della dimensione delle particelle di ossido e di possibili diverse interazioni di queste ultime con il supporto. Dalle

micrografie del TEM e del SEM si è visto che le particelle di metallo sono nanometriche e che presentano

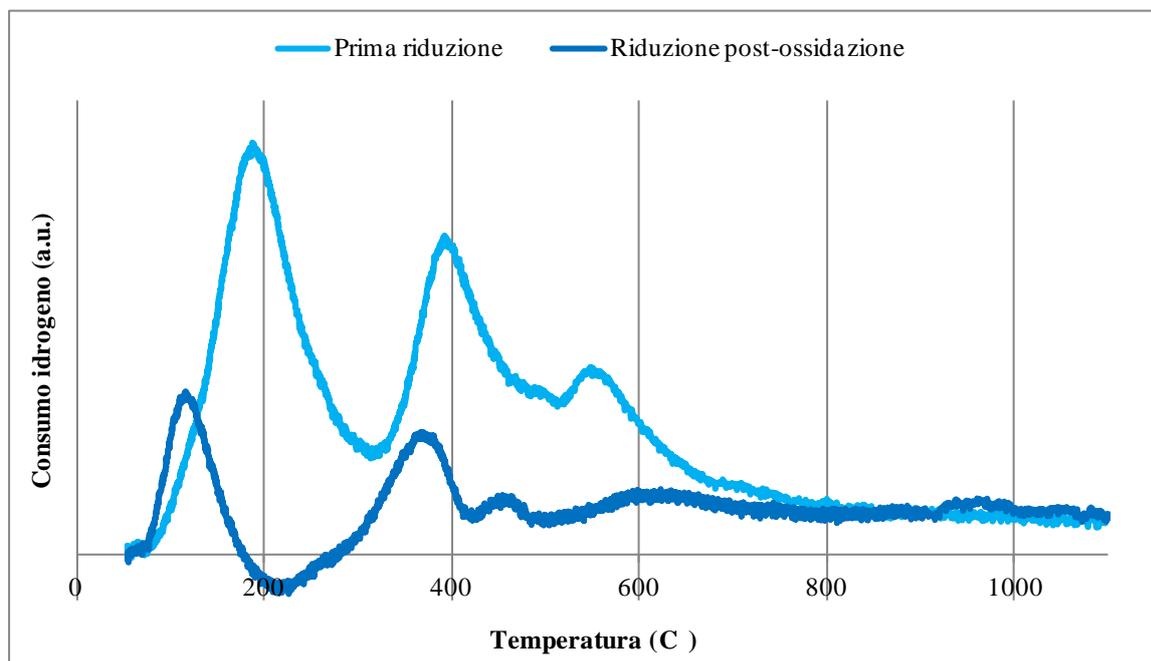


Figura 4.34 Profili di prima riduzione e di riduzione post-ossidazione del Pt 3,66%/Al₂O₃ calcinato

una distribuzione delle dimensioni bimodale.

Proprio sulla base delle dimensioni si può avanzare l'ipotesi che il primo picco corrisponda alla riduzione delle particelle piccole fortemente interagenti con il supporto, che essendo acido rende le specie Pt⁴⁺ più avidi di elettroni e quindi più facilmente riducibili rispetto all'ossido di platino contenuto nelle particelle grandi [8] alle quali invece si possono far corrispondere i due picchi a temperature maggiori che possono essere dovuti ad un effetto "core and shell". Cioè ad una prima riduzione della superficie degli agglomerati (shell) succeduta da quella della parte interna (core) che necessita di una temperatura maggiore per via della difficoltà che ha l'idrogeno nel diffondere all'interno delle particelle.

In alternativa si può ipotizzare un diverso meccanismo che consiste nell'assegnare il primo consumo di idrogeno alla riduzione delle porzioni superficiali delle particelle più grandi, il secondo al core delle stesse e l'ultimo alle particelle di dimensioni inferiori. Però, secondo questa interpretazione l'effetto del supporto dovrebbe essere quello di rendere le particelle piccole meno riducibili [37]. Una spiegazione a sostegno della più facile riducibilità delle particelle grandi è che rendono più facile il processo di adsorbimento dell'idrogeno. Infatti, la prima fase della reazione di riduzione coinvolge la dissociazione dell'H₂. Questo step risulterà più facilitato se due siti di adsorbimento si

trovano in stretto contatto l'uno con l'altro. Essendo più probabile che una situazione del genere si abbia sulla superficie delle particelle grosse queste ultime potrebbero ridursi a temperature inferiori in confronto alle piccole [8]. L'ultima possibilità è quella che vede le particelle piccole, molto interagenti con i siti acidi del supporto, ridursi contemporaneamente agli strati superficiali delle particelle grandi su cui l'idrogeno si dissocia facilmente producendo il picco a 185 C°. Poi i due consumi a 390 C° e 500 C° susseguenti possono essere imputati alla riduzione dell'interno delle particelle.

Il secondo ciclo di riduzione fino a 900°C produce quattro picchi a 110 C°, 365 C°, 455 °C e 620 C°. Dal confronto con la prima si nota che il consumo complessivo di idrogeno è notevolmente diminuito e che in corrispondenza delle temperature a cui avvenivano le riduzioni della prima riduzione non vi sono più massimi di consumo di idrogeno. Il consumo inferiore, si può giustificare ipotizzando che durante la riossidazione le particelle siano aumentate di volume tanto da rendere impossibile una loro completa ulteriore riduzione.

Un'altra spiegazione, già proposta [8], è che il trattamento di ossidazione non sia stato sufficiente a riportare allo stato ossidato le particelle di platino in maniera completa. In particolare, si potrebbe formare soltanto uno strato di ossido superficiale che passiva il metallo ridotto. In questo modo è spiegabile anche lo spostamento dei picchi della seconda riduzione. Infatti, sembra che i picchi della prima abbiano subito uno spostamento a temperature inferiori: i segnali a 185 C°, 390 C° e 500 C° spostati rispettivamente a 110 C°, 365 C° e 455 C°: è come se le specie che reagiscono con l'idrogeno siano le stesse che però risultano più facili da ridurre perché sono solo sulle superfici dei cluster metallici.

Il picco molto allargato a 620 C°, che non è stato registrato nel corso della prima riduzione perché la massima temperatura raggiunta è stata di 500 °C, può essere attribuito a specie molto interagenti con il supporto o addirittura a fasi come il PtAl₂O₄. Hwang ed altri [12] hanno riscontrato segnali molto simili a quello a 620 C° e li hanno attribuiti proprio allo spinello di platino.

Alternativamente, è ragionevole pensare che l'ossidazione non sia stata capace di riossidare le piccole particelle di platino metallico che catalizzano la reazione degli ossidi contenuti nelle grandi anticipandone la riduzione.

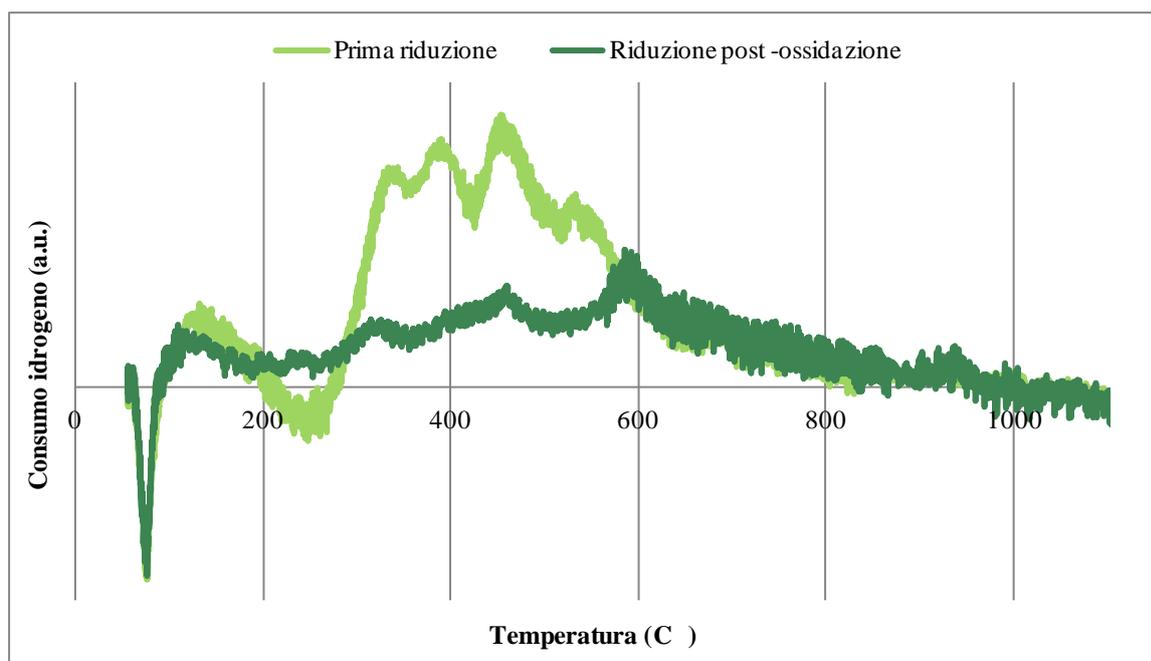
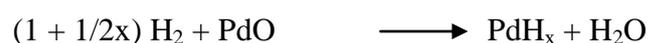


Figura 4.35 Profili di prima riduzione e di riduzione post-ossidazione del Pd/Al₂O₃ calcinato.

Per quanto riguarda il primo TPR del catalizzatore Pd/Al₂O₃ (Figura 4.35), si nota un picco negativo a 75 C°, e cinque consumi di idrogeno a 135 C°, 335 C°, 385 C°, 455 C° e 500 C°. Il picco negativo corrisponde inequivocabilmente alla decomposizione dell'idruro PdH_x che si forma al di sotto dei 60 C° [10, 12, 38, 39], temperatura da cui parte l'analisi per cui non è possibile osservare quel consumo responsabile della reazione:



Da ciò si capisce quanto sia reattivo l'ossido di palladio nei confronti dell'idrogeno e quindi quanto sia facilmente riducibile. Pertanto, analogamente a quanto detto per il platino non tutto il metallo si trova allo stato ossidato dopo la calcinazione. D'altra parte già con l'analisi XRD è stato possibile individuare oltre ai riflessi del PdO anche dei segnali attribuibili al palladio metallico.

Benché dai pattern di diffrazione sembri che il metallo in forma ridotta sia in quantità maggiore nel campione Pt 3,66%/Al₂O₃, il consumo di idrogeno corrispondente è all'incirca il doppio rispetto al campione Pd 2%/Al₂O₃. Quest'evidenza sperimentale può essere giustificata in parte, tenendo in considerazione che dai raggi X si è osservato che l'ossido di palladio prevalente è il PdO e quindi rispetto al PtO₂ necessita, per ridursi, di un fabbisogno di idrogeno a parità di moli di ossido che è la metà in confronto al PtO₂.

Un' altro fattore che incide è quello descritto sopra, cioè che la parte di riduzione che conduce all'idruro di palladio non è registrata.

Inoltre dalle micrografie si conosce la distribuzione delle particelle che può essere utile per interpretare il profilo di consumo di idrogeno. Le ipotesi riguardo l'assegnazione dei picchi di riduzione sono simili a quelle date precedentemente sul meccanismo di riduzione del catalizzatore Pt 3,66%/Al₂O₃.

La parziale riduzione che avviene a 135 C° può essere dovuta alle particelle piccole che risentendo dell'effetto del supporto si riducono a temperature inferiori rispetto alle grandi che sarebbero le responsabili della riduzione che parte a 335 C° e finisce a 500 C°. In questo modo la presenza dei massimi a 385 C° e 455 C° può essere giustificata da effetti di "core and shell". Inoltre, la bassa intensità del primo consumo è coerente con questa interpretazione per il fatto che le particelle, essendo molto piccole, contengono poco ossido che quindi non necessita di elevate quantità di H₂ per ridursi.

L'altra possibilità è che siano le superfici dei grossi agglomerati a dare la riduzione a 135 C° che risulta poco intensa per la quasi contemporanea produzione di H₂ causata dalla dissociazione dell'idruro. Per cui la seconda parte di consumo di idrogeno producente la banda molto allargata è imputabile alla riduzione di particelle piccole e della parte interna delle grandi.

Il secondo TPR del campione Pd 2%/Al₂O₃ produce un profilo di consumo nettamente più piatto suggerendo che gran parte del palladio metallico è rimasto tale anche dopo il ciclo di ossidazione. L'unica similitudine con il profilo della prima analisi è la posizione e l'intensità del picco negativo dell'idruro, il che significa che la sua formazione non risente dei cicli di riduzione ed ossidazione.

Anche in questo caso si può notare un abbassamento delle temperature di riduzione. Infatti, anche se poco accentuati si possono individuare dei massimi a 105 C°, 230 C°, 320 C° e 440 C° che possono essere attribuite alle stesse specie che davano i picchi a 135 C°, 335 C°, 385 C° e 455 C° nel primo ciclo. Due sono le spiegazioni più probabili per giustificano lo spostamento dei segnali. La prima è che durante il trattamento di ossidazione sui cluster metallici si formi solo una pellicola di ossido più facile da ridurre. La seconda è quella che prende in considerazione un possibile effetto catalitico delle particelle di palladio metallico che facilita la riduzione di quelle specie che si erano ossidate precedentemente.

In figura 4.36 e 4.37 sono esposti rispettivamente i primi ed i secondi profili di riduzione di tutti i catalizzatori calcinati.

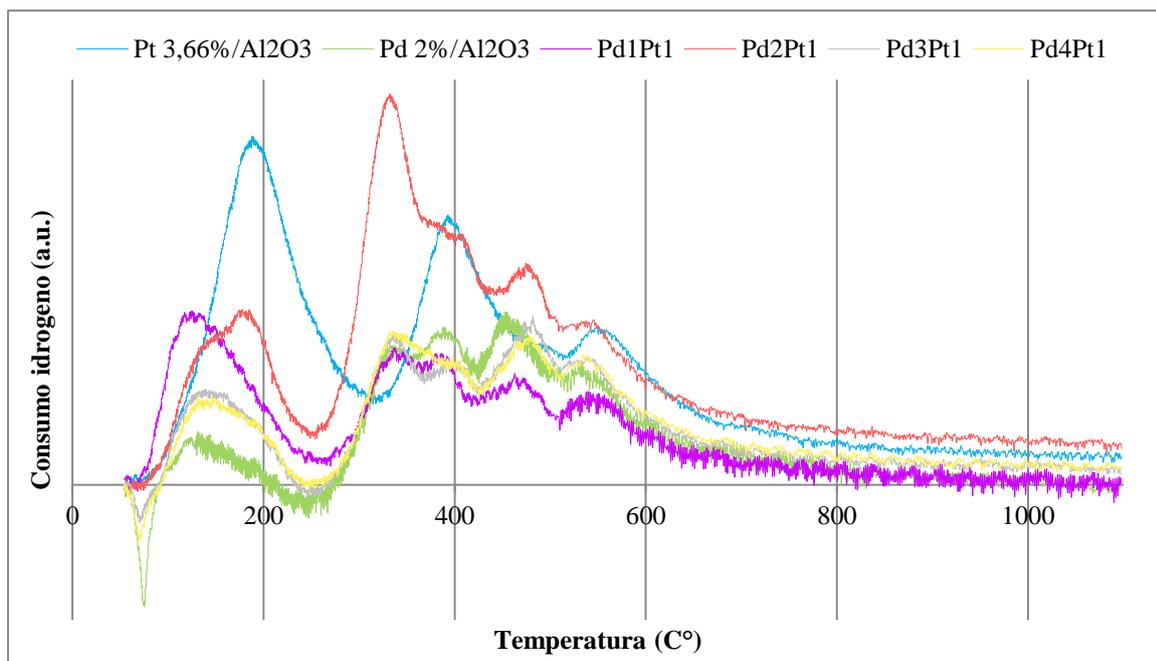


Figura 4.36 Profili di prima riduzione dei catalizzatori calcinati

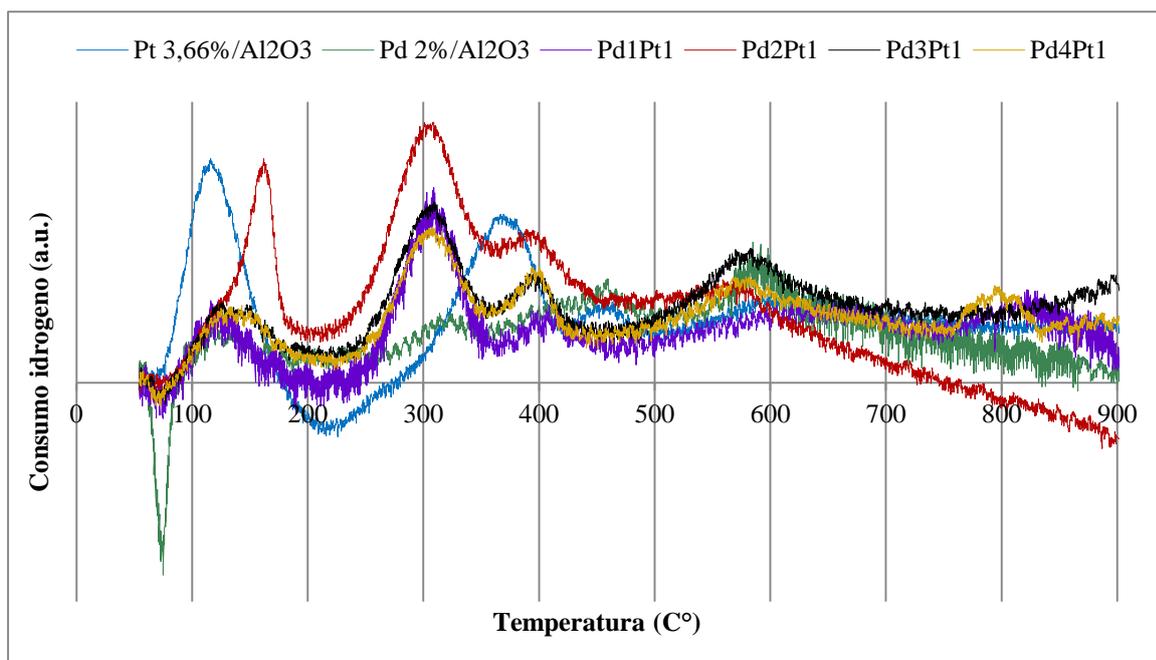


Figura 4.37 Profili di riduzione post-ossidazione dei catalizzatori calcinati

Dal confronto dei primi cicli TPR (figura 4.36) si nota che tra i catalizzatori bimetallici, gli unici a dare un picco di produzione di idrogeno, sono quelli a tenore di Pd maggiore: il Pd₃Pt₁ e il Pd₄Pt₁. Ciò significa che è inequivocabilmente presente del palladio non interagente con il platino. Infatti, con le analisi di microscopia elettronica sulla superficie del supporto dei catalizzatori Pd/Pt sono state evidenziate delle piccole particelle di palladio che si trovano separate da quelle più grandi in cui è contenuto parte del palladio

e la maggior parte del platino. Quindi con ogni probabilità l'idruro si forma e poi si decompone proprio da quei clusters monometallici di palladio. Per il Pd₁Pt₁ ed il Pd₂Pt₁ probabilmente il palladio isolato è in quantità troppo bassa per dare una produzione di idrogeno abbastanza elevata. Dai primi picchi di riduzione, che sono compresi tra 115 C° e 185 C°, si possono evidenziare altre differenze.

Rispetto al primo segnale del platino tutti i campioni Pd/Pt presentano la prima riduzione a temperature inferiori. Quest'effetto può essere interpretato ipotizzando che la riduzione del platino sia anticipata da un effetto catalitico imputabile al palladio già ridotto. Anche la forma asimmetrica dei segnali è coerente con questa spiegazione in quanto, se si esclude il catalizzatore Pd₁Pt₁, l'inizio dei consumi di idrogeno sono in corrispondenza a quello del campione solo palladio e le spalle a circa 170 C° anticipano di poco il primo consumo del campione Pt 3,66%/Al₂O₃ (185 C°). L'altra possibilità è che i consumi a 170 C°, tra cui quello più evidente è quello del Pd₂Pt₁, possano essere riferiti ad una fase tipo lega e quest'ultima interpretazione può essere anche supportata dalle micrografie che hanno evidenziato la formazione di particelle dove vi è la copresenza dei due metalli. Infatti, anche i consumi a 330 C° indicano abbastanza chiaramente che avviene un'interazione tra i due metalli. Anche se il campione contenente solo palladio presenta anch'esso un massimo di riduzione a 330 C°, è irragionevole attribuire nel caso dei catalizzatori misti il consumo di idrogeno a specie di palladio monometalliche per via dell'intensità dei segnali. Infatti se si prendono in considerazione le intensità corrispondenti al Pd₂Pt₁ ed al Pd 2%/Al₂O₃, quella del campione bimetallico è più del doppio in confronto all'altro catalizzatore pur contenendo solo il 66 % delle moli di palladio del Pd/Al₂O₃. A circa 390 C° sono registrati consumi di idrogeno in tutte e sei le analisi perciò molto probabilmente quelli dei sistemi misti si possono assegnare alla riduzione di cluster di ossidi di palladio o platino monometallici. Da notare che nel Pd₁Pt₁, Pd₃Pt₁ e Pd₄Pt₁ questi consumi sono più bassi in confronto sia al Pd 2%/Al₂O₃ che al Pt 3,66%/Al₂O₃. Ciò potrebbe essere una controprova del fatto che non tutte le specie di platino e palladio si trovano in particelle monometalliche ma che siano andati formare una fase bimetallica. Anche dai massimi di consumo dei catalizzatori Pd/Pt a 475 C° è possibile concludere che vi sia la presenza di una lega alla fine della riduzione. Infatti, a tale temperatura nessuno dei due campioni monometallici dà luogo a massimi di riduzione pertanto è lecito assegnare a quei picchi la riduzione di una fase bimetallica. Anche in questo caso il consumo di idrogeno maggiore si ha per il Pd₂Pt₁ che quindi sembra essere il catalizzatore su cui si forma la quantità maggiore di lega.

Come nel caso dei catalizzatori monometallici, la riduzione post ossidazione dei bimetallici produce dei consumi di idrogeno più bassi e spostati a temperature inferiori. A titolo di esempio in Figura 4.38 sono riportati i TPR del Pd₂Pt₁. Quindi anche nei catalizzatori bimetallici il TPO a 500°C non è in grado di riportare allo stato ossidato tutto il metallo prodotto nel primo trattamento di riduzione ma ciò che è stato riossidato risulta più riducibile.

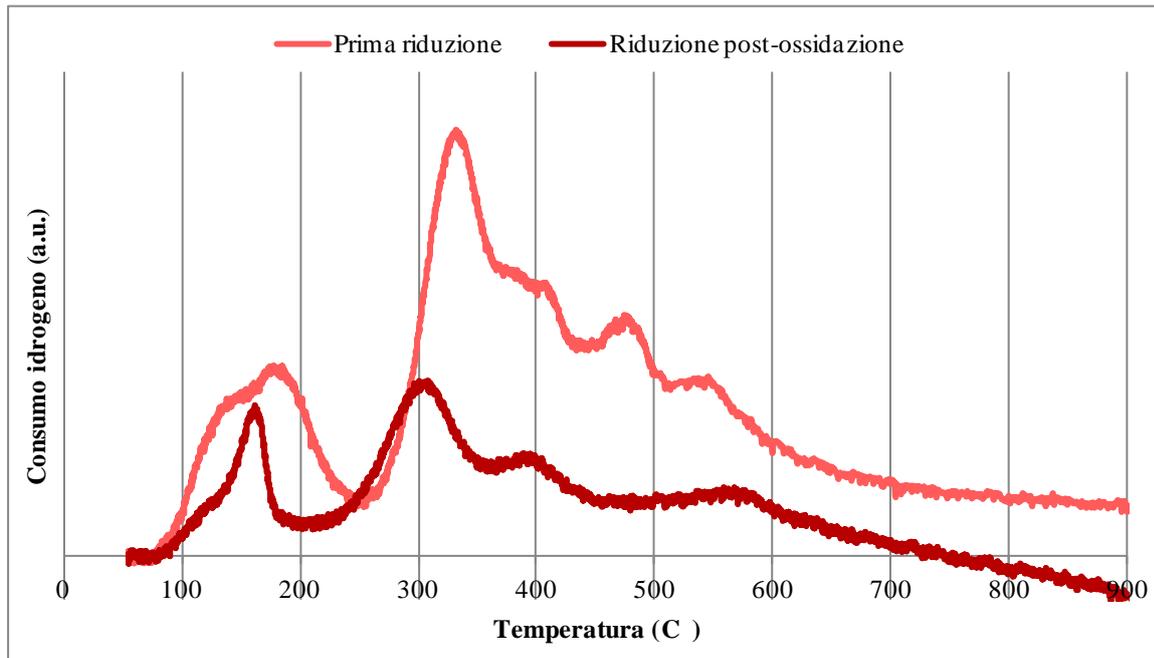


Figura 4.38 Profili di prima riduzione e di riduzione post-ossidazione del Pd₂Pt₁ calcinato

Dal confronto dei TPR post ossidazione (figura 4.37) si può vedere che oltre al Pd/Al₂O₃ nessuna profilo presenta picchi negativi di produzione di idrogeno. Di conseguenza, il numero di particelle monometalliche di palladio deve essersi notevolmente ridotto. Probabilmente i cicli termici, a cui sono stati sottoposti i catalizzatori, hanno permesso la coalescenza delle piccole particelle di palladio con quelle di lega più grandi. I picchi positivi compresi tra 110 C° e 160 C° ricordano nell'andamento del consumo di idrogeno i segnali tra 115 C° e 185 C° dei primi cicli (Figura 4.36). Precedentemente era stata presa in considerazione l'ipotesi che la spalla a temperature maggiori potesse essere causata dalla riduzione del platino avvenuta grazie alla catalisi del palladio. Osservando i TPR dopo ossidazione quest'ipotesi risulta meno probabile poiché il segnale di riduzione a 110 C° del platino del catalizzatore Pt 3,66%/Al₂O₃ è quello che avviene per primo. Perciò il picco del Pd₂Pt₁ e le spalle a 160 C° dei campioni bimetallici possono essere correlate ad un composto bimetallico tipo lega. Altre evidenze che portano a credere che

alla fine dell'ultimo ciclo di riduzione la fase presente in maggiore quantità nei catalizzatori misti sia una lega, sono i consumi di idrogeno a 300 C° e 390 C° in quanto solo i campioni Pd-Pt producono quei picchi. Infatti, i picchi di consumo dei campioni monometallici più vicini a quelle temperature sono a 365 C° per quanto riguarda il Pt 3,66%/Al₂O₃ e 335 C° per il Pd 2%/Al₂O₃. Infine, a circa 600 C° nel TPR post ossidazione sono presenti dei consumi poco intensi di idrogeno per tutti i campioni. Ciò si può spiegare ricordando che nel primo ciclo si raggiunge una temperatura massima di 500 C° perciò probabilmente sono picchi ascrivibili a specie che non sono state ridotte nel corso della prima analisi. In definitiva dai confronti dei TPR dei sistemi misti con quelli dei catalizzatori monometallici è stato possibile verificare che sulla superficie dei bimetallici grazie ai cicli di riduzione ed ossidazione il platino ed il palladio interagiscono andando a formare una fase Pd_xPt_y tipo lega o soluzione solida. Questo risultato è in accordo con quanto riportato da altri autori [14, 15, 20, 21, 40, 41].

4.3 Bibliografia

- [1] G. Pavarelli, Sviluppo di nuovi sistemi catalitici per la produzione “on-board” mediante deidrogenazione di idrocarburi, Tesi di laurea magistrale, Università di Bologna, a.a 2010-2011
- [2] C. Molinari, Deidrogenazione catalitica di cherosene per la produzione di H₂ “on-board”: studio della disattivazione dei catalizzatori, Tesi di laurea magistrale, a.a 2011-2012
- [3] S Albertazzi, E. Rodriguez-Casetellon, M. Livi, A. Jimenez-Lopez, A. Vaccari, J. Catal. 228 (2004) 218-224
- [4] S Albertazzi, G. Busca, E. Finocchio, R. Glocker, A. Vaccari, J. Catal. 223 (2004) 372-381
- [5] K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet, J-P. Gilson, J. Catal 212 (2002) 63-75
- [6] H. Jang, H. Yang, R. Hawkins, Z. Ring, Catal. Today 125 (2007) 282-290
- [7] J.C. Chaston, Plat. Met. Rev., 9, (1965), 51.
- [8] T, Huizinga, J. Van Grondelle, R. Prins, 10, Applied Catalysis, (1984), 199-213
- [9] C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 112, (1996), 295-302
- [10] H. P. Aytam, V. Akula, K. Janmanchi, S. R. R. Kamaraju, K. R. Panja, 106, J. Phys. Chem, (2002), 1024-1031
- [11] V. G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, A. Centeno, 150, Catalysis Today, (2010), 186-195
- [12] C.-B. Wang, H.-K. Lin, C.-M. Ho, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 180 (2002), 285-291
- [13] A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, R. V. Gulyaev, V. I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, L.M. Plyasova, I.A. Polukhina, A. I. Boronin, 97 Applied Catalysis B: Environmental, (2010), 57-71
- [14] E. Guillon, J. Lynch, D. Uzio, B. Didillon, Catalysis Today 65, (2001), 201-208
- [15] C. M-Especel, D. Bazin, M. Guerin, P. Marecot, J. Barbier, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 69 (2) (2000) 209
- [16] Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando,

- H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 152–171
- [17] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, *Journal of Catalysis* 202, 163–168 (2001)
- [18] L. Fiermans, R. De Gryse, G. De Doncker, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Journal of Catalysis* 193, 108–114 (2000)
- [19] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, *Journal of Catalysis* 197, 335–343 (2001)
- [20] S. Jongpatiwut, N. Rattanapuchapong, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D. E. Resasco. *Catalysis Letters* 122, (2008), 214-222
- [21] S. Jongpatiwut, Z. Li, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, E. L. Sughrue, G.W. Dodwell, *Applied Catalysis A: General* 262 (2004) 241-253
- [22] T. Matsui, M. Harada, K. K. Bando, M. Toba, Y. Yoshimura, *Applied Catalysis A: General*, 290 (2005) 73
- [23] J-F. Chiou, Y-L. Huang, T-B. Lin, J-R. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4277-4283
- [24] R. S. Monteiro, L. C. Dieguez, M. Schmal, *Catalysis Today*, 65 (2001) 77-89
- [25] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 184-194
- [26] N. Mahata, V. Vishwanathan, *Journal of Catalysis*, 196 (2000) 262-270
- [27] K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet, J-P. Gilson, *Journal of Catalysis*, 212 (2002) 63-75
- [28] H. Yasuda, Y. Yoshimura, *Catalysis Letters*, 46 (1997) 43-48
- [29] S. He, C. Sun, Z. Bai, X. Dai, B. Wang, *Applied Catalysis A: General* 356 (2009) 88-98
- [30] P. Reyes, M. Oportus, G. Pecchi, R. Frety, B. Moraweck, *Catalysis Letters*, 37, (1996), 193-197
- [31] M. Du, Z. Qin, H. Ge, X. Li, Z. Lu, J. Wang, 91, *Fuel Processing Technology*, (2010), 1655-1661
- [32] S. Parres-Esclapez, M. J. Illan-Gomez, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Bueno-Lopez, 96, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2010) 370-378
- [33] P. Reyes, G. Pecchi, M. Morales, J. L. G. Fierro, *Applied catalysis A: General*, 163, (1997) 145-152
- [34] H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, J. Votler, *Journal of Catalysis* 81, (1983), 8.

- [35] G. A. Mill, S. Weller, E. B. Corneliuss, Actes du Zieme Congr. Intern. de Catalyst, Vol 2, Paris (1962)
- [36] B.D. McNicol, Journal of Catalysis, 46, (1977), 438
- [37] H. C. Yao, M. Sieg, H.K. Plummer, Journal of Catalysis 59 (1979) 365
- [38] Y.-F. Zhang, C.He, Q. Xu, X. Cui, J.-S. Chen, Journal of Fuel Chemistry and Tecnology 39(7), (2011) 543-549
- [39] A.W. Stobbe-Kreemers, M. Soede, M. Makkee, J. J. F. Scholten, Applied Catalysis A: general, 131, (1995), 367
- [40] H. Yasuda, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, Catalysis Letters, 54 (1998) 23-27
- [41] J.R. Rousset, A.J. Renouprez, A.M. Cadrot, Physical Review B – Condensed Matter and Material Physics, 58 (1998) 2150

5. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato affrontato uno studio mirato alla comprensione ed alla correlazione delle proprietà chimico-fisiche e morfologiche di catalizzatori a base di Pd/Pt supportati su allumina impiegati nella produzione di idrogeno mediante deidrogenazione di miscele complesse di idrocarburi contenenti elevati tenori di zolfo. La produzione di idrogeno mediante deidrogenazione parziale di fuel direttamente su aeromobili necessita di catalizzatori altamente performanti dei quali siano note tutte le caratteristiche in modo da prevedere, in un ampio margine di sicurezza, le possibili cause di malfunzionamento. L'applicabilità di materiali a base di Pd/Pt in questa reazione risiede nella loro capacità di resistere all'avvelenamento da zolfo, rivendicata in letteratura per reazioni di idrogenazione e della quale si sono trovate evidenze sperimentali in alcune prove preliminari svolte nello stesso ambito di ricerca. Le prove catalitiche hanno evidenziato che la deposizione su allumina dei due metalli in ragione di un rapporto molare Pd:Pt=2 con un carico di metalli complessivo del 2% in peso mostra i migliori risultati in termini di resistenza all'avvelenamento da zolfo e da deposizione di composti carboniosi. Il basso contenuto di metallo complessivo e la variazione, su ogni campione della serie studiata, delle moli totali e della percentuale in peso dei singoli metalli, ne ha però reso problematico lo studio delle proprietà chimico fisiche e morfologiche e della loro correlazione diretta con le peculiarità catalitiche. Una nuova serie di catalizzatori con gli stessi rapporti molari fra i due metalli ma con un carico totale di fase attiva maggiore è stata dunque sintetizzata; inoltre, in questo caso è stato tenuto costante il numero di moli metalliche totali in modo da far variare il numero minimo di parametri possibile. Su questi nuovi campioni non ci si è limitati esclusivamente ad un'indagine micro strutturale ma sono stati anche testati in reazione per verificare se l'attività, intesa come entità di disattivazione da coke e avvelenamento da zolfo, restava comparabile con quella evidenziata dai campioni contenenti una quantità minore di metalli.

Le evidenze più significative delle prestazioni catalitiche osservate possono essere riassunte come di seguito:

- I catalizzatori a base di Pt/Sn su allumina sebbene siano ottimali da un punto di vista della resistenza alla deposizione di sostanze carboniose vengono rapidamente avvelenati in presenza di composti organici solforati.

- Il campione Pt 1%/Al₂O₃ su allumina è più attivo del Pd 1%/Al₂O₃ a differenza di quanto si osserva in idrogenazione.
- In presenza di zolfo il catalizzatore più performante è Pd₂Pt₁ 2%. Lo stesso campione drogato con potassio raggiunge prestazioni interessanti in quanto si riescono a massimizzare gli effetti di tioreistenza dovuti al Pd e di resistenza al coke indotto dal potassio. Naturalmente gli altri campioni della serie seguono la scala di reattività data dalla percentuale di Pd, quindi: Pd₁Pt₁ 2% > Pd₄Pt₁ 2% > Pd 1%/Al₂O₃.
- Il campione contenente 3,66% di Pt (Pt 3,66%/Al₂O₃) risulta essere il più attivo di tutti, mentre il campione contenente le stesse moli di Pd (Pd 2%/Al₂O₃) mantiene un'attività paragonabile al campione Pd 1%/Al₂O₃.
- Il Pt 3,66%/Al₂O₃ in presenza di 50 ppm di zolfo sembra migliorare la sue prestazioni ma l'effetto è fittizio in quanto, parallelamente a quanto osservato per il campione Pt 1%/Al₂O₃, piccole quantità di zolfo fungono da promotore. Lo zolfo avvelenando mano a mano i siti attivi di platino lo disattiva in maniera controllata influenzando sulla capacità deidrogenante e quindi sulla velocità di deposizione di coke.
- La reattività dei campioni contenenti un più alto contenuto di metalli può essere rappresentato dal seguente andamento sia in presenza di che in assenza di zolfo: Pt 3,66%/Al₂O₃ > Pd₁Pt₁ > Pd₂Pt₁ > Pd₃Pt₁ > Pd₄Pt₁ quindi in questo caso non si evidenziano le migliori prestazioni del campione con rapporto molare Pd:Pt=2.
- Se si confrontano le curve di produzione di idrogeno per il Pd₂Pt₁ con e senza zolfo, si osserva la stessa velocità di disattivazione, quindi anche in questo caso emerge una certa caratteristica peculiare per questo campione.

Naturalmente al fine di trarre delle conclusioni e quindi di correlare le prestazioni catalitiche con le caratteristiche microstrutturali di questi campioni vengono di seguito riassunte le principali proprietà chimico fisiche.

Innanzitutto, il carico di metallo, nell'intervallo esplorato, non comporta variazioni sul supporto; vale a dire che vengono mantenuti i valori di area superficiale, volume, diametro e forma dei pori, indice di una buona dispersione.

Per quanto riguarda l'analisi delle fasi presenti sui campioni calcinati e ridotti bisogna fare la premessa che sui catalizzatori a basso carico di metallo non è stato

possibile distinguere riflessi apprezzabili a forme cristalline di Pd o Pt. Viceversa sui campioni ad alto contenuto di metallo è emerso quanto segue:

- Per i campioni monometallici calcinati si osservano i riflessi tipici del Pt⁰, PdO e una piccola spalla imputabile a Pd⁰. Il fatto che il Pt sia presente come metallo anche dopo la fase di calcinazione è spiegabile dalle sue proprietà; la quasi totale assenza del Pd metallico non è imputabile alla più alta quantità di ossido osservato in quanto nel campione ridotto non si osservano picchi relativi al palladio.
- Nei campioni bimetallici si osserva la formazione di una soluzione solida contenente Pd e Pt dimostrata dallo spostamento dei picchi relativi che si spostano verso il picco del Pt al decrescere del contenuto di Pd

Analizzando i campioni mediante microscopia elettronica SEM e HR-TEM è stato possibile evidenziare che:

- Tutti i campioni hanno una distribuzione dei diametri medi delle nanoparticelle metalliche bimodale; c'è una certa popolazione di particelle centrate in un intervallo tra 1 e 3 nanometri (dipende dalla composizione del campione) e un'altra centrata intorno ai 35nm, non ci sono particelle con dimensione compresa tra i 5 e i 20nm
- Il campione contenente Pt ha particelle mediamente più grandi e nei campioni bimetallici le particelle più grandi sono di Pt
- Il Pd ha particelle dell'ordine del nanometro (motivo per cui il palladio metallico non è visibile con XRD)
- La lega si forma probabilmente per migrazione delle particelle di Pd verso quelle di Pt infatti dalla microanalisi delle particelle si osserva che le particelle grandi hanno al centro una concentrazione maggiore di Pt e le particelle piccole sono costituite per la maggior parte da solo Pd e alcune dalla lega.

Questi dati sono stati confermati anche dalle analisi di dispersione ottenuti mediante chemisorbimento di CO.

Le misure di riducibilità in programmata di temperatura eseguite in due cicli (riduzione I / riduzione dopo riossidazione) hanno permesso di chiarificare alcuni aspetti:

- Nel Pt 3,66%/Al₂O₃ c'è evidenza della presenza di PtO₂. Le temperature di riduzione si spostano a temperature più basse nel secondo ciclo di riduzione.

- Il Pd 2%/Al₂O₃ mostra un profilo di riducibilità molto complesso e di difficile interpretazione.
- I campioni bimetallici mostrano un profilo di riduzione molto più simile a quello del Pd 2%/Al₂O₃ nel primo ciclo che nel secondo ciclo tende sempre più a quello del Pt 3,66%/Al₂O₃ con spostamento dei massimi di riduzione in zone intermedie indice della formazione di una fase mista.
- Il campione con rapporto molare Pd:Pt=2 mostra un profilo di riduzione differente con un consumo di idrogeno maggiore rispetto agli altri campioni.

Analizzando insieme tutte le informazioni riassunte sopra è possibile dare un'interpretazione plausibile al comportamento di questi catalizzatori.

La formazione di una fase mista PdPt sembra essere l'unica imputabile della caratteristica tioreistenza di questi campioni. La maggiore attività riscontrata nel Pd₂Pt₁ 2% è imputabile ad una probabile formazione preferenziale di una fase mista dimostrata anche dal maggior consumo di idrogeno e dall'andamento delle curve evidenziati nelle analisi di riduzione in programmata di temperatura. Lo strano andamento riscontrato nei campioni a più alto contenuto di metalli è spiegabile facendo riferimento a quanto evidenziato dalla caratterizzazione. Infatti l'effetto che si osserva è dovuto all'eccessivo carico di metalli che porta alla formazione di differenti fasi attive sulla superficie del supporto che ne determinano le proprietà catalitiche. Infatti è stato osservato che sui catalizzatori misti ad alto contenuto di metallo si osservano almeno tre fasi (Pd, PdPt e Pt). Questo significa che l'attività catalitica osservata sarà la somma delle attività delle singole fasi. La grande quantità di nanoparticelle di palladio che restano disperse sul supporto dopo riduzione e la formazione di agglomerati di Pt molto più grandi rispetto al Pd rendono la formazione della fase mista più difficile e in percentuale relativa minore rispetto ai campioni con un minor contenuto di metalli. Quindi l'andamento complessivo è così spiegabile:

- Il campione contenente solo platino mostra delle performances non dissimili dalla letteratura e del resto non è applicabile in un processo reale (costo, sintering, ecc.)
- Il palladio non è attivo nelle deidrogenazioni.
- Nei campioni misti ad alto contenuto di Pd si risente dell'effetto del Pd che non è attivo e quindi le curve di produzione dell'idrogeno sono più simili a quelle del solo Pd; nei campioni a più alto contenuto di Pt si fa sentire sempre

di più il potere deidrogenante di questo elemento che ne fa migliorare le prestazioni.

- Il fatto che non si osservino le stesse prestazioni migliori nel caso Pd₂Pt₁ risiede nella presenza residua di grandi quantità di metalli singoli non in lega che ne mascherano le reali potenzialità.

È possibile rafforzare queste assunzioni eseguendo un'ultima verifica sul catalizzatore Pd₂Pt₁. Infatti alla luce di quanto affermato se si esegue un TPR fino a 350°C (temperatura alla quale si esegue l'attivazione del catalizzatore) per poi eseguirne una seconda, dopo raffreddamento, a 450°C (temperatura di reazione) si osserva (Figura 5.1) che a 350°C la riduzione non è completa ma prosegue anche a 450°C con la formazione di un ulteriore picco. Questo risultato bene si sposa con quanto sopra affermato e cioè che non tutti i metalli entrano in lega inficiando sulle performance catalitiche.

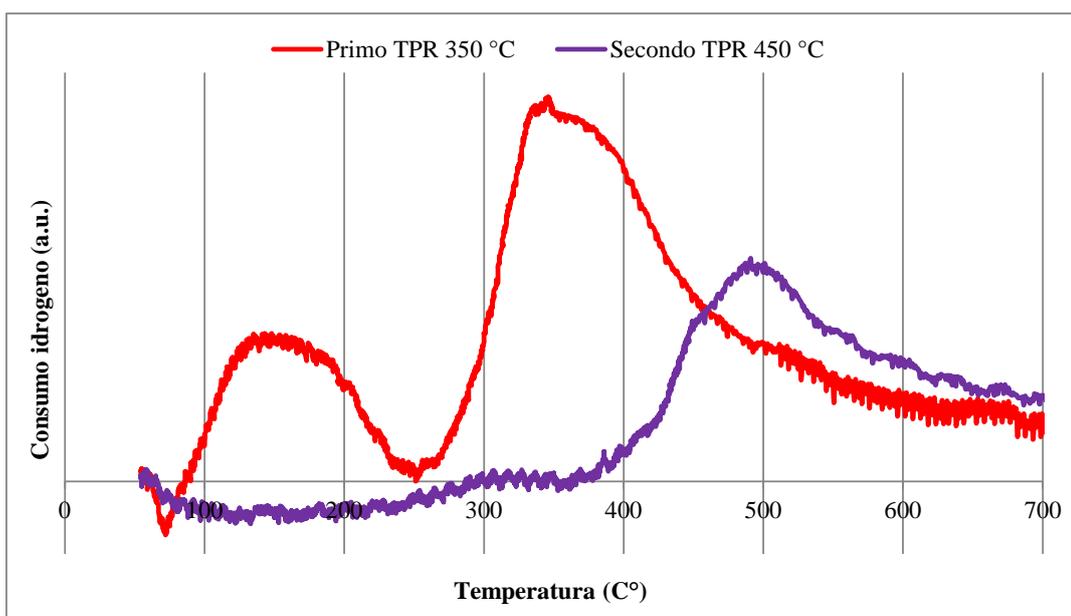


Figura 5.1 Profili di riduzione del Pd₂Pt₁ ottenuti con due cicli TPR consecutivi a 350°C e 450°C

Eseguendo, infatti, un test catalitico attivando il campione a 450°C si osserva un incremento di produttività di idrogeno indice della veridicità delle ipotesi fatte.

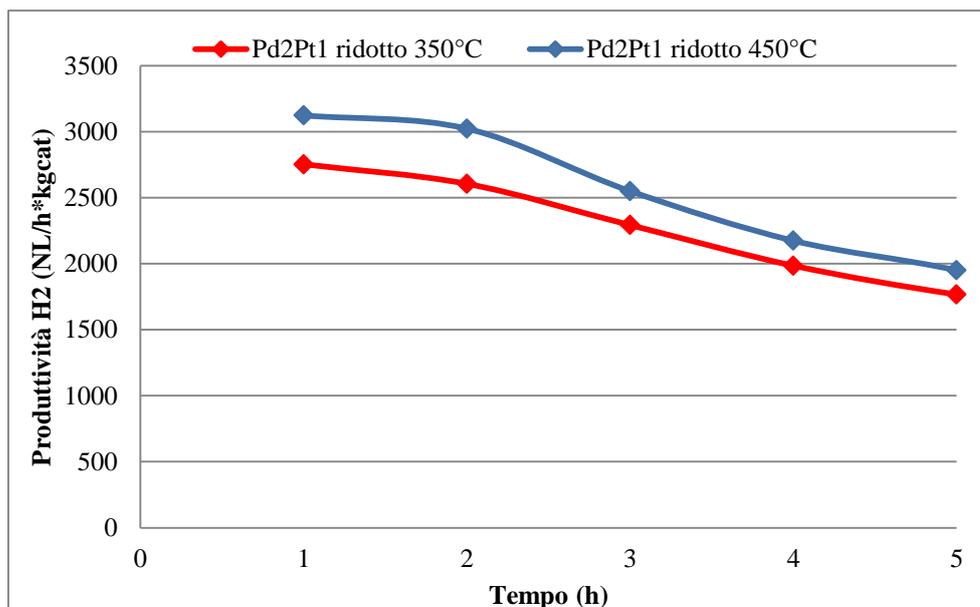


Figura 5.2 Produttività di idrogeno nelle prime cinque ore di reazione per il catalizzatore Pd₂Pt₁ ridotto a 350°C e a 450°C alimentando surrogato puro

In conclusione, questo lavoro ha permesso di individuare che la fase mista Pd/Pt con rapporto molare pari a 2 mostra una maggiore tolleranza allo zolfo rispetto a qualsiasi altra fase attiva studiata finora. Pertanto sono in corso ulteriori indagini per comprendere da un lato la ragione per la quale tale formulazione metallica abbia una natura diversa rispetto alle altre fasi bimetalliche Pd/Pt e dall'altro sarà necessario capire quale sia il meccanismo in reazione che si instaura tra siti attivi, reagenti e zolfo che consente di ottenere un catalizzatore meno sensibile ai composti solforati.

Inoltre, è emerso quanto incida sull'attività catalitica la percentuale di fase attiva depositata: al contrario di quanto si potesse immaginare i catalizzatori a carico metallico maggiore hanno mostrato produttività di idrogeno più ridotte.

Ulteriori indagini future potrebbero riguardare l'ottimizzazione del contenuto complessivo di metalli e lo studio della procedura di attivazione al fine di massimizzare la formazione di fasi miste.

Le prestazioni di questi catalizzatori seppur lontane da un possibile utilizzo su aeromobili non solo da un punto di vista di produttività e durata ma soprattutto per problemi di carattere ingegneristico, trovano un possibile utilizzo più realistico in applicazioni a terra, non solo per il settore trasporti ma anche per quello dell'immagazzinamento di energia rinnovabile sotto forma di idrogeno.