

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Chimica Industriale**

Classe LM/71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

PRODUZIONE DI IDROGENO “ON-BOARD” MEDIANTE DEIDROGENAZIONE CATALITICA DI KEROSENE

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da:

Elia Gianotti

Relatore:

Prof. Stefania Albonetti

Correlatore:

Dott. Carlo Lucarelli

Prof. Angelo Vaccari

III Sessione

Anno accademico 2009/2010

PAROLE CHIAVE

Idrogeno, deidrogenazione,
kerosene, platino, allumina

GLOSSARIO

In ordine di apparizione:

DOE – Department of Energy

GGE – Gasoline gallons equivalent

AFC – Alkaline fuel cells

PAFC – Phosphoric acid fuel cells

PEMFC – Proton exchange membrane fuel cells

MCFC – Molten carbonate fuel cells

SOFC – Solid oxide fuel cells

WGS – Water gas shift

PSA – Pressure swing absorption

POX – Partial oxidation

CPO – Catalytic partial oxidation

ATR – Auto thermal reforming

PEM – Proton exchange membrane

SOEC – Solid oxide electrolyzer

CGH₂ – Compressed gaseous hydrogen

LH₂ – Liquid hydrogen

DPC – Deidrogenazione parziale catalitica

CNF – Carbon nano-fibers

XRD – x-ray diffraction

TPD – Temperature programmed desorption

TPR – Temperature programmed reduction

TPO – Temperature programmed oxidation

GC-MS – Gas cromatografo con massa

FID – Flame ionization detector

TCD – Thermo-conductivity detector

LHSV – Liquid hourly space velocity

LSK – Low sulphur kerosene

INDICE

1. SCOPO DEL LAVORO *p.1*

2. INTRODUZIONE *p.3*

2.1 MERCATO DELL'IDROGENO *p.4*

2.2 L'IDROGENO COME VETTORE ENERGETICO *p.6*

2.2.1 Conversione dell'idrogeno per combustione *p.6*

2.2.2 Conversione dell'idrogeno tramite le fuel cells *p.7*

2.2.2.1 *Alkaline fuel cells (AFC) p.8*

2.2.2.2 *Phosphoric acid fuel cells (PAFC) p.9*

2.2.2.3 *Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) p.10*

2.2.2.4 *Molten carbonate fuel cells (MCFC) p.11*

2.2.2.5 *Solid oxide fuel cells (SOFC) p.12*

2.3 PRODUZIONE DI IDROGENO *p.14*

2.3.1 Tecnologie attuali *p.14*

2.3.1.1 *Steam reforming p.14*

2.3.1.2 *Dry reforming p.16*

2.3.1.3 *Ossidazione parziale (POX-CPO) p.17*

2.3.1.4 *Auto Thermal reforming (ATR) p.18*

2.3.1.5 *Water Gas Shift (WGS) p.19*

2.3.2 Tecnologie in fase di sviluppo *p.19*

2.3.2.1 *Idrogeno da biomasse e microorganismi p.20*

2.3.2.2 *Elettrolisi p.25*

2.3.2.2.a *Elettrolizzatori alcalini p.25*

2.3.2.2.b *Elettrolizzatori PEM p.25*

2.3.2.2.c *Elettrolizzatori ad alta pressione p.26*

2.3.2.2.d *Elettrolizzatori ad alta temperatura p.26*

2.3.3 Prospettive future *p.27*

-
- 2.4 STOCCAGGIO DELL'IDROGENO p.28
 - 2.4.1 *Immagazzinamento fisico* p.29
 - 2.4.1.1 *Idrogeno gassoso compresso (CGH₂)* p.29
 - 2.4.1.2 *Idrogeno liquido* p.30
 - 2.4.1.3 *Crioadsorbimento* p.30
 - 2.4.2 *Immagazzinamento chimico* p.32
 - 2.4.2.1 *Idruri metallici* p.32
 - 2.4.2.2 *Addotti ammino-boranici* p.33
 - 2.4.2.3 *Ammidi/Immidi* p.33
 - 2.4.2.4 *Deidrogenazione/Idrogenazione di composti organici* p.34
 - 2.5 DEIDROGENAZIONE PARZIALE CATALITICA p.35
 - 2.5.1 *Caratteristiche del kerosene* p.37
 - 2.5.2 *Il progetto europeo "Green-Air"* p.38
 - 2.6 BIBLIOGRAFIA p.40

3. PARTE SPERIMENTALE p.42

- 3.1 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO p.42
- 3.2 PROVE CATALITICHE p.49
- 3.3 SINTESI DEI CATALIZZATORI p.50
- 3.4 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE p.51
 - 3.4.1 *Diffrazione a raggi X* p.51
 - 3.4.2 *Analisi TPD/R/O* p.51
 - 3.4.3 *Area superficiale e porosità* p.52
 - 3.4.4 *Spettrometria di massa* p.52
 - 3.4.5 *Spettrometria Raman* p.52
- 3.5 ELABORAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI p.53
- 3.6 BIBLIOGRAFIA p.55

4. RISULTATI E DISCUSSIONE *p.56*

- 4.1 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI *p.57*
- 4.2 STUDIO DEI PARAMETRI OPERATIVI *p.64*
 - 4.2.1 Temperatura *p.64*
 - 4.2.2 Concentrazione del surrogato *p.67*
 - 4.2.3 Effetto del ricircolo di H₂ *p.69*
 - 4.2.4 Influenza della pressione *p.70*
- 4.3 STUDIO DI DIFFUSIONE *p.73*
 - 4.3.1 Diffusione interna *p.73*
 - 4.3.2 Diffusione esterna *p.75*
- 4.4 PROVA DI REATTIVITÀ DEL SUPPORTO *p.80*
- 4.5 COMPOSIZIONE DELLA FASE ATTIVA *p.83*
- 4.6 STUDIO DELLA DISATTIVAZIONE *p.86*
- 4.7 DISATTIVAZIONE DA ZOLFO *p.92*
- 4.8 PROVE SU KEROSENE DESOLFORATO *p.94*
- 4.9 BIBLIOGRAFIA *p.96*

5. CONCLUSIONI *p.98*

1.SCOPO DEL LAVORO

L' H_2 è attualmente un elemento di elevato interesse economico, con notevoli prospettive di sviluppo delle sue applicazioni. La sua produzione industriale supera attualmente i $55 \cdot 10^{10} \text{ m}^3/\text{anno}$, avendo come maggiori utilizzatori (95% circa) i processi di produzione dell'ammoniaca e quelli di raffineria (in funzione delle sempre più stringenti normative ambientali). Inoltre, sono sempre più importanti le sue applicazioni come vettore energetico, in particolare nel settore dell'autotrazione, sia dirette (termochimiche) che indirette, come alimentazione delle fuel cells per la produzione di energia elettrica. L'importanza economica degli utilizzi dell' H_2 ha portato alla costruzione di una rete per la sua distribuzione di oltre 1050 km, che collega i siti di produzione ai principali utilizzatori (in Francia, Belgio, Olanda e Germania).

Attualmente l' H_2 è prodotto in impianti di larga scala (circa $1000 \text{ m}^3/\text{h}$) da combustibili fossili, in particolare metano, attraverso i processi di steam reforming ed ossidazione parziale catalitica, mentre su scala inferiore (circa $150 \text{ m}^3/\text{h}$) trovano applicazione anche i processi di elettrolisi dell'acqua. Oltre a quella relativa allo sviluppo di processi per la produzione di H_2 da fonti rinnovabili, una tematica grande interesse è quella relativa al suo stoccaggio, con una particolare attenzione ai sistemi destinati alle applicazioni nel settore automobilistico o dei trasporti in generale.

In questo lavoro di tesi, svolto nell'ambito del progetto europeo "Green Air" (7FP – Transport) in collaborazione (in particolare) con EADS (D), CNRS (F), Johnson-Matthey (UK), EFCECO (D), CESA (E) e HyGEAR (NL), è stato affrontato uno studio preliminare della reazione di deidrogenazione di miscele di idrocarburi e di differenti kerosene per utilizzo aeronautico, finalizzato allo sviluppo di nuovi catalizzatori e dei relativi processi per la produzione di H_2 "on board" utilizzando il kerosene avio per ottenere, utilizzando fuel cells, l'energia elettrica necessaria a far funzionare

tutta la strumentazione ed i sistemi di comando di aeroplani della serie Airbus, con evidenti vantaggi dal punto di vista ponderale e delle emissioni.

2.INTRODUZIONE

L'interesse di molti paesi industrializzati nei confronti dell'idrogeno è aumentato significativamente negli ultimi anni; la ragione principale di questo crescente interesse è che, un'economia energetica basata su questo elemento potrebbe essere la risposta alle due principali sfide che l'umanità dovrà affrontare nei prossimi anni: la diminuzione delle emissioni di gas serra e la necessità di assicurare una fornitura energetica alternativa a quella legata ai combustibili fossili. Entrambi questi problemi richiedono lo sviluppo di nuove tecnologie energetiche che siano altamente efficienti e comportino basse emissioni.

La scelta di un'economia basata sull'idrogeno è avvalorata anche dall'elevata richiesta di carburanti per i trasporti, considerando che i combustibili fossili sono in fase di esaurimento. L'impresa di adattare a questo nuovo combustibile il settore dei trasporti, in termini di tecnologie e infrastrutture, è molto importante, in quanto permetterebbe di collegare la produzione energetica stazionaria al sistema dei trasporti, creando un nuovo sistema energetico più stabile e flessibile. Come ultimo punto, ma non meno importante, l'idrogeno può favorire lo sfruttamento su larga scala delle risorse rinnovabili: l'energia prodotta da queste fonti (solare, eolico, idrico) è intermittente e quindi di più complesso utilizzo, ma esiste la possibilità di immagazzinarla producendo idrogeno.

L'idrogeno non è però una fonte energetica, ma deve piuttosto essere considerato un vettore energetico (al pari della rete elettrica o della rete di distribuzione per il riscaldamento di un quartiere) e come tale deve essere prodotto da altre fonti di energia. Il metodo prevalentemente utilizzato al giorno d'oggi è lo steam reforming del gas naturale, dal quale deriva circa il 90% dell'idrogeno prodotto nel mondo, quasi tutto utilizzato nell'industria. Metodologie di produzione alternative sono la gassificazione ed il reforming di altri combustibili, l'elettrolisi ed i metodi biologici, oggetto di crescente interesse della ricerca scientifica nel tentativo di far fronte alla crescente

richiesta di idrogeno. L'ostacolo più difficile da superare per l'attuazione di un sistema energetico basato sull'idrogeno è il suo stoccaggio; infatti in relazione alla sua bassa densità energetica (in condizioni ambientali) è molto difficile trovare una maniera economica ed efficace per immagazzinarlo in modo da poter essere utilizzato per applicazioni di interesse, in particolare nelle automobili e nei dispositivi portatili, dove sono richieste caratteristiche di compattezza ed autonomia piuttosto stringenti [1]. Possibili soluzioni sono lo stoccaggio come idruri solidi, in forma liquida o di gas compresso, anche se sono necessari ulteriori passi nella ricerca di nuovi materiali utilizzabili per questo scopo. La conversione dell'idrogeno in energia elettrica può essere ottenuta per via termica, sfruttando dei motori a turbina, o alternativamente utilizzando le fuel cells, che garantiscono una efficienza molto alta e una produzione di inquinanti praticamente nulla. Questa tecnologia è già tuttoggi prossima al mercato, con alcuni prodotti nel campo dei dispositivi elettronici portatili (pc, ricetrasmittenti, gps) che non richiedono grosse infrastrutture di distribuzione di H₂ [2].

2.1 MERCATO DELL'IDROGENO

L'idrogeno attualmente prodotto nel mondo per i processi industriali supera i 550 miliardi di Nm³/anno. La sintesi dell'ammoniaca assorbe intorno al 50%, mentre la domanda nell'ambito della raffinazione del petrolio (*hydrotreating* e *hydrocracking*) è in continuo aumento (circa il 37 % dell'intera produzione di idrogeno) per rispettare le sempre più stringenti normative ambientali che impongono processi più spinti per l'eliminazione dello zolfo [3]. Ulteriori utilizzi sono la sintesi del metanolo e degli idrocarburi liquidi (8%), la produzione di materie plastiche e le riduzioni metallurgiche [4].

Con la prospettiva di un sistema energetico basato sull'idrogeno la richiesta sul mercato potrebbe ulteriormente aumentare e non limitarsi più ai

soli processi industriali, favorendo la crescita economica e la costruzione di nuovi impianti di produzione dando inoltre una forte spinta alla ricerca scientifica in molti campi (nuovi materiali, fuel cells, processi industriali, catalisi). Le innovazioni apportate negli ultimi anni alle tecnologie basate sull'idrogeno hanno già contribuito ad una significativa diminuzione dei costi di produzione; inoltre, sono in fase di sviluppo molti progetti che hanno come obiettivo la ricerca e ottimizzazione dei metodi per la produzione di idrogeno a prezzi sempre più competitivi e meno inquinanti. Come esempio rilevante, si può ricordare il progetto "Hydrogen and fuel cells program plan" sviluppato dal DOE (Dipartimento dell'Energia degli USA), che ha come obiettivo finale quello di attivare varie vie per la produzione di idrogeno, sia su grande scala (produzione centralizzata) che su scala domestica (produzione distribuita), in grado di raggiungere un obiettivo di costi compreso tra 2-4 \$/gge (galloni equivalenti di benzina) alla distribuzione, senza considerare le imposte statali. Questo importo, che rappresenta il valore al quale l'idrogeno diventa competitivo con la benzina ed il gasolio, è stato calcolato tenendo conto delle fluttuazioni nel prezzo dei carburanti attuali. Come si osserva in figura 2.1.1 per gli impianti di produzione distribuita il livello dei costi è prossimo al raggiungimento dell'obiettivo (sfruttando il reforming di combustibili liquidi rinnovabili e l'elettrolisi), mentre per la produzione centralizzata è necessario un ulteriore sviluppo dei processi, nei quali le tecniche favorite sono la gassificazione di biomasse, l'eolico, il fotovoltaico, l'elettrolisi e le produzioni biologiche [5].

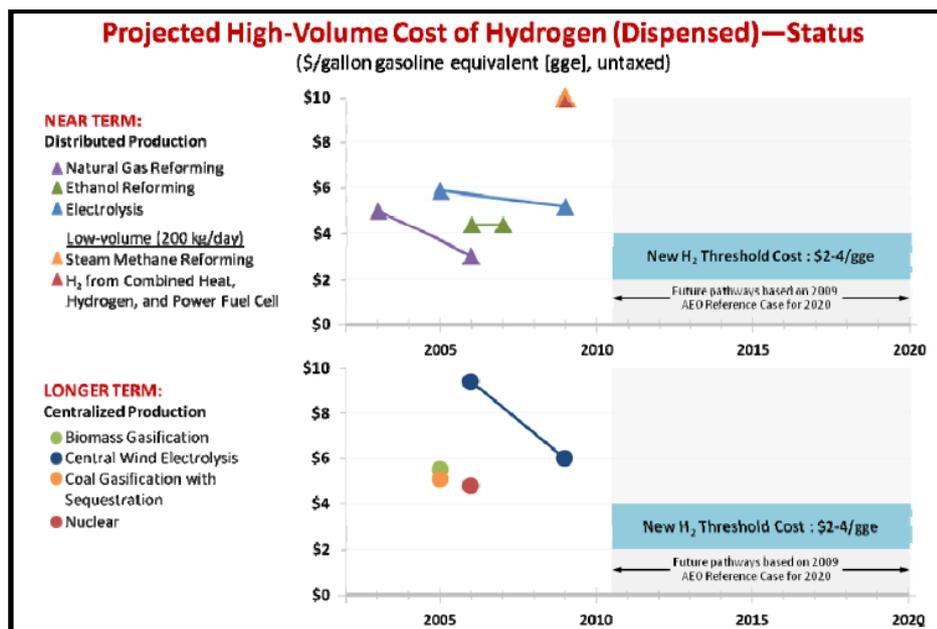
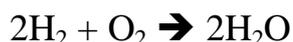


Fig. 2.1 – Evoluzione dei costi prevista per la produzione di idrogeno (espresso in \$ per gallone equivalente di benzina) [5].

2.2 L'IDROGENO COME VETTORE ENERGETICO

2.2.1 CONVERSIONE DELL'IDROGENO PER COMBUSTIONE

La reazione di combustione dell'idrogeno gassoso (H₂) con ossigeno gassoso (O₂) avviene secondo l'equazione stechiometrica:



Se la reazione è condotta con aria, viene prodotta anche una quantità minima di NO_x trascurabile se confrontata con quella prodotta nella combustione dei carburanti tradizionali. L'idrogeno liquido contenuto nei serbatoi è posto a contatto con l'ossigeno dell'aria nella camera di scoppio e la reazione viene innescata da una scintilla; il processo libera una grande quantità di energia (-68,32 kcal/mole H₂) che riscalda i gas combusti (vapore) e l'ambiente nel quale avviene la reazione [6]. Il riscaldamento del vapore ne provoca l'espansione spingendo i pistoni del cilindro o azionano la turbina, convertendo così il lavoro di espansione in lavoro meccanico. Un ulteriore esempio dell'utilizzo termico dell'idrogeno è lo Space Shuttle che sfrutta

l'idrogeno (Fig. 2.2), conservato sotto forma di liquido, per una violenta combustione, fornendo la spinta per il decollo della navicella.

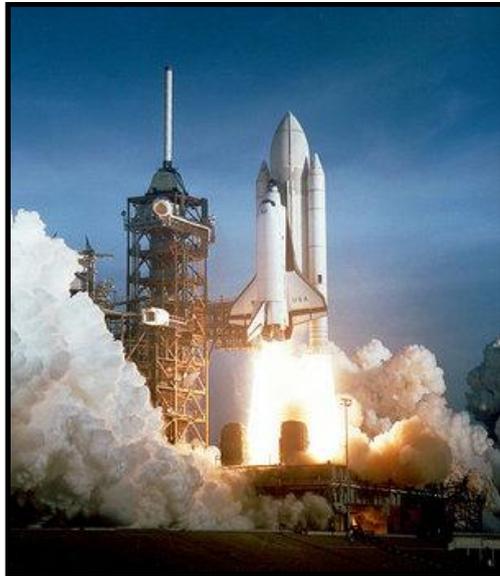


Fig. 2.2 – Lancio dello Space Shuttle: la propulsione avviene grazie alla combustione di idrogeno liquido contenuto nel serbatoio principale [7].

2.2.2 CONVERSIONE DELL'IDROGENO TRAMITE LE FUEL CELLS

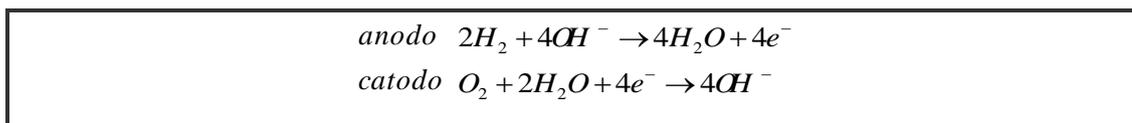
Le celle a combustibile (fuel cells) sono dispositivi elettrochimici in grado di convertire l'energia chimica di un combustibile in energia elettrica e calore. L'interesse per questi sistemi riguarda sia la produzione energetica "pulita", ma anche benefici di tipo economico considerata l'elevata efficienza di conversione. Una cella a combustibile, come tutte le celle elettrochimiche, può essere descritta come un insieme di tre elementi: un anodo, un catodo ed un elettrolita; si possono identificare cinque tipi di celle a combustibile in relazione all'elettrolita (Tabella 2.1) [8]:

- AFC (alkaline fuel cells)
- PAFC (phosphoric acid fuel cells)
- PEMFC (proton exchange membrane fuel cells)
- MCFC (molten carbonate fuel cells)
- SOFC (solid oxide fuel cells)

	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	KOH in soluzione acquosa in amianto solido	acido fosforico	membrana a scambio ionico	miscela di carbonati alcalini	Zirconia stabilizzata con Yttria
Temperatura Cella (°C)	120-250	180-230	70-90	650-700	800-1000
Carica Trasmessa	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Catalizzatore Anodo	Ni e altri metalli non nobili	Pt	Pt	Ni	Ni
Combustibile	H ₂	H ₂	H ₂	reformate CO/H ₂	reformate CH ₄ CO/H ₂

Tabella 2.1 – Confronto tra diversi tipi di celle a combustibile

2.2.2.1 ALKALINE FUEL CELLS (AFC)



In questo tipo di cella l'H₂ (combustibile) arriva sul catodo, cede i suoi elettroni e grazie alla migrazione di ioni OH⁻ attraverso la membrana elettrolitica forma H₂O; il comburente (ossigeno o aria) viene a contatto con l'anodo e reagisce sul catalizzatore per formare gli ioni OH⁻ che migrano attraverso la membrana (Fig. 2.3). Le AFC utilizzano, come elettrolita, una soluzione acquosa di KOH. I catalizzatori utilizzati sono Ni, spinelli, ossidi metallici o metalli nobili. La concentrazione dell'elettrolita determina il campo operativo di temperatura della cella: 85% (p/p) di KOH per le celle operanti ad alta temperatura (250 °C) oppure 35-50% (p/p) di KOH per le celle operanti a

bassa temperatura ($< 120\text{ }^{\circ}\text{C}$). La presenza di CO nel combustibile provoca l'avvelenamento degli elettrodi, mentre la CO_2 reagisce con l'elettrolita formando K_2CO_3 , modificandone quindi le proprietà; per questo motivo è necessario alimentare H_2 con elevata purezza [9].

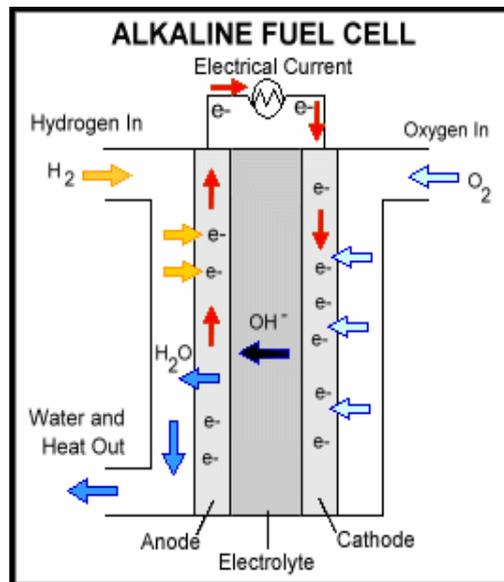
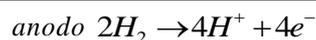


Fig. 2.3 - Schema di una cella a combustibile di tipo alcalino [8]

2.2.2.2 PHOSPHORIC ACID FUEL CELLS (PAFC)



In questo tipo di cella il combustibile (H_2) sul catodo a contatto col catalizzatore, cede i suoi elettroni e migra sotto forma di ioni H^+ attraverso la membrana elettrolitica; il comburente (ossigeno o aria) viene a contatto con l'anodo e grazie al catalizzatore reagisce con gli ioni H^+ formando H_2O (Fig. 2.4). Le celle PAFC sfruttano come elettrolita acido fosforico concentrato, trattenuto per capillarità in una matrice composta da Teflon e SiC, mentre gli elettrodi di carbonio supportano il catalizzatore a base di Pt. La temperatura di esercizio, che può raggiungere i $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, associata ad un'elevata velocità di start-up ed a una certa tolleranza ai contaminanti presenti nell' H_2 , hanno favorito lo sviluppo e l'applicazione di queste celle [9].

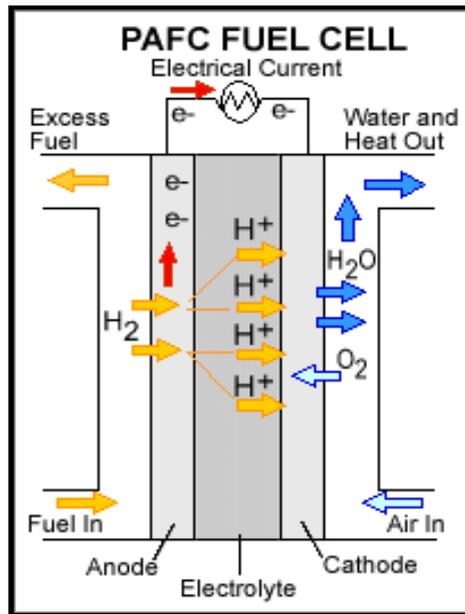
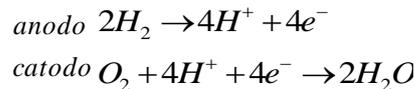


Fig. 2.4 - Schema di una cella a combustibile di tipo PAFC [8]

2.2.2.3 PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS (PEMFC)



In questo tipo di cella il combustibile H_2 arriva sul catodo e, a contatto col catalizzatore, cede i suoi elettroni e migra come ioni H^+ attraverso la membrana elettrolitica formando H_2O ; il comburente (ossigeno o aria) viene a contatto con l'anodo reagendo con gli ioni H^+ e formando H_2O (Fig. 2.5). L'elettrolita utilizzato è una membrana polimerica con caratteristiche di isolante elettronico e conduttore di protoni. Gli elettrodi sono costituiti da carbonio poroso e da un metallo nobile (Pt) come catalizzatore. Le PEM operano a bassa temperatura (70-90 °C) e garantiscono uno start-up rapido del sistema, oltre a stress inferiori per i materiali coinvolti. D'altra parte però, la necessità di utilizzare Pt come catalizzatore implica elevate problematiche di avvelenamento da parte del CO (< 10 ppm), con l'impossibilità di adattarle a sistemi di reforming "on-board". Lo studio di catalizzatori alternativi, come Pt/Ru, in grado di sopportare quantità di CO superiori potrebbe portare al superamento di questa problematica [9].

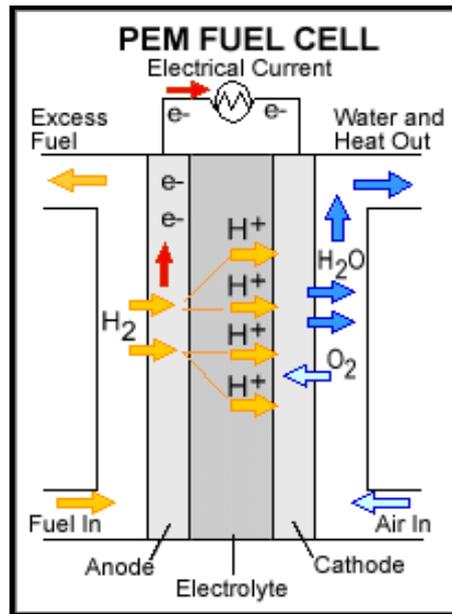
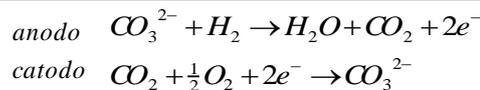


Fig. 2.5 - Schema di una cella a combustibile di tipo PEM [8]

2.2.2.4 MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS (MCFC)



In questo tipo di cella il combustibile (H_2) arriva sul catodo, cede i suoi elettroni e grazie alla migrazione di ioni CO_3^{2-} attraverso la membrana elettrolitica forma H_2O e CO_2 ; il comburente (ossigeno e anidride carbonica) viene a contatto con l'anodo ed il catalizzatore formando ioni CO_3^{2-} che migrano attraverso la membrana (Fig. 2.6). In questo tipo di celle l'elettrolita è composto da una soluzione di carbonati alcalini fusi in sospensione su una matrice ceramica di LiAlO_2 . Le elevate temperature operative permettono di ridurre i costi, utilizzando metalli non nobili (per esempio : Ni) come catalizzatori. Sviluppate soprattutto per l'utilizzo negli impianti per la produzione di energia elettrica da gas naturale o carbone, hanno un'efficienza molto elevata: 60% in corrente elettrica, che sale all' 85% recuperando il calore in uscita con il vapore. Non soffrono l'avvelenamento da CO ed è richiesta una fonte di CO_2 in ingresso al catodo per riformare i carbonati. La temperatura operativa di queste celle è di circa 650-700 °C, condizione nella

quale la corrosione provocata dall'elettrolita risulta importante e, di conseguenza, quest'ultimo è il maggior soggetto della ricerca più recente [9].

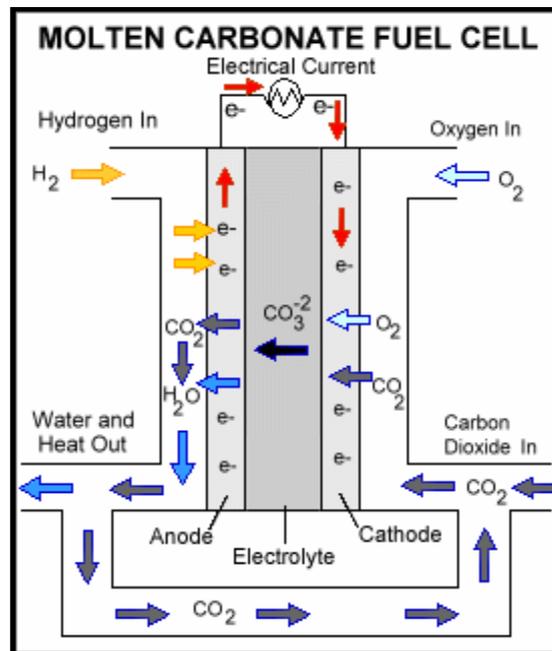
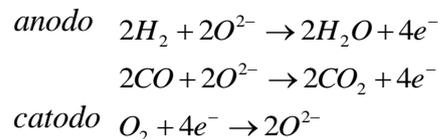


Fig. 2.6 - Schema di una cella a combustibile di tipo MCFC [8]

2.2.2.5 SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC)



In questo tipo di cella il combustibile (H_2 o CO) arriva sul catodo, cede i suoi elettroni e grazie alla migrazione di ioni O^{2-} attraverso la membrana elettrolitica forma H_2O o CO_2 ; il comburente (ossigeno o aria) viene a contatto con l'anodo ed il catalizzatore formando gli ioni O^{2-} che migrano attraverso la membrana (Fig. 2.7). Le SOFC usano un elettrolita ceramico solido (zirconia stabilizzata con ittrio), che riduce i problemi di corrosione ed elimina quelli legati all'uso di elettroliti liquidi. L'anodo è un materiale ceramico poroso, come Ni/ZrO_2 o Co/ZrO_2 , mentre il catodo è costituito da $LaMnO_3$ drogato con Mg o Sr . Hanno un'efficienza del 50-60% nella conversione del combustibile in corrente elettrica, che raggiunge l'85% recuperandone il

calore. Le elevate temperature operative (800-1000 °C) permettono di utilizzare metalli non nobili come catalizzatori, riducendo i costi; un ulteriore risparmio può provenire dalla capacità delle SOFC di operare un reforming interno degli idrocarburi. Sono le celle a combustibile più resistenti all'avvelenamento da zolfo, e possono utilizzare come combustibile anche il CO. La necessità dell'utilizzo di isolamenti termici, in relazione alle elevate temperature operative, ha indirizzato la ricerca verso lo sviluppo di materiali più economici e resistenti, oltre che allo studio dell'attività a temperature operative inferiori, a discapito però dell'efficienza elettrica [9].

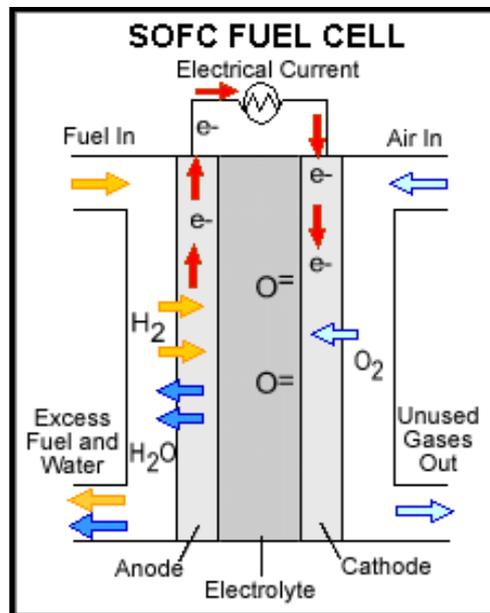


Fig. 2.7 – Schema di una cella a combustibile di tipo SOFC [8]

2.3 PRODUZIONE DI IDROGENO

2.3.1 TECNOLOGIE ATTUALI

Nella Tabella 2.2 sono riportate le principali reazioni per la produzione di idrogeno con le relative entalpie di reazione standard:

Process	Enthalpy ($-\Delta H_{298}^0$) (kJ/mol)
Steam reforming:	
1. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	-206
2. $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} = n\text{CO} + (n + \frac{m}{2}) \text{H}_2$	-1175*
3. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	41
CO₂ reforming:	
4. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	-247
Autothermal reforming (ATR):	
5. $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	520
6. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	-206
7. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	41
Catalytic partial oxidation (CPO):	
8. $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$	38

*for n-C₇H₁₆

Tabella 2.2- Entalpie di reazione standard per i principali metodi di produzione di H₂ [2]

2.3.1.1 STEAM REFORMING

Lo steam reforming di idrocarburi è oggi il processo più impiegato nella produzione di idrogeno; i combustibili più utilizzati sono il metano puro o il gas naturale, tuttavia è possibile effettuare la reazione anche su idrocarburi a catena più lunga.



Il primo stadio del processo è il pretrattamento dell'alimentazione idrocarburica (Fig. 2.9), in quanto il gas naturale o la nafta contengono normalmente tracce di zolfo, che avvelenerebbe rapidamente il catalizzatore dell'unità di reforming. La purificazione è solitamente effettuata con

catalizzatori di idrodesolforazione (solfuri di Mo e Co) e l' H_2S prodotto è assorbita su ZnO . Successivamente viene aggiunto il vapore e la miscela entra nell'unità di reforming producendo H_2 e CO .

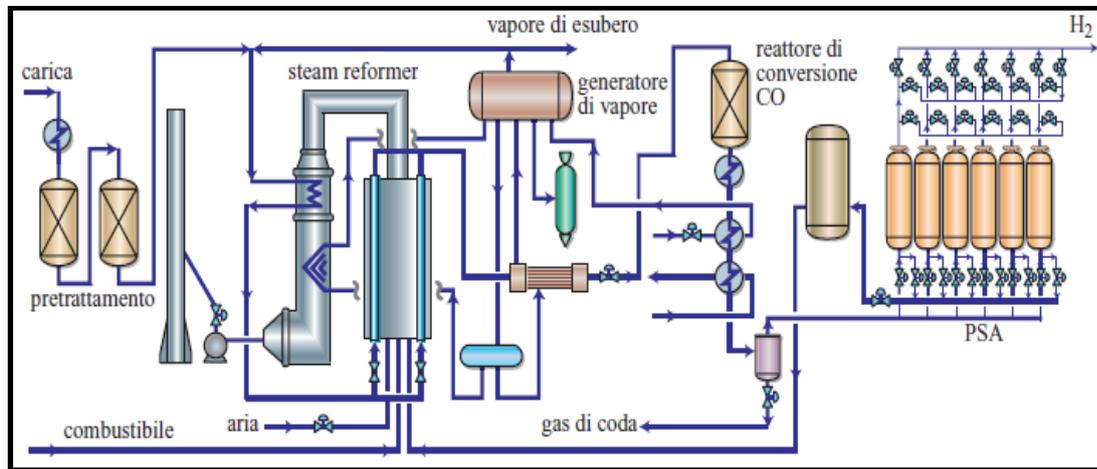


Fig. 2.8 - Schema di un impianto di steam reforming con sistema di pretrattamento dell'alimentazione a monte e reattore di WGS e purificazione dei gas PSA a valle [10]

La reazione di steam reforming è fortemente endotermica e comporta un aumento del numero di moli, essendo pertanto favorita ad elevata temperatura e bassa pressione. Negli impianti industriali si utilizzano pressioni di 2,0-4,0 MPa che rappresentano un compromesso, in quanto l'aumento della pressione permette di avere dimensioni minori dell'impianto ed una minor formazione di coke, mentre pressioni inferiori permettono una più completa aromatizzazione ed una riduzione delle reazioni di hydrocracking, aumentando complessivamente la resa in idrogeno. Le temperature sono invece di 450-650 °C in ingresso e 800-950 °C in uscita dal reattore (Fig. 2.10); il catalizzatore più utilizzato è a base di Ni supportato su materiali ceramici. La miscela prodotta è inviata ad un reattore di water gas shift (WGS) per abbattere il CO ed aumentare ulteriormente il tenore di H_2 . Le quantità residue di CO, CO_2 e CH_4 sono rimosse generalmente mediante pressure swing absorption (PSA) o chemical scrubbing [10].

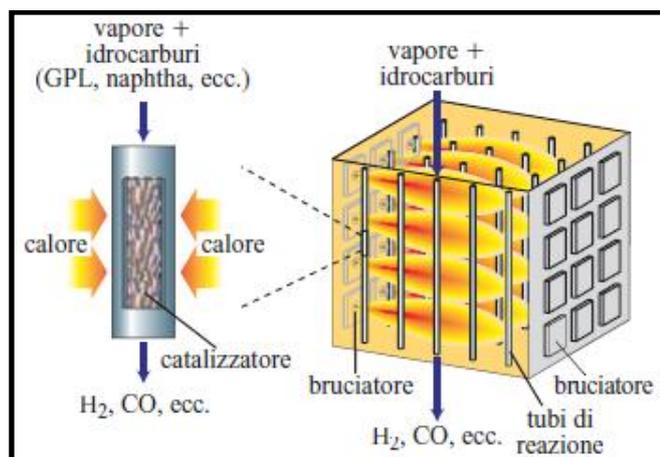
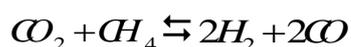


Fig. 2.10 - Esempio di reattore di steam reforming [10]

2.3.1.2 DRY REFORMING

In considerazione del suo ruolo negativo come gas serra e delle conseguenti limitazioni introdotte nelle legislazioni di molti paesi, recentemente l'attenzione si è spostata verso i processi di reforming del metano utilizzando CO_2 .



Il dry-reforming è economicamente interessante in quanto utilizza due correnti contenenti carbonio non costose per produrre un gas di sintesi con un rapporto H_2/CO prossimo a 1,0 (Fig. 2.11), idoneo per la sintesi di composti ossigenati o idrocarburi a lunga catena. Dal punto di vista ambientale il dry reforming può essere un modo utile per utilizzare la CO_2 e ridurre le emissioni, anche se occorre tener presente che il processo, opera a temperature superiori a $800\text{ }^\circ\text{C}$, richiedendo l'apporto di calore che attualmente è fornito da fonti fossili, con un effetto negativo sul bilancio complessivo della CO_2 , nel quale quella consumata nella reazione è bilanciata da quella prodotta nella combustione per ottenere il calore necessario [11].

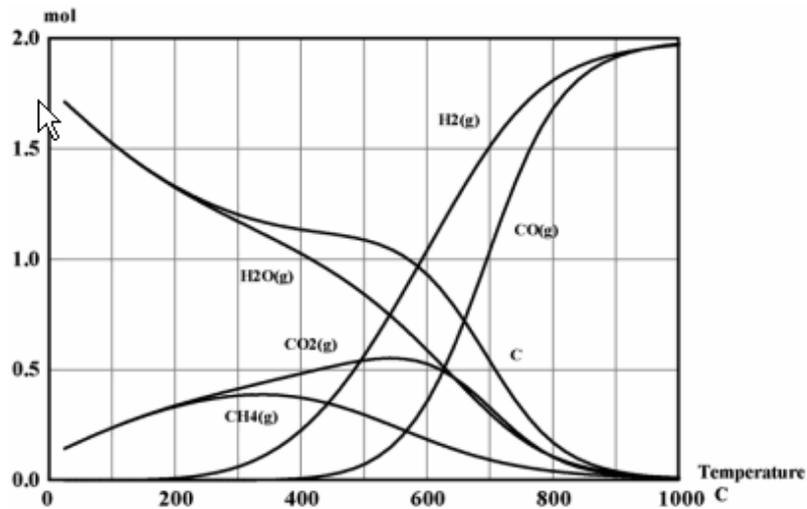
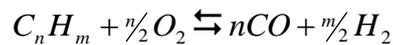


Fig. 2.10 – Distribuzione dei prodotti e dei reagenti in funzione della temperatura per la reazione di dry reforming [11].

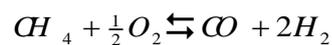
2.3.1.3 OSSIDAZIONE PARZIALE (POX-CPO)

L'ossidazione parziale può essere non catalitica o catalitica. L'ossidazione parziale non catalitica (POX) è un processo che consente di convertire cariche idrocarburiche pesanti di varia natura (oli combustibili, biomasse o carbone) in gas di sintesi per la produzione di H_2 , con elevate capacità (oltre $20.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) [12].



La reazione avviene a temperature elevate per garantire una completa conversione della carica e ridurre la formazione di coke; il gas prodotto ha solitamente un rapporto $H_2:CO = 1,7-1,8:1,0$.

L'ossidazione parziale catalitica (CPO) è comunemente effettuata in un reattore a letto fisso senza bruciatore alimentando i reagenti (in particolare gas naturale), premiscelati, direttamente sul catalizzatore [1].



La CPO è la soluzione più economica per l'ossidazione parziale del metano, permette di ottenere un rapporto $H_2:CO = 2,0:1,0$ ed è debolmente esotermica; operando con tempi di contatto dell'ordine dei millisecondi si possono ottenere selettività in H_2 e CO del 90% circa.

2.3.1.4 AUTO THERMAL REFORMING (ATR)

Il processo di ATR è un ibrido tra l'ossidazione parziale e lo steam reforming (Tabella 2.3), nel quale la temperatura del reattore viene mantenuta sfruttando l'ossidazione di parte dell'alimentazione, tipicamente gas naturale, con ossigeno in una fiamma sub-stechiometrica (Fig. 2.11). È la tecnologia preferita per l'alimentazione degli impianti di larga scala per la sintesi del metanolo o di combustibili diesel utilizzando la reazione di Fischer-Tropsch [2]. Un più elevato rapporto H_2/CO , prossimo a 2,0, può essere raggiunto operando con rapporti vapore/C molto bassi oppure con un minimo ricircolo di CO_2 [1].

$CH_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	$\Delta H^\circ_{298} = -520,0kJ/mol$
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$\Delta H^\circ_{298} = 206,0kJ/mol$
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$\Delta H^\circ_{298} = -41,2kJ/mol$

Tabella 2.3 -Reazioni coinvolte nel processo di ATR e relative entalpie standard [11].

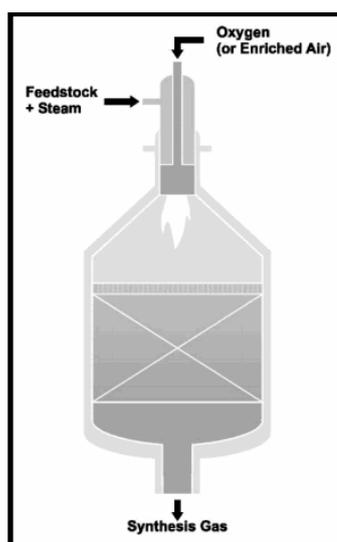
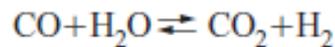


FIG. 2.11 - Reattore ATR, con ingresso dell'alimentazione dall'alto insieme al comburente, per poi raggiungere il letto catalitico [1]

2.3.1.5 WATER GAS SHIFT (WGS)

La reazione di water gas shift permette la conversione del CO in CO₂ utilizzando vapore: questo stadio è associato agli altri processi che producono miscele di H₂ e CO per aumentare il tenore di H₂. La reazione avviene in presenza di catalizzatori Fe₂O₃/Cr₂O₃ (alta temperatura) o Cu/ZnO/Al₂O₃(Cr₂O₃) (bassa temperatura). Questo tipo di unità permette di aumentare le rese in H₂ del 2-5% dopo la fase di steam reforming [5].



Esistono tre tipologie di impianti di shift conversion che si differenziano per la temperatura di lavoro: alta temperatura (HT = 330-360 °C); media temperatura (MT = 270 -320 °C) ; bassa temperatura (LT = 220-260 °C). La configurazione più comunemente diffusa prevede l'installazione di due reattori in serie (alta e bassa temperatura), in grado di ridurre il CO in uscita allo 0,1-0,3%, aumentando la resa in idrogeno anche del 10% [5]. Attualmente si sta studiando la possibilità di operare in un unico stadio a media temperatura.

2.3.2 TECNOLOGIE IN FASE DI SVILUPPO

Le biomasse ed i combustibili da esse derivati sono una risorsa rinnovabile di notevole interesse per la produzione di H₂, considerando che in molte regioni del mondo si hanno a disposizione notevoli quantità di materiali e/o rifiuti biologici (scarti industriali o residui dell'agricoltura). Attualmente, non sono ancora disponibili sul mercato processi che utilizzino queste alimentazioni; inoltre, essi non sono al momento economicamente competitivi rispetto allo steam reforming del gas naturale [5]. Nella figura 2.12 sono riportate le principali tecniche sia biologiche che termochimiche per la produzione di gas di sintesi, partendo da biomasse.

L'elettrolisi, conosciuta da oltre 200 anni, è l'unico modo per produrre H₂ dall'acqua, ma non è una produzione diretta, necessitando infatti di corrente elettrica come vettore energetico. L'economicità di quest'ultima ne

determina la fattibilità, che appare interessante nei casi di elevata disponibilità di corrente elettrica prodotta, per esempio, negli impianti nucleari o fotovoltaici [2].

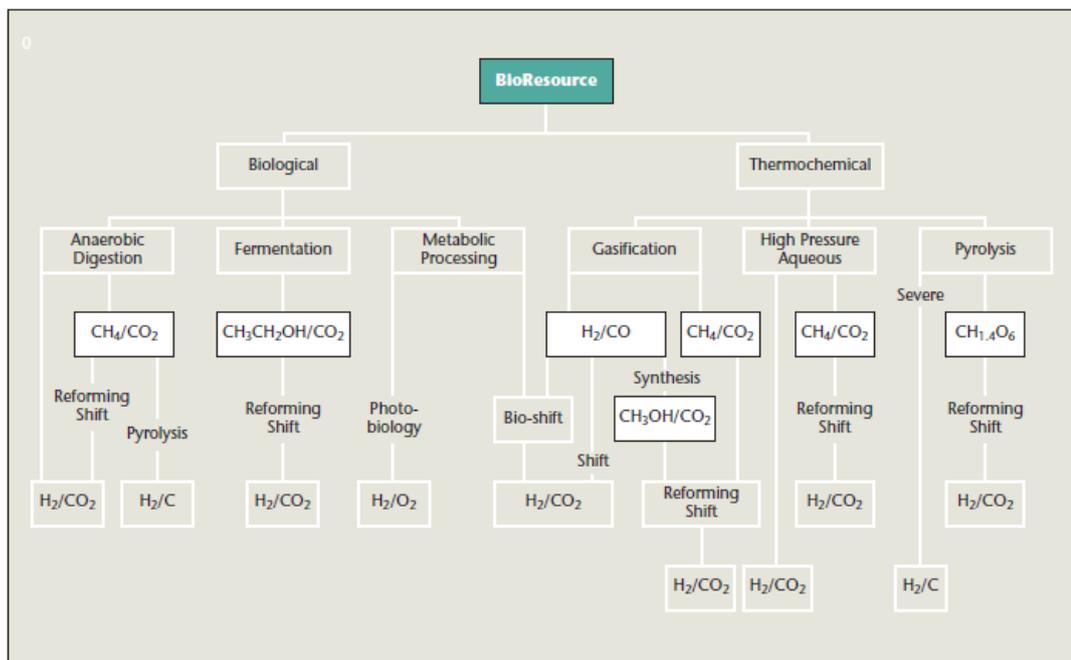
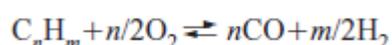


Fig. 2.13 – Rappresentazione schematica delle principali tecnologie per la produzione di gas di sintesi da biomasse [2].

2.3.2.1 IDROGENO DA BIOMASSE E MICROORGANISMI

Molte regioni del mondo possiedono grandi quantità di biomasse che possono essere utilizzata secondo varie metodologie per produrre idrogeno: residui di agricoltura, rifiuti agroindustriali, rifiuti urbani, fanghi di depurazione, concimi animali e altri (Fig. 2.14). Le biomasse sono costituite principalmente da carbonio, idrogeno, azoto e zolfo; il legno per esempio ha un contenuto in peso di idrogeno del 6% circa che è una quantità ragionevole per una buona produzione utilizzando la gassificazione [13]. Questo processo consiste nella ossidazione parziale, non catalitica di una sostanza solida, liquida o gassosa, con produzione di gas di sintesi.



Esistono numerosi tipi di trattamenti termochimici di questo tipo che sono in via di crescita. Oggi questo tipo di tecnologia esiste in fase dimostrativa con impianti di produzione di 2,5 MWh (circa 950 kWh₂;) mentre più grandi (10 MWh) sono in progettazione (Fig. 2.15).

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • wood • green cut material, foliage, bough factory • hay, straw, silage • coffee- or other roasting residues, rice glumes • bio-garbage • chicken manure • processed domestic refuse (LCV rich fraction) • automotive shredder material (light fraction) • paper sludge, sewage sludge • paint sludges | <ul style="list-style-type: none"> • paper recycling refuses • residual wood, even with burden of contaminants • energy plants (e.g. miscanthus) • sugar cane, bagasse • slaughter and fishing waste • floating waste, algae, wreckage • processed animal bodies, slurries • sorting residues, screening refuse • clarification plant rake residue • garbage with high combustible fraction • plastic waste • overlaid foods |
|--|--|

Fig. 2.14 - Esempi di biorisorse utilizzabili per la produzione di gas di sintesi

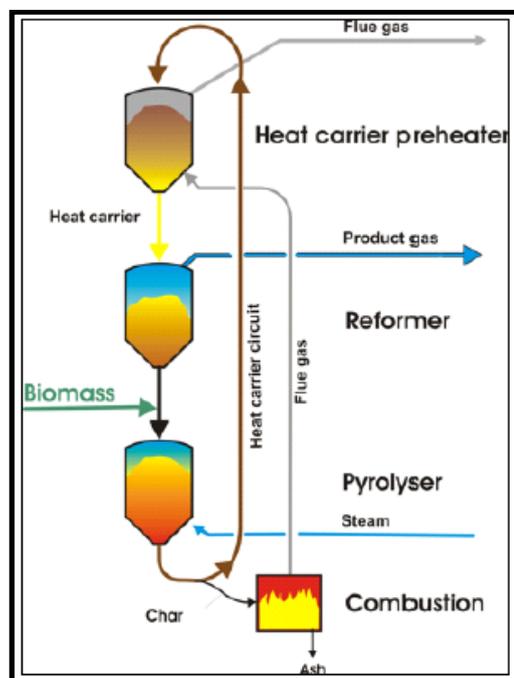


Fig. 2.15 - Schema di un impianto di pirolisi alimentato a biomasse [13]

La biomassa pretrattata (triturata, essiccata, pellettizzata, ecc) subisce prima una pirolizzazione nella quale i componenti volatili (70-85% del peso secco) vengono vaporizzati a temperature di circa 600°C (Fig. 2.16). Il rimanente 20% viene trasformato in coke che viene trasferito al bruciatore e convertito a CO₂ generando il calore necessario per la pirolisi ed il reforming. Il gas entra nel reformer dove il metano e le rimanenti specie organiche vengono trasformate in CO e H₂ (Fig. 2.17).

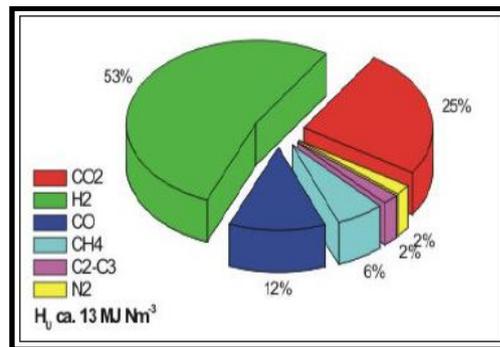


Fig. 2.16 - Composizione del gas in uscita al pirolizzatore [13]

La miscela risultante può essere ulteriormente arricchita in idrogeno tramite una reazione di water gas shift che trasforma la maggior parte del CO in C₂ grazie all'introduzione di vapore acqueo [13].

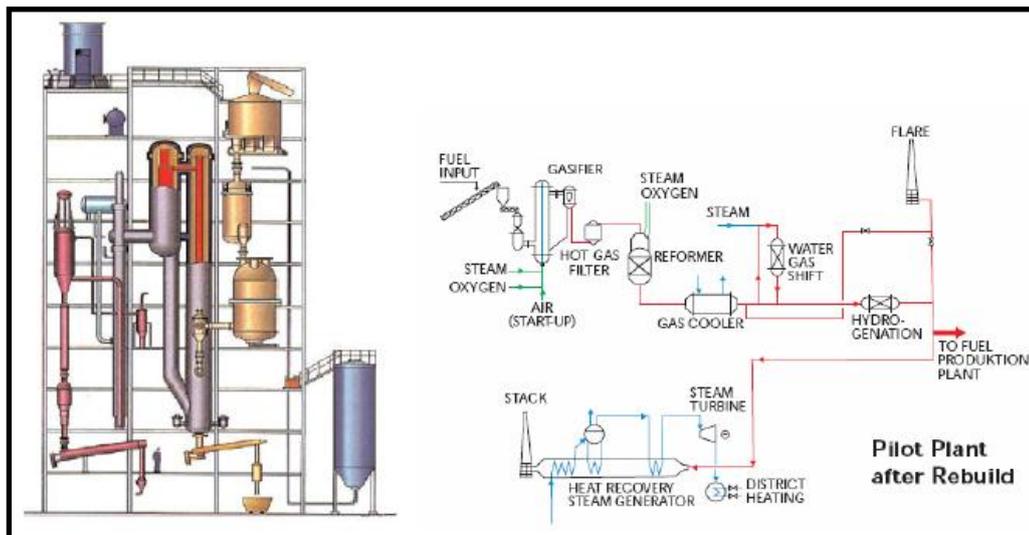


Fig. 2.17 - Schema del progetto di estensione dell'impianto "Vaxjö Värnamo Biomass Gasification Centre" (Svezia) (18MW – 3500Nm³/h di gas prodotto) [13]

L'idrogeno può anche essere prodotto utilizzando metodi biologici, sfruttando la fermentazione di biomasse con microorganismi o direttamente dall'acqua con batteri (cyanobacteria) e microalghe. Le alghe e alcune fermentazioni microbiche sfruttano la fotosintesi per produrre idrogeno ma esistono altri tipi di fermentazioni che possono avvenire anche in assenza di luce. Tutti i processi conosciuti si basano sulla presenza di particolari enzimi in grado di produrre idrogeno, come la Nitrogenasi, la Fe-idrogenasi e la NiFe-idrogenasi [2].

La produzione fotosintetica si basa sulla capacità di alcune alghe verdi (Fig. 2.18) e batteri di catturare la luce, dando origine a un processo accoppiato di water splitting e generazione di un agente riducente, che serve al microorganismo per la riduzione dell'enzima idrogenasi, utilizzando in pratica l'energia solare per trasformare l'acqua in H_2 e O_2 . Allo stato attuale questa tecnologia è limitata dalla bassa efficienza nella conversione dell'energia ($< 1,0\%$), anche se vi sono stati significativi sviluppi e oggi si punta ad ottenere un'efficienza del $10,0\%$, limite minimo per renderla applicabile. Un altro problema è l'intolleranza all'ossigeno di molte idrogenasi (inibite già a concentrazioni di $0,1\%$ di O_2), anche se sono già stati scoperti diversi tipi di alghe e batteri capaci di resistere a questa intolleranza. Per la produzione di impianti su larga scala (Fig. 2.19) emerge il problema della "saturazione di luce", cioè i batteri più esterni nella cella di coltura tendono ad assorbire tutta la luce disponibile, anche se la maggior parte non viene utilizzata per la produzione di H_2 , diminuendo l'efficienza del processo. Si stanno sperimentando varie soluzioni, tra le quali l'utilizzo di materiali riflettenti come mescolatori per il bioreattore e lo sviluppo di nuove specie di alghe con minore capacità di assorbimento della luce [2].



Fig. 2.18 - Serie di bioreattori a microalghe per la produzione di H_2 [14]



Fig. 2.19 – Schema di un impianto di produzione di H_2 con microalghe su larga scala (le alghe sono contenute in tubi trasparenti insieme ai nutrienti) [15]

Per quanto riguarda la fermentazione di biomasse utilizzando microorganismi la ricerca scientifica è ancora agli inizi; ci sono esempi di elevate rese in H_2 , ma i sistemi presentano numerosi aspetti negativi: gli enzimi “nitrogenasi” utilizzati richiedono elevate quantità di energia, la conversione dell’energia solare è bassa e quindi sono richiesti parchi molto estesi di bioreattori per ottenere una produzione accettabile.

2.3.2.2 ELETTROLISI

Il processo di elettrolisi consiste nello scomporre l'acqua nei suoi componenti, producendo H₂ ed O₂ e ossigeno e consumando energia, concettualmente l'inverso di quello che accade nelle fuel cells.

2.3.2.2.a Elettrolizzatori alcalini

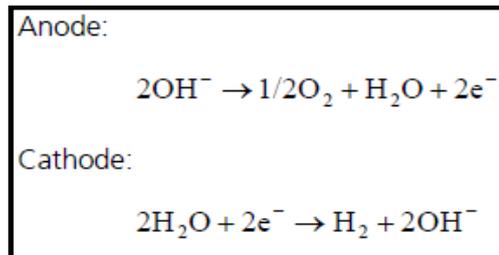


Fig. 2.20 – Semireazioni di elettrolisi a in un elettrolizzatore alcalino

L'elettrolisi dell'acqua è effettuata convenzionalmente con gli elettrolizzatori alcalini (Fig. 2.20), nei quali l'elettrolita è costituito da una soluzione acquosa alcalina (solitamente KOH) che permette il trasporto degli ioni. Le zone del catodo e dell'anodo sono separate da un diaframma microporoso per impedire la miscelazione dei gas prodotti. Con una pressione in uscita di 0,2-0,5 MPa si ottengono un'efficienze del 65 % circa [2,13].

2.3.2.2.b Elettrolizzatori PEM

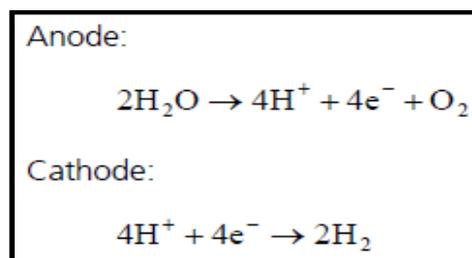


Fig. 2.21 – Semireazioni di elettrolisi a in un elettrolizzatore PEM

Le reazioni che avvengono in un elettrolizzatore PEM differiscono da quelle dell'elettrolizzatore alcalino (Fig. 2.21); inoltre, la membrana serve sia come elettrolita di supporto alla reazione, sia per separare i gas in uscita. La membrana è di Nafion, un polimero acido in grado di scambiare protoni (Fig.

2.22). Questa tecnologia al momento non è economicamente competitiva con la precedente, sebbene presenti efficienze leggermente maggiori [2,13].

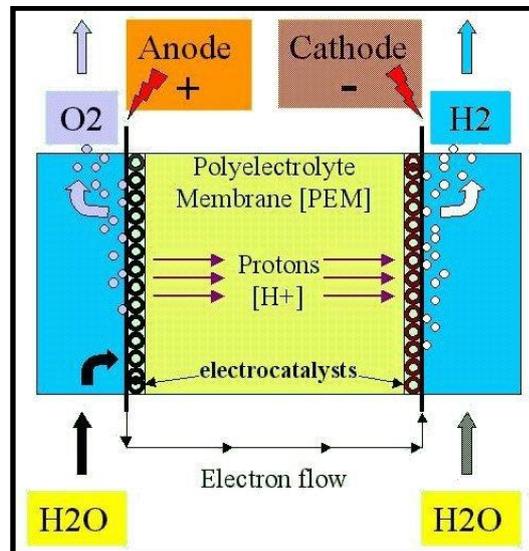


Fig. 2.22 – Schema di una cella elettrolitica PEM [13]

2.3.2.2.c Elettrolizzatori ad alta pressione

Data la bassa densità energetica dell'H₂ gassoso, è un grosso vantaggio produrlo direttamente pressurizzato. Buoni risultati sono stati ottenuti in prove condotte con un prototipo in Germania (5 kWe), operando alla pressione di 12,0 MPa.. Un altro vantaggio di questo tipo di elettrolisi è che a queste pressioni la resistenza elettrica interna è inferiore, garantendo una efficienza energetica più elevata rispetto al metodo tradizionale [2,13].

2.3.2.2.d Elettrolizzatori ad alta temperatura

Questa tecnologia si basa sull'idea che se parte dell'energia necessaria per rompere la molecola d'acqua viene fornita come calore ad elevata temperatura, sarà necessaria fornire meno energia elettrica. Le elevate temperature velocizzano inoltre la cinetica della reazione e diminuiscono le resistenze interne alla cella, incrementando l'efficienza globale. Questo tipo di celle sono chiamate SOEC's (solid oxide electrolizer cells) e presentano il grosso vantaggio che possono essere utilizzate anche per scindere l'anidride

carbonica in CO e O₂, mentre una miscela di CO₂ e vapore può invece essere elettrolizzata per formare CO e H₂.

Si pensa di utilizzare il calore ricavato dai concentratori solari o il calore di scarto di altri impianti energetici per questo tipo di elettrolisi. Quando i combustibili fossili diverranno di difficile reperibilità, questa tecnica potrebbe risultare molto importante per la produzione di H₂. Un intenso lavoro di ricerca e sviluppo è però necessario per ottenere degli elettrolizzatori con elevata durata ed efficienza; in particolare, i campi maggiormente interessati sono quello della ricerca sui materiali, lo studio delle superfici per capire meglio l'interazione tra elettrolita ed elettrodi e, infine, l'elettrochimica dello stato solido per ottimizzare il processo e le perdite di efficienza [2,13].

2.3.3 PROSPETTIVE FUTURE

In previsione di un futuro energetico nel quale le risorse fossili non saranno più le protagoniste del panorama mondiale ci si aspetta una tendenza all'utilizzo di metodi di produzione di H₂ che si basino su materiali o energie rinnovabili. La ricerca scientifica punta sull'ottimizzazione ed il miglioramento dei metodi termochimici e biologici a partire da biomasse, che hanno dimostrato grandi potenzialità. L'utilizzo di energie rinnovabili quali solare, eolico e idrico per la produzione di H₂ risulta molto interessante ed è per questo che anche la tecnica dell'elettrolisi sta acquistando sempre maggiore importanza.

Le tecniche oggi maggiormente efficienti, come lo steam reforming del metano, continueranno ad essere la base della produzione di H₂ fino a quando la disponibilità di risorse lo consentirà, venendo gradualmente affiancate dalle nuove tecnologie. Per quanto riguarda gli idrocarburi, essi potranno rivestire il ruolo di accumulatori di H₂, portando a una semplificazione dello stoccaggio che, attualmente, risulta molto complesso.

2.4 STOCCAGGIO DELL'IDROGENO

L'idrogeno è un vettore energetico con grande potenziale, anche se il suo immagazzinamento rimane una delle sfide più difficili, in particolare per l'applicazione al settore dei trasporti, dove l'applicazione di fuel cells a H₂ per l'alimentazione dei motori pone delle limitazioni piuttosto stringenti riguardo alla capacità e ingombro del serbatoio. Al momento la tecnologia maggiormente sviluppata e con migliori risultati è quella dello stoccaggio dell'idrogeno sotto forma di gas compresso (CGH₂). Nella Tabella 2.4 sono illustrati i requisiti necessari per ottenere prestazioni comparabili a quelle dei veicoli attuali, utilizzando come confronto un serbatoio a H₂ compresso. Si osserva come i requisiti non siano soddisfatti completamente con l'attuale tecnologia e risulta quindi necessario un rapido miglioramento nelle tecniche di immagazzinamento [16].

Property	Benchmark	Target	Comments
gravimetric storage density	0.048 kg kg ⁻¹	higher than benchmark	system capacity is decisive
volumetric storage density	23 kgm ⁻³	45 kgm ⁻³	system capacity is decisive
refueling time	3 min	3 min	slightly longer may be acceptable
maximum extraction rate	> 2 g H ₂ s ⁻¹	> 2 g H ₂ s ⁻¹	
start-up time	0 s	0 s	around 10 s may be acceptable
production cost (large volumes)		ca. € 400 per kg ⁻¹ H ₂	
heat exchanger capacity	0 kW	0 kW	some hundred kW may be acceptable, but compromises storage density
losses	0	0	

[a] The benchmark is 70 MPa high-pressure storage in carbon-fiber vessels.

Tabella 2.4 - Confronto tra le proprietà dell'attualmente miglior metodo di stoccaggio (CGH₂ a 70MPa in serbatoi di fibra di carbonio) e gli obiettivi previsti per una conveniente introduzione sul mercato [16]

2.4.1 IMMAGAZZINAMENTO FISICO

Nella figura 2.23 sono illustrati i principali metodi fisici per lo stoccaggio di H₂.

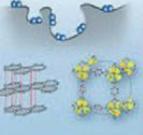
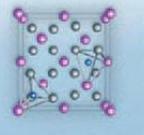
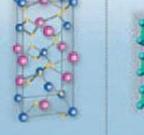
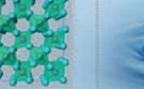
						
Liquid hydrogen	Cryo-adsorption	Interstitial metal hydride	Compressed hydrogen	Aluminate	Salt-like metal hydride	Water
LH2	Activated carbon	Laves Phase Comp./ FeTiH _x / LaNi ₅ H _x	CGH2	NaAlH ₄	MgH ₂	H ₂ O
100 mat.wt%	6.5 mat.wt%	2 mat.wt%	100 mat.wt%	5.5 mat.wt%	7.5 mat.wt%	11 mat.wt%
Operating temperature						
-253°C	> -200°C	0 - 30°C	25°C	70 - 170°C	330°C	>> 1000°C
Corresponding energy to release hydrogen in MJ per kg H ₂						
0.45	3.5	15	n/a	23	37	142

Fig. 2.22 – Metodi fisici per lo stoccaggio di H₂; sono riportate le capacità di immagazzinamento, le temperature operative e l'energia necessaria al rilascio dell' H₂ per ciascuna tecnica [16].

2.4.1.1 IDROGENO GASSOSO COMPRESSO (CGH₂)

La densità dell' H₂ in condizioni ambientali è troppo bassa per il suo utilizzo come vettore energetico, pertanto occorre aumentare la pressione per ottenere dei serbatoi con un contenuto energetico ed una dimensione accettabili. Per ottenere autoveicoli con una autonomia di 500 km sono necessari circa 5-6 kg di H₂ nel serbatoio e visto lo spazio disponibile l'intervallo di pressione deve essere compreso tra 33,0-70,0 MPa. Valori inferiori non hanno senso per il basso contenuto di energia, mentre per valori più elevati si ottengono guadagni del contenuto di energia molto bassi rispetto all'aumento di pressione.

Operando a pressioni così elevate sono richiesti serbatoi speciali, che garantiscano resistenza e sicurezza; la geometria ottimale sarebbe quella sferica, ma per sfruttare meglio lo spazio all'interno di un veicolo si preferisce utilizzare quella cilindrica. Il materiale attualmente più utilizzato è la fibra di

carbonio che garantisce elevata resistenza meccanica e un peso contenuto: un serbatoio di carbonio costituito di 3 unità, capace di contenere 4,5 kg di H₂ a 70,0 MPa pesa circa 135 kg contro i 600 kg di uno in acciaio. La possibilità di ricaricare questo tipo di serbatoio in circa 3 min è un altro punto a favore. Nonostante le limitazioni volumetriche, questa tecnologia risulta essere attualmente quella che fornisce le migliori prestazioni per l'applicazione al settore dei trasporti ed è quindi diventata il riferimento per le prestazioni delle tecnologie in via di sviluppo [16].

2.4.1.2 IDROGENO LIQUIDO (LH₂)

Un vantaggio dell' H₂ liquido è quello della sua elevata densità a -253 °C e pressione atmosferica (Fig. 2.22) in confronto a quella del CGH₂. Un grosso problema di questa tecnologia è che lo scambio di calore tra il serbatoio e l'ambiente circostante provoca l'evaporazione di parte dell' H₂ ed un conseguente aumento della pressione nel serbatoio che, raggiunti circa i 1,0 MPa, deve essere sfiato. La parete del serbatoio è normalmente costituita da un sistema multistrato ad elevata efficienza isolante, per diminuire al massimo lo scambio di calore.

Nel caso di serbatoi relativamente piccoli come quelli per autoveicoli, le perdite di H₂ sarebbero considerevoli, considerati i lunghi periodi di inattività quando l'automezzo è spento o parcheggiato. Per applicazioni stazionarie che utilizzano serbatoi molto grandi queste perdite sono minimizzate, considerato il maggior rapporto volume/superficie. Considerando le perdite durante il rifornimento per il raffreddamento delle tubazioni, la complessità dei serbatoi e l'energia necessaria per liquefare l' H₂ questa tecnologia risulta più costosa rispetto al CGH₂ per l'applicazione ai trasporti [16].

2.4.1.3 CRIOADSORBIMENTO

L'assorbimento segna il confine tra le tecniche di immagazzinamento fisico e quello chimico. Le molecole di H₂ presentano deboli interazioni con gli adsorbenti e non vengono dissociate; a temperatura ambiente e pressione

atmosferica non si conoscono tuttavia materiali capaci di trattenere quantità di H_2 che si avvicinino anche in minima parte agli obiettivi richiesti per le applicazioni tecnologiche. Generalmente la captazione di H_2 da parte dei materiali adsorbenti è limitata dalla area superficiale specifica e dalla struttura e dimensione dei pori; i materiali ideali dovrebbero avere elevate aree superficiali e pori del diametro di 1-2 nm (micropori). Vari studi sono stati effettuati e dai risultati emerge una relazione approssimativamente lineare (Fig. 2.23) tra il diametro dei pori e la capacità di stoccaggio dei materiali [14].

Il calore di adsorbimento è un fattore non trascurabile, infatti un kg di H_2 adsorbito produce una quantità molto elevata di calore (2-5 MJ), che viene normalmente compensata con l'evaporazione di N_2 liquido. Questo che per ogni kg di idrogeno adsorbito vengono consumati più di 100 kg di N_2 liquido. Questa enorme quantità di N_2 necessaria per il raffreddamento ed i conseguenti costi rendono questa soluzione di difficile applicazione al settore dei trasporti. Va comunque considerato che la ricerca e lo sviluppo per il crioadsorbimento è ancora agli inizi e ci sono ampi spazi di miglioramento per questa tecnica; i materiali studiati per questo utilizzo sono: zeoliti, nanotubi di carbonio, strutture metallorganiche e polimeri con elevata microporosità [16].

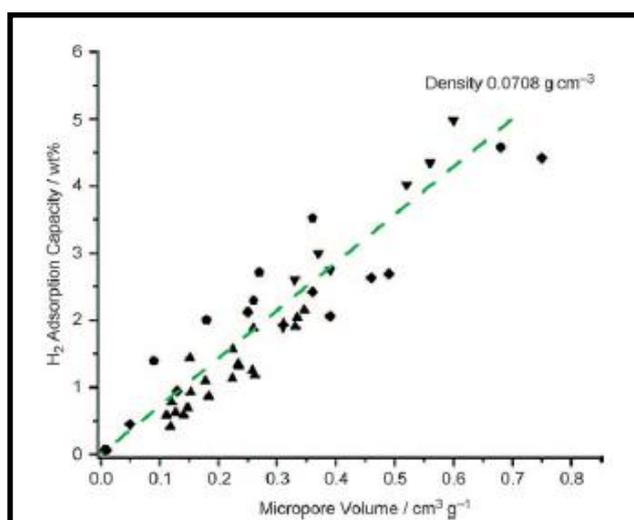
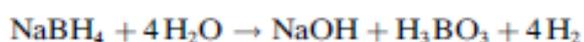


FIG. 2.23 - Capacità di adsorbimento di H_2 per alcuni materiali in relazione al volume dei pori (Langmuir analysis). La linea tratteggiata è la capacità rappresentata dal volume corrispondente di idrogeno liquido [16]

2.4.2 IMMAGAZZINAMENTO CHIMICO

2.4.2.1 IDRURI METALLICI

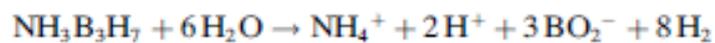
In generale tutti i metalli con un potenziale di riduzione inferiore a quello della coppia H^+/H_2 al corrispondente pH possono essere considerati un sistema di stoccaggio, in quanto nella reazione con acqua si libera H_2 con la formazione del corrispettivo idrossido o ossido del metallo. In pratica è più conveniente utilizzare gli idruri metallici, considerato che in questo caso viene liberato anche l' H_2 con il risultato di una maggiore capacità di stoccaggio di H_2 (es. 8,4% p/p per la reazione del $LiBH_4$ con H_2O). Tuttavia, gli idruri presentano diversi inconvenienti: non è possibile una rigenerazione a bordo di un veicolo e una volta utilizzati devono essere trasportati a un impianto per una rigenerazione energeticamente dispendiosa. Questa reazione comporta la trasformazione di un solido in un altro solido, con la possibile formazione di incrostazioni e intasamenti nel serbatoio difficili da controllare. Una possibile soluzione per quest'ultimo problema potrebbe essere l'utilizzo di soluzioni acquose alcaline di $NaBH_4$, che risultano abbastanza stabili anche a temperatura ambiente, ottenendo il rilascio di H_2 quando la soluzione è posta in contatto con un catalizzatore. La capacità di stoccaggio di questo sistema è teoricamente del 7,3% (p/p) [16].



Questi sistemi possono essere utilizzati per applicazioni di nicchia o piccoli utilizzatori remoti, mentre per applicazioni su larga scala non sembrano essere una possibile soluzione. Tuttavia, vengono continuamente studiati nuovi tipi di idruri intermetallici, idruri interstiziali o covalenti che potrebbero portare a nuove ed interessanti prospettive.

2.4.2.2 ADDOTTI AMMINO-BORANICI

Gli addotti ammino-boranici possiedono un contenuto di idrogeno molto elevato: per esempio uno dei più semplici, BH_3NH_3 , contiene il 19,6% (p/p) di H_2 che può essere parzialmente rilasciato a una temperatura di circa 130 °C attraverso una decomposizione multistadio. La reazione è esotermica e non permette una rigenerazione in situ per l'applicazione negli autoveicoli. La resa complessiva ottenibile dalla decomposizione è del 14,0% (p/p) di H_2 , dando come prodotto finale borazina. Tracce di diborano sono state rilevate nell' H_2 in uscita, rendendo questo processo meno promettente per l'utilizzo negli impianti a fuel cells. Questi composti possono liberare H_2 anche per via idrolitica in maniera analoga agli idruri, utilizzando dei catalizzatori a base di metalli nobili (Rh/Alumina).



Tuttavia anche per gli ammino-borani valgono le stesse considerazioni fatte per gli idruri e allo stato attuale non sembrano essere una soluzione ottimale per l'applicazione al settore trasporti [16].

2.4.2.3 AMMIDI/IMMIDI

L'azoturo di litio può assorbire due molecole di H_2 producendo una miscela di ammido e idruro di litio; complessivamente una quantità pari al 10,4% (p/p) può essere assorbita o desorbita secondo la seguente reazione a due stadi:



A circa 200 °C si ottiene un desorbimento di H_2 del 6% (p/p), mentre per il desorbimento completo è necessario salire oltre i 400 °C. Entrambi gli stadi sono endotermici, con un valore misurato di 60 KJ/mol $_{\text{H}_2}$ per il secondo stadio; la pressione di equilibrio di 0,1 MPa è raggiunta a 250 °C, escludendo pertanto questa reazione dall'utilizzo in combinazione con fuel cells tipo

PEM. Un ulteriore svantaggio è che a temperature superiori si ha sviluppo dall'ammide di ammoniaca. La riduzione della temperatura di desorbimento dell' H₂ è un passaggio essenziale per l'applicazione di questi sistemi. E' stata inoltre proposta, sulla base di calcoli teorici, la sostituzione del litio con cationi maggiormente elettronegativi, per esempio quelli di magnesio [16].

2.4.2.4 IDROGENAZIONE/DEIDROGENAZIONE DI COMPOSTI ORGANICI

Sistemi basati sull'idrogenazione/deidrogenazione di idrocarburi ciclici sono in fase di studio per sistemi organici come benzene/cicloesano, toluene/metil-cicloesano o naftalene/decalina. Questi composti organici hanno una capacità di immagazzinamento rispettivamente del 7,1%, 6,1% e 7,2% (p/p) ed una capacità volumetrica compresa tra 47-65 kg/m³. Per una buona conversione di equilibrio dei reagenti è necessario raggiungere una temperatura di circa 300 °C.

Il principale inconveniente di questa tecnica è il fatto che una volta deidrogenato il carburante esausto deve essere trasportato ad un impianto dedicato per essere nuovamente idrogenato; quindi la sua rigenerazione a bordo non è possibile. L'utilizzo di questi idrocarburi come mezzo di trasporto dell'idrogeno risulta essere in ogni caso una soluzione con ottime prospettive di sviluppo e costi competitivi rispetto a quelli delle migliori tecnologie conosciute per lo stoccaggio di idrogeno [16].

2.5 DEIDROGENAZIONE PARZIALE CATALITICA

La deidrogenazione parziale catalitica (DPC) di composti organici rappresenta una promettente via per la produzione e lo stoccaggio dell' H_2 . Le reazioni di idrogenazione e deidrogenazione sono già utilizzate da molti anni nell'industria chimica, ed esiste un'ampia letteratura relativa a questo tipo di reazione ed ai relativi catalizzatori: Inoltre, il fatto che le infrastrutture per queste reazioni siano potenzialmente già disponibili, rende promettente l'attivazione di un sistema di stoccaggio dell' H_2 basato su questo tipo di processi.

Gli studi sulla deidrogenazione parziale hanno portato alla individuazione di diversi tipi di catalizzatori con una buona attività, anche se gli studi sono spesso limitati a casi particolari come la deidrogenazione di un singolo composto, generalmente senza prendere in considerazione miscele di composti e/o combustibili commerciali. Nella maggior parte dei casi l'obiettivo è la produzione di olefine per il loro utilizzo come building blocks nell'industria chimica, anche se esistono alcuni esempi di deidrogenazioni catalitiche finalizzate alla produzione di H_2 .

I risultati più promettenti sono stati raggiunti utilizzando catalizzatori bimetallici Pt/Sn variamente supportati: Cortright et al. [17] hanno ottenuto buoni risultati con catalizzatori Pt/Sn supportati su silice e su zeoliti; in particolare, un catalizzatore Pt/Sn supportato su L-zeolite addizionato di K in rapporto 1:2 (p/p) fornisce a 600 °C una conversione iniziale dell'isobutano del 61%, con selettività in del 92% ed una buona durata del catalizzatore (150 h). He et al. [18] hanno invece studiato l'allumina come supporto per i catalizzatori Pt/Sn, ottenendo selettività che variano dall'80 al 95% in mono-olefine, partendo da paraffine a lunga catena. L'effetto della porosità e della dispersione del metallo è determinante in questo tipo di reazione sia per quanto riguarda la selettività nel prodotto sia per la disattivazione del catalizzatore. Passos et al. [19] hanno invece condotto uno studio sulla deidrogenazione del n-eptano utilizzando catalizzatori bimetallici Pt/Sn supportati su Nb_2O_5 , osservando selettività ancora maggiori in mono-olefina

rispetto all'analogo sistema supportato su allumina. Salmones et al. [20] hanno invece condotto uno studio sulla deidrogenazione del propano a propene utilizzando catalizzatori Pt/Sn supportati su $MgAl_2O_4$, con differenti concentrazioni dei metalli: le selettività ottenute non sono mai inferiori al il 96% e si hanno evidenze di una sinergia tra Sn e Pt che favorisce la deidrogenazione.

Froment e Goodman [21] attuano invece uno studio su catalizzatori a base di Pt (1% p/p) studiando una serie di supporti (allumina, silice, carbone e zirconia); le conversioni del cicloesano, usato come reagente, sono in tutti i casi superiori al 90% per le prove effettuate a 0,1 MPa, 350 °C e con un significativo ricircolo di H_2 . Sono stati effettuate alcune prove anche alimentando kerosene tipo Jet A, ottenendo una resa in H_2 discreta (10%) senza però calcolare le conversioni. Lazaro e Moliner [22] hanno invece sperimentato come supporto per il Pt delle nanofibre di carbonio, ottenendo a bassa temperatura (240 °C) e 0,1 MPa una conversione della decalina del 35% dopo 30 min di reazione per un processo batch; risultati simili a questi sono stati utilizzando carbone attivo come supporto [23]. Altri esempi di catalizzatori su nano-fibre (CNF) sono stati riportati da Tien e Satoh (Pd/CNF) [24]. Sempre utilizzando i carboni attivi come supporti, Hodoshima et al. [25] hanno studiato la reazione di deidrogenazione parziale della tetralina utilizzando differenti fasi attive: Pt (5% p/p), Ni (10% p/p), Ru (10% p/p) e Ni/Ru (10% p/p, con differenti rapporti tra i due metalli). I migliori risultati di resa in H_2 e conversione sono stati ottenuti per il Pt su carbone attivo, molto più economico risulta però il catalizzatore di Ni su allumina [25], attivo nella deidrogenazione del metil-cicloesano con rese del 90%. Sono stati riportati da Pistone et al. anche catalizzatori a base di Cr su allumina, che presentano però valori di conversione piuttosto bassi ($c \approx 20\%$ mol per l'isobutano) e tempi di disattivazione brevi (3 h) [26]. I dati di letteratura sono abbastanza promettenti per quanto riguarda la possibilità di sfruttare la reazione di deidrogenazione catalitica come metodo per la produzione e lo stoccaggio di H_2 . Sebbene la maggior parte dei catalizzatori esaminati sia stata

studiata su singoli componenti, i risultati suggeriscono l'applicabilità anche a miscele più complesse come il kerosene. Le produttività in H₂ non sono molto elevate anche se bisogna considerare che in molti dei casi presi in considerazione l'obiettivo finale era la produzione di olefine, mentre l' H₂ era un prodotto secondario. La ricerca di un catalizzatore capace di produrre H₂ con buona resa da fonti idrocarburiche complesse, risulta quindi un obiettivo di crescente interesse come evidenziato dal crescente numero di pubblicazioni in merito.

2.5.1 CARATTERISTICHE DEL KEROSENE

Il kerosene è una complessa miscela di idrocarburi e ne esistono di molti tipi differenti; i più utilizzati in tutto il mondo per l'aviazione civile sono denominati Jet A e Jet A-1 (differiscono solo per il valore della temperatura inferiore di congelamento). Nella Tabella 2.5 [27] sono elencate alcune delle sue principali proprietà:

CARATTERISTICHE	JET A-1	
COMPOSIZIONE		
Acidità totale (mg KOH/g)	Max	0,10
Aromatici (% vol)	Max	25
Nafteni (% vol)	Max	3
Zolfo totale (% wt)	Max	0,3
VOLATILITÀ		
Temperatura di distillazione (°C)	Max	205-300
Flash Point (°C)	Min	38
Densità a 15°C (Kg/m ³)	Max	775-840
FLUIDITÀ		
Punto di congelamento (°C)	Max	-47
Viscosità, -20°C (mm ² /s)	Max	8,0
COMBUSTIONE		
Calore di combustione (MJ/Kg)	Min	42,8

Tabella 2.5 – Caratteristiche chimico-fisiche del kerosene Jet A-1 [27]

Il kerosene, sebbene contenga numerosi idrocarburi, può essere suddiviso in tre classi principali di composti: paraffine, nafteni o ciclo-paraffine ed aromatici. I rapporti relativi fra queste classi possono variare in funzione del

tipo di petrolio utilizzato per la distillazione. In genere, il kerosene contiene anche basse percentuali di olefine. Le paraffine sono il componente maggioritario, possono essere sia lineari che ramificate, ed hanno un forte effetto sulla resistenza all'urto del kerosene (le n-paraffine diminuiscono la resistenza all'urto, mentre iso-paraffine l'aumentano) e il loro elevato rapporto H_2/C garantisce nella combustione un elevato calore per unità di peso. I nafteni abbassano il rapporto H_2/C però contribuiscono ad aumentare la densità ed a abbassare il punto di congelamento. Gli aromatici presenti sono generalmente toluene o xileni. Possono essere presenti anche piccole quantità di composti eteroatomici contenenti zolfo, azoto o ossigeno, anche se il contenuto di zolfo può raggiungere al le 1000 ppm [27]. Sono contenuti anche vari tipi di additivi: biocidi, antiossidanti, ecc. Mediamente la composizione volumetrica del Jet A-1 rispecchia i seguenti valori:

❑ Paraffine	60%
❑ Nafteni	20%
❑ Aromatici	18%
❑ Olefine	2%

2.5.2 IL PROGETTO EUROPEO "GREEN AIR"

L'obiettivo del progetto europeo "Green Air", nel cui ambito si colloca questo lavoro di tesi, era quello di sviluppare sistemi catalitici ed i relativi processi in grado di garantire una produzione di H_2 on-board, in grado di garantire il fabbisogno elettrico degli aeroplani attraverso sistemi di fuel cells. Il progetto è iniziato nel settembre 2009 ed è inserito nell'ambito del programma FP7-Transport, che ha come obiettivo quello di migliorare il funzionamento e l'avanzamento tecnologico della politica dei trasporti europea.

I 4160 milioni di euro messi a disposizione dalla EU con il programma FP7 sono stati distribuiti a progetti di ricerca che avevano come finalità lo sviluppo di sistemi di trasporto più sicuri, in grado di ridurre l'impatto ambientale e di contribuire all'aumento della competitività delle industrie europee sul mercato globale [28]. Grazie a questi incentivi è stato organizzato il progetto "Green Air", al quale aderiscono tredici partners tra industrie, università e organizzazioni per la ricerca (Airbus, CESA, CNR, CNRS, DLR, EADS, Efceco, HyGear, ITLSR, Johnson Matthey, Quinetic, Unibo), con un costo complessivo di otto milioni di euro, dei quali cinque provenienti dall'EU. Questa collaborazione ha come obiettivo la ricerca e sviluppo di nuove metodologie di produzione di H_2 a bordo di aerei di linea (Fig. 224); l'utilizzo di H_2 in sistemi di fuel cells per alimentare l'impianto elettrico, ha come finalità la diminuzione del peso delle attuali batterie e, di conseguenza, un aumento del carico pagante ed una riduzione delle emissioni.

Il kerosene viene fatto fluire attraverso un piccolo reattore di deidrogenazione e l' H_2 estratto mediante un apposito sistema di separazione è utilizzato per alimentare le fuel cells, generando l'energia elettrica necessaria al funzionamento di tutte le apparecchiature. Teoricamente i soli prodotti della reazione sono H_2 e kerosene deidrogenato, che viene successivamente re-immesso nei serbatoi per essere bruciato nelle turbine in accordo con il normale funzionamento degli aerei a reazione.

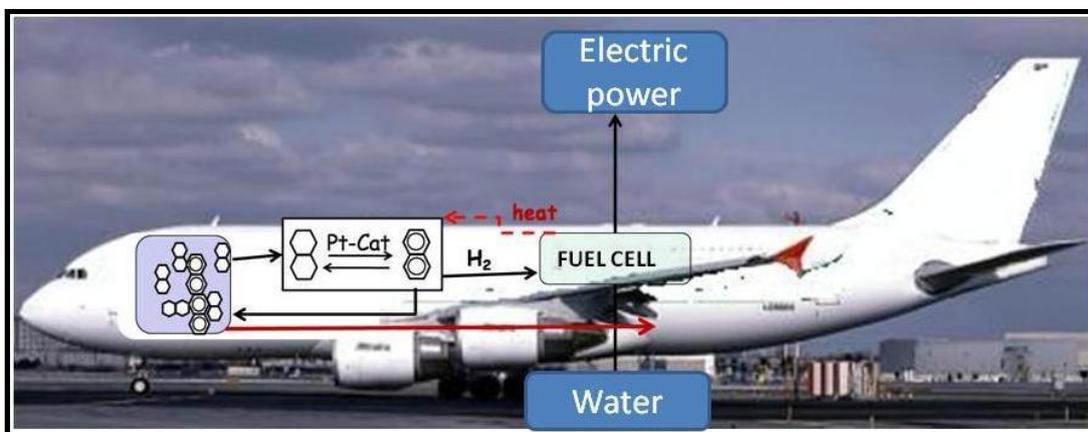


Fig. 2.24 – Schema semplificato di un aereo con impianto di produzione di H_2 "on-board" e relativo sistema integrato di fuel cells

2.6 BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Aasberg-Petersen, J.H. Bak Hansen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, P. Seier Christensen, C. Stub Nielsen, S.E.L. Winter Madsen, J.R. Rostrup-Nielsen - *Appl. Catal. A.* (2001) 221, p. 379
- [2] Hans Larsen, Robert Feidenhans, Leif Sønnderberg Petersen - Hydrogen and its competitors - Risø Energy Report 3 (2004) p. 9
- [3] M.F. Ali, B.M.E. Ali, J.G. Speight, Handbook of Industrial Chemistry, McGraw-Hill (2005)
- [4] F. Bonollo, Applicazioni industriali metallurgiche (2007)
- [5] The Department of Energy - Hydrogen and fuel cells program plan: an integrated strategic plan for the research, development, and demonstration of hydrogen and fuel cell technologies (2010) p.40
- [6] J.Kern - Heat Transfer Process (1985)
- [7] Aviation and Space travel - www.solarnavigator.net/aviation_and_space_travel/space_shuttle.html
- [8] US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, Types of Fuel Cells, www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells.html
- [9] J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, M.G. Klett, Fuel Cell Handbook 4th ed. (1998)
- [10] M. Di Luozzo - Enciclopedia degli idrocarburi - Industria della raffinazione: aspetti generali (2007)
- [11] R. Raudaskoski, E. Tuepeinen, R. Lenkkeri, E. Pongràcz, R.L. Keiski - Catalytic activation of CO₂: use of secondary CO₂ for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over zirconia containing catalysts - *Catal. Today* (2009) 144 p.318
- [12] A. Fuganti, E. Bellerate, A.S. Pedersen - Risø Energy Report (2004)
- [13] TRIAS (Sustainability Impact Assessment of Strategies Integrating Transport), Technology and Energy Scenarios Technology trajectories for transport and its energy (2006)
- [14] K. Skjanes, G. Knutsen, T. Kallqvist, P. Lindblad - H₂ production from marine and freshwater species of green algae during sulfur deprivation and considerations for bioreactor design – *Int. J. Hydrogen Energy* (2007) 33 p.511
- [15] Bioreattori e bioenergia - <http://blog.libero.it/bioenergy/7658896.html>
- [16] U.Eberle, M.Felderhoff, and F.Schüth - Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage - *Angew. Chem. Int. Ed.* (2009) 48 p.6608

-
- [17] R.D.Cortright, J.Hill, J.A.Dumesic - Selective dehydrogenation of isobutane over supported Pt/Sn catalysts – Catal. Today 55 (2000) 55 p.213
- [18] S.He, C.Sun, Z.Bai, X.Dai, B.Wang - Dehydrogenation of long chain paraffins over supported Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalysts: a study of the alumina support effect – Appl. Catal., A (2009) 356 p.88
- [19] F.B.Passos, D.Aranda, M.Schmal - The state of tin on Pt–Sn/Nb₂O₅ catalysts – Catal. Today (2000) 57 p.283
- [20] J.Salmones, J.Wang, J.A.Galicia, G.Aguilar-Rios - H₂ reduction behaviors and catalytic performance of bimetallic tin-modified platinum catalysts for propane dehydrogenation - J. Mol. Catal. A: Chem. (2002) 184 p.203
- [21] B.Wang, G.Froment, D.W.Goodman - CO free hydrogen production via dehydrogenation of a Jet A hydrocarbon mixture - J. Catal. (2008) 253 p.239
- [22] M.P.Lazaro, E.Garcia, D.Sebastian, M.J.Lazaro, R.Moliner - In situ hydrogen generation from cycloalkanes using a Pt/CNF catalyst – Catal. Today (2008) 138 p.203
- [23] D.Sebastian, E.G.Bordejè, L.Calvillo, M.P.Lazaro, R.Moliner – Hydrogen storage by decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair over platinum catalysts supported on activated carbon – Int. J. Hydrogen Energy (2008) 33 p.1329
- [24] P.D. Tien, T.Satoh, M.Miura, M.Nomura – Continuous hydrogen evolution from cyclohexanes over platinum catalysts supported on activated carbon fibers - Fuel Process. Technol. (2009) 89 p.415
- [25] S.Hodoshima, S.Takaiwa, A.Shono, K.Satho, Y.Saito – Hydrogen storage by decalin/naphthalene pair and hydrogen supply to fuel cells by use of superheated liquid-film-type catalyst - Appl. Catal., A (2005) 283 p.235
- [26] E.Rombia, M.G.Cutrufello, V.Solinas, S.De Rossi, G.Ferraris, A.Pistone - Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts – Appl. Catal., A (2003) 251 p.255
- [27] Coordinating research council of Alpharetta (USA) - Handbook of aviation fuel properties (2004) Third Edition
- [28] Comunità europea sezione finanziamenti e progetti scientifici - http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=proj.document&PJ_LANG=EN&PJ_RCN=10924034
-

3.PARTE SPERIMENTALE

Vengono riportate in seguito le scelte dei parametri operativi e tutte le operazioni compiute per la raccolta dei dati sperimentali, a partire dalla costruzione dell'impianto, le condizioni operative per le prove catalitiche, la sintesi dei catalizzatori, le tecniche di caratterizzazione e le operazioni di calcolo effettuate.

3.1 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

La costruzione dell'impianto per la reazione di deidrogenazione del kerosene parte da alcune importanti considerazioni preliminari: per decidere che genere di catalizzatori e soprattutto che tipo di reattore inserire nel progetto dell'impianto, è necessario discriminare immediatamente in che fase si intende lavorare. Osservando i dati sperimentali delle precedenti ricerche sulla deidrogenazione emerge abbastanza chiaramente che per ottenere buone conversioni di equilibrio per i reagenti ciclici è necessario lavorare a temperature superiori a 300°C [1]. Il range di temperatura di ebollizione del kerosene cade intorno a questo valore [2] è però necessario calcolarlo accuratamente per la miscela modello che verrà utilizzata nelle prime fasi (vedi fig. 3.1). La miscela modello è stata scelta in modo da rappresentare al meglio il Jet A-1, cercando di mantenere i rapporti tra ciascuna classe di composti come nel kerosene.

Composto	%vol	X (fraz. mol.)	Casa Produttrice	Purezza %
Metil-cicloesano	14	0,2053	Sigma-Aldrich	99
Dodecano	65	0,5352	Sigma-Aldrich	≥ 99
T-butilbenzene	10	0,1208	Sigma-Aldrich	99
Decalina	6	0,0658	Sigma-Aldrich	98
Tetralina	5	0,0727	Sigma-Aldrich	99

Fig. 3.1 – Tabella riportante la composizione della miscela di surrogato del kerosene

Le equazioni utilizzate sono le seguenti:

LEGGE DI ANTOINE

$$\log_{10}P^0 = A - \frac{B}{C + T}$$

A, B, C = coefficienti di Antoine

P^0 = pressione di vapore del componente puro (mBar)

T = temperatura (°C)

LEGGE DI RAOULT

$$P_i = x_i P_i^0$$

$$P_i = y_i P$$

P_i = pressione parziale del componente i

P = pressione della miscela

P_i^0 = pressione parziale del componente i se fosse puro

x_i = frazione molare in fase liquida del componente i

y_i = frazione molare in fase vapore del componente i

Nella Tabella 3.1 sono elencati i valori dei coefficienti di Antoine relativi ai componenti della miscela surrogato utilizzata nello studio della reazione di deidrogenazione.

	A	B	C
Metil-cicloesano	7,00107	1375,13	232,819
Dodecano	7,22883	1807,47	199,381
T-butilbenzene	6,88707	1509,57	207,654
Tetralina	7,26987	2027,9	217,356
Decalina (cis+trans)	6,82445	1503,12	207,901

Tabella 3.1 – Tabella riportante i coefficienti di Antoine per la miscela surrogato

Sapendo che per la temperatura di bolla e di rugiada valgono i seguenti vincoli possiamo facilmente calcolarle tramite l'ausilio di un foglio di calcolo:

$$\frac{\sum x_i P_i}{P_{tot}} = 1$$

$$\frac{\sum y_i P_{tot}}{P_i^0} = 1$$

Conoscendo la pressione per la miscela surrogato così composta (Tabella 4.1) si ottengono i seguenti risultati (Tabella 4.2):

	10 bar	5 bar	1 bar
T bolla (°C)	285,2	238,5	155
T rugiada (°C)	325	281,5	204,5

Tabella 3.2 – Valori della T di bolla e di rugiada a diverse P per la miscela modello

I risultati ottenuti con questa serie di calcoli ci permettono di fare alcune importanti considerazioni per la progettazione dell'impianto: essendo 10 bar la pressione massima a cui si prevede di lavorare, per via delle richieste tecniche del progetto europeo, e sapendo che la temperatura di rugiada sarà in ogni caso inferiore alla temperatura di reazione (min. 350°C) è possibile stabilire che la reazione di deidrogenazione catalitica sarà condotta in fase vapore; è quindi necessario calcolare le dimensioni dell'evaporatore da installare a monte del reattore in modo che risponda ai requisiti di alimentazione richiesti.

Formule utilizzate:

$$\frac{Q}{\frac{\pi d^2}{4}} = 1 \left(\frac{mm}{s} \right)$$

Q = portata

d = diametro interno dell'evaporatore

Un volume di catalizzatore di 3 cm³ e un tempo di contatto del vapore di 2 secondi corrispondono, alimentando il 100% di surrogato, a una portata di liquido di 0,74 ml/min. Portandoci nel caso limite di una massima alimentazione di esercizio di 2 ml/min con una massima pressione di esercizio di 10 bar, dalla precedente formula si calcola il diametro dell'evaporatore:

$$d = 0,65 \text{ cm}$$

Si decide di considerare il diametro calcolato come limite inferiore, in questo modo si ha la sicurezza di riuscire ad evaporare completamente un'alimentazione liquida fino ad una portata di 2 ml/min, indipendentemente dalla lunghezza dell'evaporatore. Il tubo viene inoltre riempito di trucioli di alluminio che, favorendo lo scambio termico, ne migliorano notevolmente l'effetto. L'evaporatore così progettato (fig. 3.2) viene montato in testa al reattore con una pendenza in discesa di qualche grado in direzione della testa.

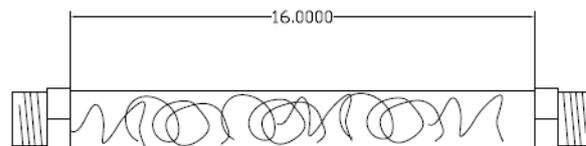


Fig. 3.2 – Schema dell'evaporatore (lunghezza espressa in cm)

L'impianto utilizzato per le prove catalitiche è stato costruito secondo lo schema rappresentato in figura 3.3.

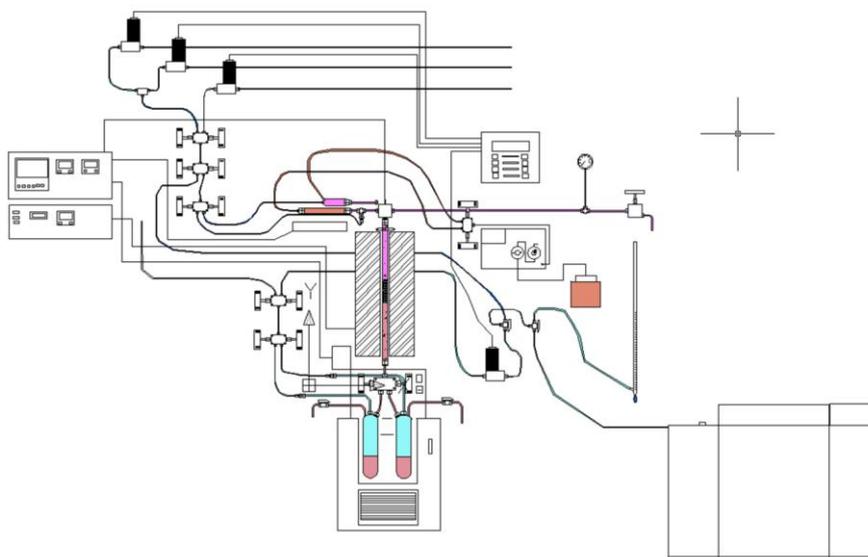


Fig. 3.3 – Schema dell'impianto di deidrogenazione catalitica

In alto si osserva la zona di alimentazione dei gas con i tre controllori di flusso per H₂, N₂ e aria collegati ad una centralina; una valvola permette di alimentare i gas in entrata al reattore o al GC collegato on-line. Sotto la centralina è presente una pompa HPLC per l'alimentazione del liquido (kerosene o surrogato). Il liquido e i gas confluiscono nella zona di evaporazione sopra il forno. Il vapore miscelato con gli eventuali gas entra nel reattore dalla testa per poi passare nella zona inserita nel forno. Sulla testa del reattore è collocata una linea con manometro e valvola di sicurezza in caso di aumenti di pressione non previsti. All'uscita sotto il forno il flusso può essere direzionato grazie a una valvola a tre vie in due raccoglitori; questi sono immersi in un frigorifero riempito di glicole etilenico a -9°C che provoca la condensazione del vapore. L'idrogeno prodotto insieme all'azoto e altri leggeri (tracce di CH₄ e propilene) possono essere mandati al vent o al riduttore di pressione. Dal riduttore di pressione il gas può essere mandato tramite un'altra valvola ad un flussimetro a bolle o alternativamente al GC. Le

fasce riscaldanti (sull'evaporatore e all'uscita dal reattore) e tutte le termocoppie (evaporatore, forno e uscita dal reattore) sono collegati ad un quadro elettrico dotato di controlli di sicurezza.

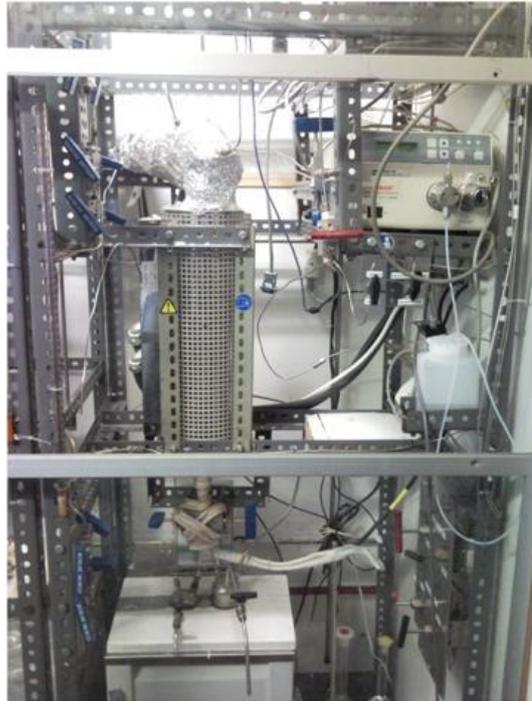


Fig. 3.4 – Foto dell'impianto per la deidrogenazione catalitica UNIBO

Il reattore tubolare (fig. 3.5) è costituito da una colonna di acciaio di lunghezza 54 cm con un diametro interno di 0,8 cm e un diametro del porta termocoppia di 0,2 cm.

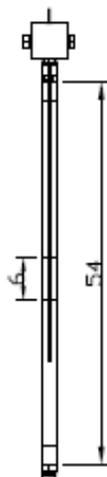


Fig. 3.5 – Schema del reattore tubolare
(dimensioni espresse in cm)

Il letto catalitico, che occupa un volume di 6 cm di lunghezza all'interno della colonna, è stato situato ad un'altezza coincidente alla zona di isothermicità del forno. Il profilo termico del reattore tubolare (fig. 3.6) è stato tracciato fissando la temperatura del forno a 350°C e, dopo una stabilizzazione di 1h, misurando, con una termocoppia j-type, la temperatura a varie altezze (tempo di stabilizzazione di circa 1 minuto a punto).



Fig. 3.6 – Profilo termico del reattore tubolare

3.2 PROVE CATALITICHE

L'attivazione dei catalizzatori mediante riduzione della fase attiva è stata effettuata all'interno del reattore configurando le seguenti condizioni operative per un tempo di 2h:

P (bar)	1
T (°C)	350°C
N ₂ in ingresso (ml/min)	120
H ₂ in ingresso (ml/min)	80
Rapporto H ₂ / N ₂	2/3

Le prove catalitiche sono state eseguite su cariche di catalizzatore da 3 cm³ con un tempo di contatto del vapore di 2s, cambiando di volta in volta i parametri operativi. Le temperature sono state variate in un range compreso tra 350-550°C, mentre la pressione è stata studiata tra 1 e 10 atm. La concentrazione del surrogato è fissata al 10% vol. in N₂, al 100% o 93% vol.

nei casi di riciclo di H₂. Le reazioni effettuate con idrogeno in ingresso contengono il 7% vol. di H₂ in entrata. La rigenerazione dei catalizzatori viene effettuata all'interno del reattore per un tempo di 3h secondo le seguenti condizioni operative:

Aria (ml/min)	200
P (bar)	1
T (°C)	600°C

3.3 SINTESI DEI CATALIZZATORI

Il catalizzatore Cat-1 (1% Pt, 1% Sn p/p) è stato preparato dalla Johnson&Matthey tramite due operazioni successive sfruttando la tecnica di “incipient wetness impregnation”. Il supporto (γ -Al₂O₃ – SCFa140 Sasol, BET area superficiale 140 m²/g) è stato prima impregnato con una soluzione di H₂PtCl₆ (Johnson Matthey) e portato a secco sotto vuoto in rotavapor; quindi è stato ulteriormente essiccato a 110°C per 2h e successivamente calcinato in aria a 500°C (8°C/min) per 8h. Successivamente è stata eseguita una seconda impregnazione utilizzando una soluzione di SnCl₂*H₂O (Alfa Aesar), ripetendo le stesse operazioni di essiccamento e calcinazione precedenti. I catalizzatori Cat-2 e Cat-3 sono stati preparati in maniera analoga al Cat-1 impregnando però diverse quantità di metalli: nel Cat-3 è presente solo il platino mentre nel Cat-4 sono presenti l'1% wt di Pt e il 3% wt di Sn (p/p). Il Cat-4 è stato preparato per ulteriore impregnazione del Cat-1 con una soluzione di KOH (Tabella 3.3).

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

Tabella 3.3 – Composizione della fase attiva per i catalizzatori studiati

3.4 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

3.4.1 DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X

I diffrattogrammi XRD sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Philips a goniometro verticale PW 1050/81. E' stato investigato un intervallo di 2θ da 10 a 80°, con una velocità di scansione di 0,1 °/sec. L'analisi è stata effettuata utilizzando la radiazione Cu-K α monocromatizzata mediante un filtro di nichel ($\lambda = 0.15418$ nm) (40 kV, 25 mA).

3.4.2 ANALISI TPD/R/O

I profili di ossidazione/riduzione dei catalizzatori sono ottenuti utilizzando uno strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest. L'analisi, effettuata su un campione di 0,06-0,07 g, richiede un pretrattamento in flusso di N₂ di 20 ml/min da temperatura ambiente fino a 150 °C con un incremento di 20 °C/min, mantenendo poi il campione a 150 °C per 30 min. La riduzione è condotta in flusso di idrogeno in argon (20 ml/min - 5% H₂/Ar) con un incremento della temperatura di 10°C/min da 60 a 500°C; dopo 20 min di mantenimento della T a 500°C il campione viene raffreddato fino a 60°C in flusso di He. L'ossidazione è 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 min di mantenimento della T a 500°C il campione viene raffreddato fino a 60°C in flusso di He.

3.4.3 AREA SUPERFICIALE E POROSITÀ

Lo studio della porosità è stato effettuato tramite l'utilizzo di un porosimetro Micromeritics ASAP 2020, utilizzando come gas di adsorbimento azoto alla temperatura di 77K. 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 l'analisi è un Agilent serie 6890N dotato di una colonna HP5 (5% fenil-metil-silicone) lunga 30 m e di diametro pari a 0,25m. La programmata di temperatura del forno prevede il mantenimento per 2 minuti a 50°C e il successivo incremento di 10°C al minuto fino a 250°C. L'iniettore, per poter permettere un immediata vaporizzazione degli analiti, è invece mantenuto costantemente ad una temperatura di 250°C. L'identificazione dei picchi ottenuti nel cromatogramma, è effettuato dal software dello strumento confrontando gli spettri di massa del campione con quelli presenti nella libreria NIST.

3.4.5 SPETTROMETRIA RAMAN

L'analisi è stata effettuata utilizzando un apparecchio Renishaw Sistema 1000, dotato di un microscopio confocale Leica DMLM con obiettivi 5x, 20x, 50x a lunga focale, videocamera a colori CCD, portacampioni motorizzato XYZ con risoluzioni fino a 0,5 μm , laser a diodo 780 nm (rosso). Per tutti i campioni viene generalmente raccolto uno spettro di riferimento con l'obiettivo 20x, per avere un'analisi mediata del campione. In alcuni casi vengono fatte analisi puntuali con l'obiettivo da 50x. La potenza di irraggiamento, soprattutto per gli obiettivi ad alti ingrandimenti, viene scelta in modo da evitare modifiche al campione.

3.5 ELABORAZIONE DATI SPERIMENTALI

Lo strumento utilizzato per ricavare i dati di produttività di idrogeno e di conversione dei reagenti è un gas-cromatografo Agilent 7890A dotato di detector FID e TCD con colonne capillari rispettivamente DB-1 (lunghezza 40 m – diametro interno 0,1 mm – film 0,4 μm) e HP-molesieve (lunghezza 30 m - diametro interno 0,530 mm – film 25 μm).

CALCOLO DELLE PRODUTTIVITÀ DI H_2

$$\begin{aligned} \text{Prod } H_2 \left(\frac{NL}{h * kg_{cat}} \right) &= \frac{((\theta H_2 \text{ uscente} * \%H_2 \text{ uscente}) - \theta H_2 \text{ entrante}) \left(\frac{ml}{min} \right) * 0,06}{\text{Peso cat (kg)}} \\ &* \frac{273,15 (K)}{273,15 + T_{laboratorio} (K)} \end{aligned}$$

$$\%H_2 \text{ uscente} = \text{area picco GC} * f$$

f = fattore di risposta idrogeno

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

$$\text{Prod totale } H_2 (NL) = \text{Peso Cat (kg)} * \int_n^m P(x)$$

n, m = estremi dell'integrale (tempo di inizio e di fine reazione)

P(X) = polinomio di interpolazione

La produzione di idrogeno totale viene invece calcolata tramite integrazione della curva $\text{Prod } H_2 / \text{tempo}$. Il metodo di integrazione utilizzato consiste in un'operazione di interpolazione polinomiale della curva con successivo calcolo dell'integrale del polinomio ottenuto. Il grado del

polinomio può variare da 3 a 6 a seconda di quale sia la miglior curva di interpolazione.

CALCOLO DELLA PRODUTTIVITÀ DI H₂ PER SINGOLO REAGENTE

Per il calcolo della produzione di idrogeno per singolo reagente si sono utilizzati i coefficienti stechiometrici delle reazioni di deidrogenazione di cui è riportato un esempio in figura 3.7.

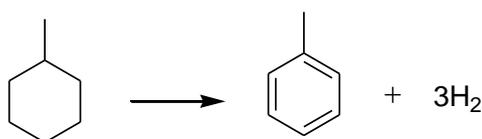


Fig. 3.7 – Reazione di deidrogenazione del metil-cicloesano

$$\text{Volume liquido alimentato (ml)} = \theta_{pompa} \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) * t_{reazione} (\text{min})$$

$$V_i (\text{ml}) = \%vol_i * \text{Volume liquido alimentato (ml)}$$

$$V_i \text{ convertito (ml)} = V_i (\text{ml}) * \chi$$

$$\text{mol}_i \text{ convertite} = V_i \text{ convertito (ml)} * \frac{\delta_i \left(\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right)}{PM_i \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}$$

$$\text{Prod H}_2 \text{ per il reagente } i (\%) = \frac{\text{mol}_i \text{ convertite} * C}{\text{mol}_{totali \text{ di H}_2 \text{ prodotte}} * 100}$$

C = coefficiente stechiometrico dell'idrogeno nella reazione del reagente i

CALCOLO DELLE CONVERSIONI

$$\chi = \frac{\%vol_{entrante} - \%vol_{uscente}}{\%vol_{entrante}}$$

$$\%vol_{uscente} = f * \text{area picco GC}$$

f = fattore di risposta del composto preso in considerazione

3.6 BIBLIOGRAFIA

- [1] Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage - Ulrich Eberle, Michael Felderhoff, and Ferdi Schüth - *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6608 – 6630
- [2] Handbook of aviation fuel properties, 2004 Third Edition, Coordinating Research Council, Inc. 3650 Mansell Road · Suite 140 · Alpharetta, GA 30022

4.RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo lavoro di tesi è stato eseguito uno studio su alcuni catalizzatori a base di platino, con l'obiettivo di identificare un possibile candidato per la produzione di idrogeno mediante deidrogenazione catalitica di kerosene. In seguito sono riportati i risultati ottenuti nel corso di questo studio, a partire dalla caratterizzazione dei catalizzatori utilizzati per le prove catalitiche, necessaria a relazionare le prestazioni ottenute per ciascun campione con la sua struttura e proprietà. Le prove riportate sono state effettuate alimentando una miscela surrogato del kerosene, che ne simuli la composizione il meglio possibile (vedi capitolo 3.1). Prima delle prove catalitiche vere e proprie sono stati effettuati dei test atti ad individuare le condizioni operative ottimali per la reazione: temperatura, concentrazione del surrogato in alimentazione, ricircolo di idrogeno e pressione. Una volta individuate le migliori condizioni si è passato ad indagare la presenza di eventuali problemi diffusionali interni o esterni al catalizzatore per essere certi del corretto funzionamento dell'impianto. Allo scopo di definire più precisamente il contributo della fase attiva alla produzione di idrogeno sono state eseguite delle prove sul supporto (Al_2O_3) utilizzato per la sintesi dei catalizzatori. In questo modo è stato valutato il contributo dell'allumina alla reattività complessiva. Al termine degli studi preliminari si sono effettuate delle prove sui diversi catalizzatori: Cat-1 (1%Pt, 1%Sn), Cat-2 (1%Pt) e Cat-3 (1%Pt, 3%Sn). Da questo studio è stata individuata la migliore fase attiva per questo tipo di reazione, sulla quale sono stati effettuati delle prove di disattivazione allo scopo di determinare il tempo di vita del catalizzatore. Sono state eseguite anche delle prove di rigenerazione in modo da indagare la possibilità di riportare facilmente il catalizzatore alle condizioni iniziali. Sempre utilizzando lo stesso catalizzatore sono state effettuate delle prove su una miscela contenente zolfo (50 ppm) per poter valutare la tioreistenza del campione. Come ultimo dato sono riportate le prestazioni ottenute alimentando un vero kerosene aeronautico commerciale (Jet A-1 desolfurato).

4.1 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

Nella Tabella 4.1 vengono elencati i catalizzatori con le corrispondenti composizioni ed i risultati in termini di area superficiale, volume, e diametro medio dei pori. Le analisi di porosità sono state eseguite sia sui campioni freschi che su quelli scaricati dopo un ciclo catalitico. Per quanto riguarda la caratterizzazione riportata in questo capitolo, quando si fa riferimento a campioni scaricati, si intendono materiali utilizzati a 450°C, 5 bar, $\tau = 2s$ e concentrazione del surrogato nell'alimentazione del 100% per un tempo di reazione medio di 5h.

CAMPIONE	Pt (p%)	Sn (p%)	BET area superficiale (m ² /g)	BJH volume dei pori (cm ³ /g)	BJH ampiezza dei pori (Å)
Al ₂ O ₃ SCFa140	-	-	140	-	-
Cat1 fresco	1	1	135	0.419	90
Cat2 fresco	1	-	138	0.432	91
Cat3 fresco	1	3	136	0.422	88
Cat1 scaricato	1	1	125	0.366	92
Cat2 scaricato	1	-	128	0.389	94
Cat3 scaricato	1	3	126	0.372	93

Tabella 4.1 – Porosità e area superficiale dei catalizzatori studiati prima e dopo test catalitico

Confrontando tra loro i valori di area superficiale dei campioni freschi e del supporto si può osservare che tali valori variano da un minimo di 135 m²/g a un massimo di 140 m²/g, quindi si può dedurre che il ricoprimento della superficie dell'allumina con la fase attiva non ne modifica le proprietà. Allo stesso modo si osserva che per i tre catalizzatori freschi non variano sostanzialmente le dimensioni medie ed il volume dei pori, a conferma del fatto che la deposizione di fasi attive differenti non modifichi la struttura del supporto. Una diminuzione dell'area superficiale (circa 10%), con conseguente diminuzione del volume dei pori, si evidenzia per i campioni scaricati, probabilmente a causa della deposizione di coke. Il diametro medio

dei pori non cambia, anche se il tipo di distribuzione (non riportato) diventa bimodale con pori parzialmente ostruiti.

L'identificazione delle fasi cristalline eventualmente presenti nei campioni in oggetto è stata effettuata mediante diffrazione ai raggi x. In figura 4.1 sono riportati i diffrattogrammi per i catalizzatori freschi Cat-1, Cat-2, Cat-3 e per l'allumina SCFa140 della Sasol usata come supporto.

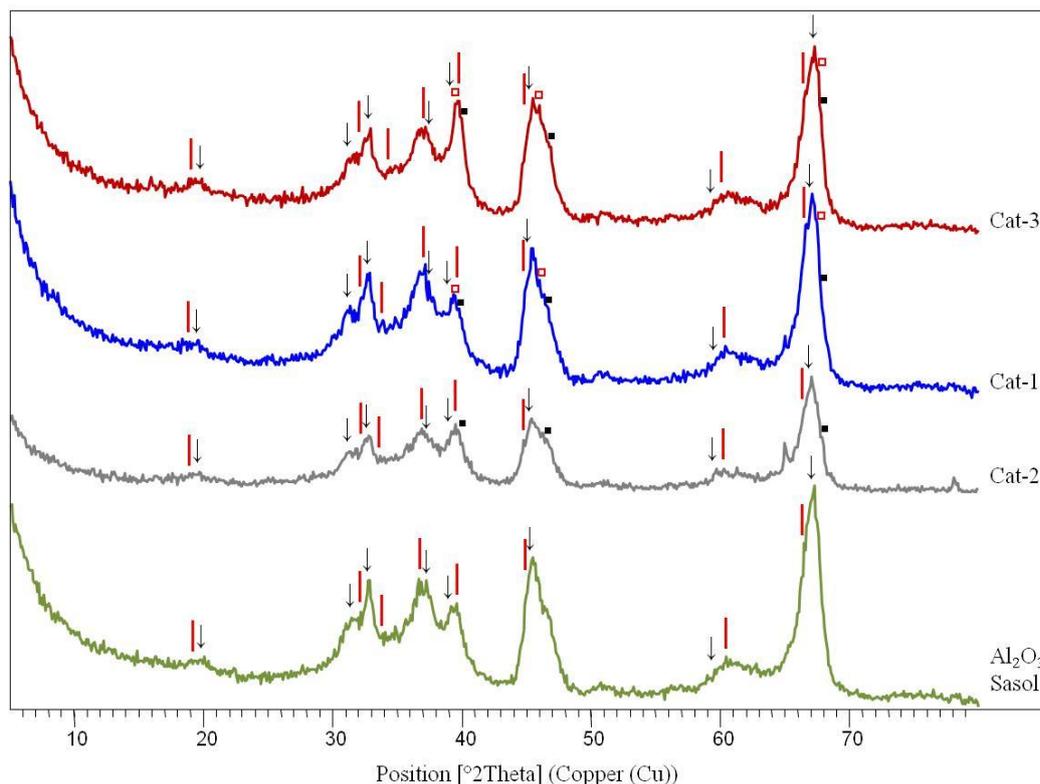


Fig. 4.1 – Diffrattogrammi dei catalizzatori freschi Cat-1, Cat-2, Cat-3 e dell'allumina SCFa140 Sasol utilizzata come supporto

Legenda: γ -Al₂O₃ 00-050-0741 (|); δ -Al₂O₃ 00-046-1131 (↓); Pt⁰ 00-001-1190 (↓); Pt₉Sn 03-065-9538 (◻)

Il supporto mostra i tipici riflessi della γ -Al₂O₃, accompagnati da quelli di δ -Al₂O₃. Tutti i catalizzatori mostrano la presenza di tracce della fase cubica cristallina del Pt⁰, mentre i catalizzatori contenenti Sn (Cat-1 e Cat-2) mostrano anche la presenza di tracce di varie leghe Sn-Pt, più o meno ricche in platino come ad esempio Pt₉Sn. Nella figura 5.2 si osservano invece i diffrattogrammi dei relativi catalizzatori scaricati al termine delle prove di reazione.

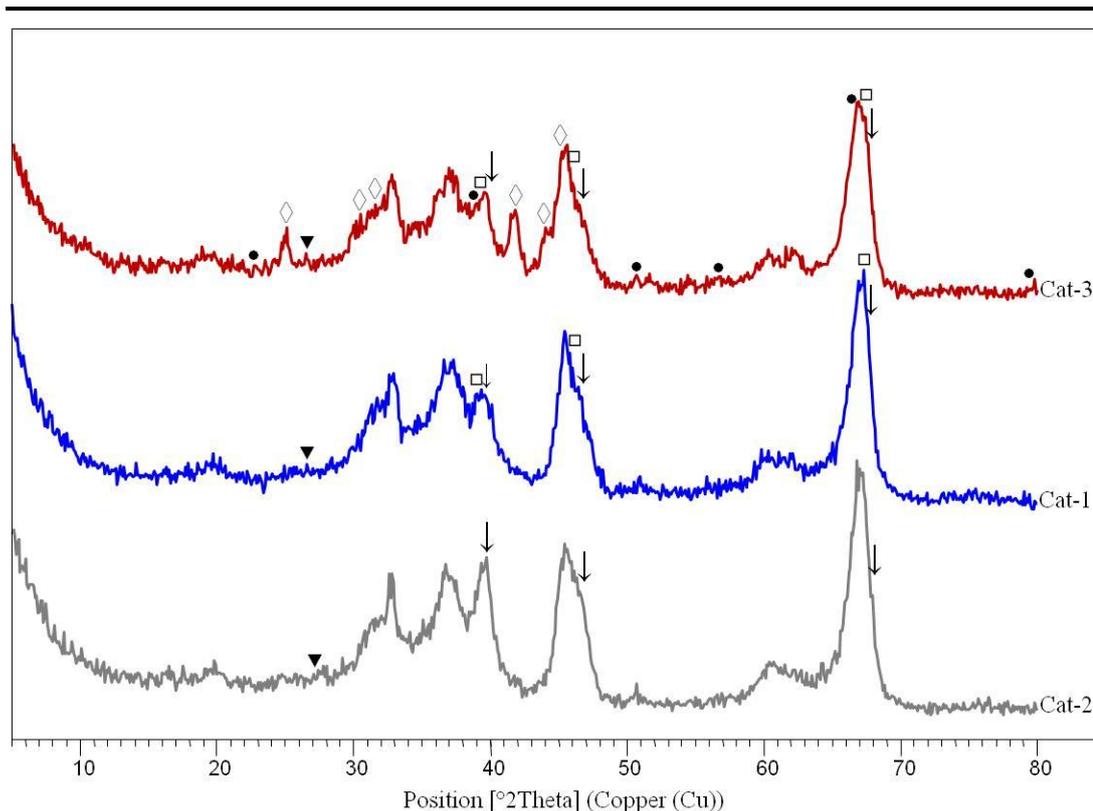


Fig. 4.2 – Diffrattogrammi dei catalizzatori scaricati Cat-1, Cat-2, Cat-3
 Legenda: Pt⁰ 00-001-1190 (↓); PtSn 01-089-2056 (◇); Pt₃Sn 00-035-1360 (●);
 Pt₉Sn 03-065-9538 (◻); graphite (▼)

I catalizzatori dopo la reazione mostrano una evoluzione della fase attiva che dipende dal contenuto di stagno. L'atmosfera riducente, a temperature e pressioni relativamente alte, porta alla formazione di Sn⁰ che viene stabilizzato nelle differenti leghe Sn-Pt presenti. In particolare, per il catalizzatore scaricato che non contiene Sn (Cat-2), si osserva un andamento del diffrattogramma XRD sovrapponibile a quello del fresco; differenze significative si notano invece con l'aumento del contenuto di Sn. Il campione scaricato contenente la percentuale di Sn più alta (Cat-3) esibisce la presenza di leghe Sn-Pt, in particolare la SnPt esagonale e la SnPt₃ cubica. Per tutti i catalizzatori scaricati si nota inoltre la formazione di una piccola quantità di grafite cristallina.

La valutazione della riducibilità è un fattore molto importante da considerare per questa classe di catalizzatori. Infatti, poiché la fase attiva deve essere in forma ridotta per promuovere la reazione in oggetto, la valutazione

delle temperature di riduzione dà una buona indicazione sulla temperatura del trattamento termico da eseguire per l'attivazione del campione. Le proprietà redox devono essere verificate anche dopo un ciclo di riossidazione, per valutare eventuali cambiamenti della fase attiva in seguito ad un trattamento simile ad una rigenerazione o semplicemente ad un ciclo catalitico. I profili di riduzione per i catalizzatori freschi vengono riportati in figura 4.3.

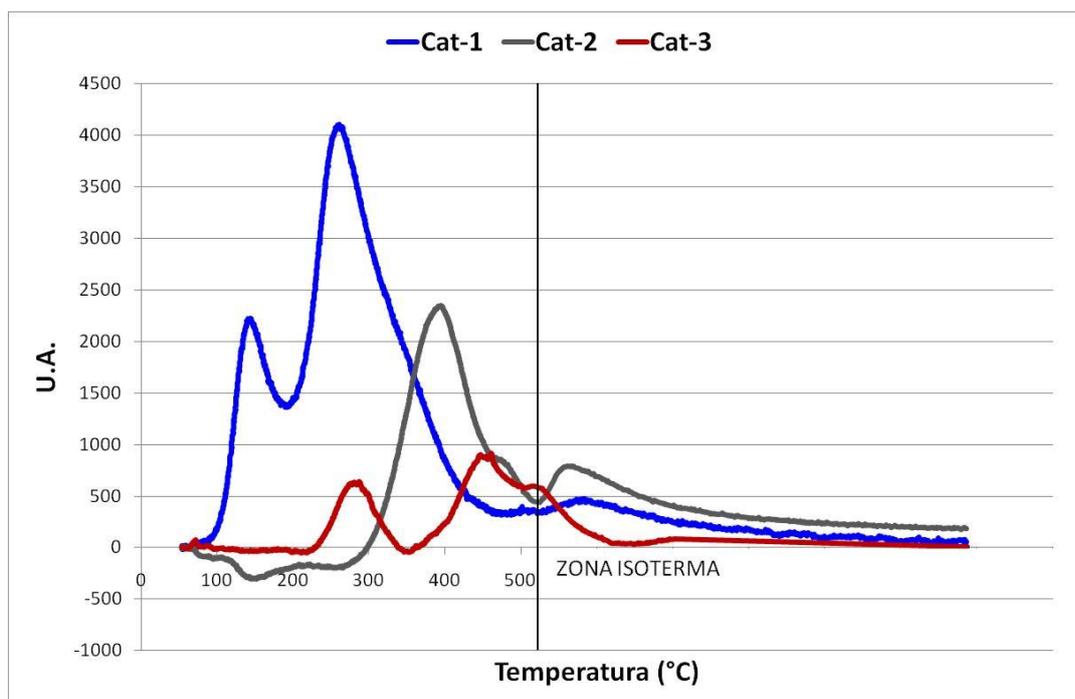


Fig. 4.3 – Profili di riduzione dei catalizzatori Cat-1, Cat-2 e Cat-3 ottenuti tramite H₂-TPR

Il campione contenente solo Pt (Cat-2) presenta un unico e intenso picco di consumo di H₂ centrato intorno a 390°C, attribuibile alla riduzione del Pt (IV) a Pt (0) [1, 2, 3], sebbene la temperatura sia notevolmente più alta rispetto a quella rilevata in studi precedenti [4, 5]. Non è da escludere che il picco possa essere la somma di vari contributi, tra i quali un allargamento dovuto alla difficile diffusione di H₂ verso il cuore delle particelle [2, 6] e la riduzione di specie osso-clorurate del platino, che è nota sopraggiungere a temperature di 280-410°C [1, 7, 8]. L'aggiunta dello stagno invece modifica sensibilmente i profili di riduzione rendendoli più complessi da interpretare; per il catalizzatore Cat-1 si osservano un picco con massimo a 150°C e un secondo

picco di riduzione più intenso che raggiunge il massimo a circa 250°C ed è possibile notare anche una piccola spalla intorno ai 350°C. Il primo può essere attribuito principalmente alla riduzione del Pt (IV) a Pt(0), mentre il secondo picco e la spalla a 350°C sono attribuibili alla riduzione dello Sn (IV). Infatti la riduzione dello Sn (IV) presenta solitamente due massimi a 200-300°C e 380-550°C [1, 7, 8, 9] anche se nel nostro caso avviene a temperature inferiori per via dell'effetto catalitico del Pt che attiva la riduzione con H₂ dello SnO₂. Per il catalizzatore Cat-3, contenente il maggior contenuto di Sn (3% p/p), si osserva un diverso comportamento: sono evidenti due massimi a 290°C e 450°C. Le bande cadono nella zona tipica della riduzione dello Sn(IV) [1, 7, 8, 9] e, considerando che per questo catalizzatore lo stagno è il metallo maggiormente presente nella composizione della fase attiva, molto probabilmente queste bande possono essere effettivamente ascrivibili alla riduzione di SnO₂. Sicuramente anche il Pt contribuisce al consumo di idrogeno, soprattutto per quanto riguarda la banda a più bassa temperatura. Probabilmente la banda con massimo a 450°C può essere imputata alla riduzione di Sn(II) a Sn(0) che viene stabilizzato sotto forma di leghe con il platino [4, 6, 8]. Si porta all'attenzione il fatto che le spalle o i picchi che si notano nella zona dei 500°C sono effetti non inerenti al consumo di H₂, ma dovuti alla risposta dello strumento all'inizio della zona isoterma. In figura 4.4 vengono riportati invece i profili di riduzione per i medesimi campioni ottenuti in seguito al trattamento O₂-TPO.

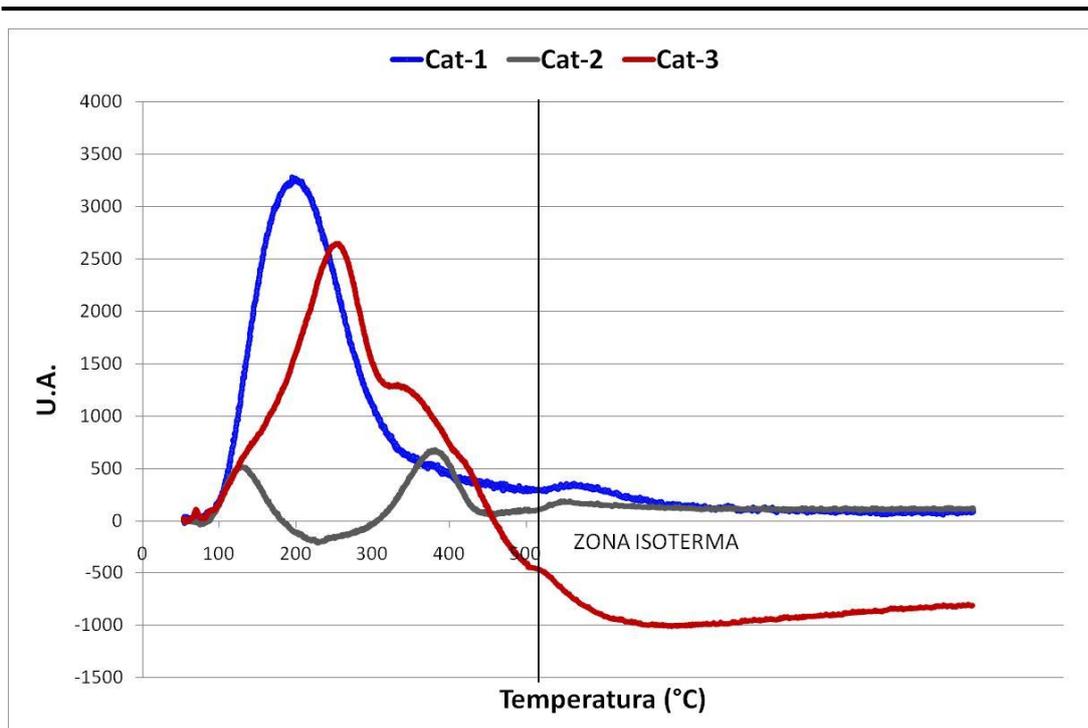


Fig. 4.4 – Profili di riduzione (H_2 -TPR) ottenuti in seguito a ossidazione O_2 -TPO dei catalizzatori Cat-1, Cat-2 e Cat-3.

Si osserva come il profilo di riduzione per il catalizzatore Cat-2 contenente solo Pt mostri ora due picchi, il primo dei quali, a $130^\circ C$ non era presente nel precedente trattamento H_2 -TPR. Questo massimo a bassa temperatura è attribuibile alla riduzione del Pt (IV) in debole interazione col supporto, mentre quello a temperatura più alta, può essere dovuto alla riduzione del Pt nel cuore della particella (effetto core and shell) [2, 6] o alla riduzione di Pt(II) con forte interazione col supporto o a riduzione di specie ossoclorurate del platino. [2, 3, 9, 10, 11]. Nel profilo di riduzione del catalizzatore Cat-1 si osserva la scomparsa del picco a $130^\circ C$. Si ha infatti una sola larga banda con un massimo a $200^\circ C$, accompagnata da un piccolo picco con massimo intorno a $380^\circ C$. La banda intensa è certamente dovuta alla riduzione di Pt(IV) a Pt(0) per la maggior parte; contributi ascrivibili alla riduzione di SnO_2 sono sicuramente possibili. Il mutamento sostanziale del profilo di riduzione dopo O_2 -TPO per questo campione può essere spiegato da una redistribuzione dei metalli, che favorisce la migrazione di specie Sn verso il Pt che ne catalizza la

riduzione, stabilizzandolo come lega. Tale fenomeno, osservato anche mediante diffrazione ai raggi x, porta anche alla formazione della banda meno intensa a più alta temperatura, imputabile alla formazione di leghe Sn-Pt. Sicuramente questo fenomeno è favorito dalla notevole dispersione della fase attiva che non mostra effetti di sintering. e probabilmente anche al contributo della riduzione delle leghe Sn-Pt. Ancora più marcate sono le differenze tra prima e seconda riduzione del campione contenente la maggior quantità di Sn (Cat-3). Infatti il profilo di riduzione dopo O₂-TPO per questo campione (fig. 4.4) mostra una spalla a 130°C attribuibile alla riduzione di Pt(IV) a Pt(0), prima non apprezzabile, una banda molto intensa a 290°C seguita da una a 350°C seguita da una spalla a 400°C. La banda più intensa è sicuramente dovuta alla riduzione di Sn(IV) a Sn(II), ma anche alla riduzione di Pt(IV) a Pt(II) più fortemente interagenti con il supporto o meno facilmente raggiungibili da H₂. La banda e la spalla a più alte temperature possono essere ricondotte alla riduzione di Sn(IV) o Sn(II) a Sn(0) con successive stabilizzazione per formazione di leghe più o meno ricche in platino [1, 2, 4, 6, 7, 8].

4.2 STUDIO DEI PARAMETRI OPERATIVI

La deidrogenazione catalitica di kerosene per la produzione di H₂ “on board” è una reazione ancora poco studiata, perciò si è deciso di effettuare uno studio delle condizioni operative ottimali, per ottenere le massime prestazioni dei catalizzatori. Per la scelta delle migliori condizioni operative si è tenuto conto della produttività in idrogeno, del tempo disattivazione del catalizzatore e delle condizioni ingegneristiche necessarie per l’applicazione a bordo di un aereo. Anche il bilancio energetico è stato tenuto in conto, cercando di limitare operazioni a temperature troppo alte e compressioni dei gas troppo spinte. Come alimentazione per queste prove si è utilizzata la miscela modello descritta nel capitolo 3.1. Al termine dello studio di un parametro operativo si è tenuto conto del valore individuato utilizzandolo per le prove successive. Si ricorda che i risultati in termini di produttività in H₂ riportati in questo e nei capitoli successivi sono espressi in $NL \cdot h^{-1} \cdot kg_{cat}^{-1}$, le conversioni in percentuale come rapporto tra il volume convertito e il volume alimentato. I grafici di produzione di idrogeno per ogni singolo reagente, esprimono la percentuale di idrogeno, derivante da quel reagente, sul totale prodotto.

4.2.1 TEMPERATURA

La deidrogenazione è una reazione endotermica, quindi termodinamicamente favorita ad alte temperature. Da studi condotti su singoli idrocarburi ciclici, contenuti nella miscela modello da noi scelta [12] risulta che si ottengono buone conversioni sopra i 300°C. Tenendo in considerazione che alte temperature sarebbero energeticamente troppo dispendiose per l’applicazione desiderata, si è deciso di effettuare le prove di reazione a 350-450-550°C. I test catalitici sono stati condotti alimentando il surrogato diluito in N₂ con il seguente rapporto di diluizione: $surrogato_{(vapore)}/N_2 = 1/9$ (v/v). Lavorare in condizioni diluite rende più facile evidenziare differenze tra le diverse prove perché si evita di saturare il catalizzatore, arrivando in questo

modo a condizioni che potrebbero portare ad una errata interpretazione dei dati. La necessità di avere idrogeno in pressione, in modo da poterlo poi facilmente purificare ed alimentare nelle fuel cells, può essere risolta mediante due scelte operative: la prima è quella di lavorare a pressione atmosferica (condizione preferibile termodinamicamente vedi capitolo 4.2.4) e comprimere l'H₂ dopo il reattore (dispendioso dal punto di vista ingegneristico); la seconda è quella di lavorare in pressione (condizione sfavorita dalla termodinamica di reazione). Come primo approccio si è deciso di lavorare 5 bar. In figura 4.5 sono illustrate le produttività di idrogeno per il catalizzatore Cat-1 ai tre diversi valori di temperatura.

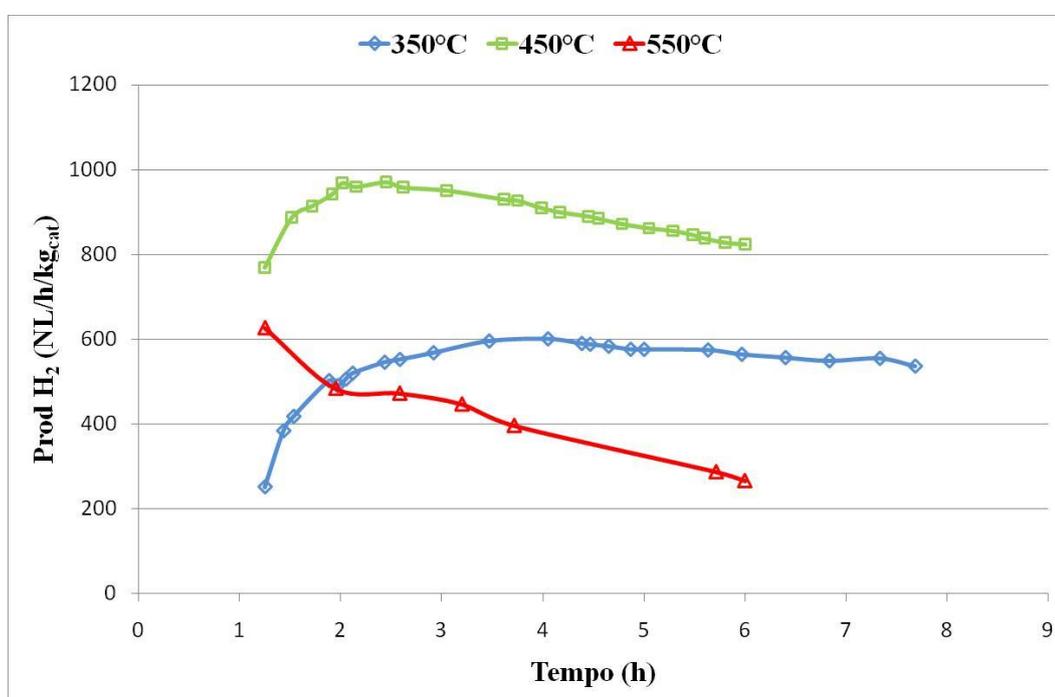


Fig. 4.5 – Produttività di H₂ per il Cat-1 ai diversi valori di temperatura

Nella prova a 350°C si osserva una buona produttività di idrogeno (circa 600 NL/h/kg_{cat}), che però aumenta in maniera consistente salendo a 450°C. A questa temperatura tuttavia si nota un maggiore effetto di disattivazione che diventa ancora più evidente nella prova effettuata a 550° C dove la produttività cala drasticamente. Si è ipotizzato che questo effetto sia dovuto all'aumento delle reazioni di idrocracking e un calo delle principali reazioni di produzione di H₂. I dati di conversione vanno analizzati con molta attenzione, infatti, a

differenza dei dati di produttività di idrogeno, la conversione non viene calcolata in corso di reazione ma viene valutata sull'accumulo totale al termine della reazione. Questo implica che i dati di conversione possono essere confrontati in maniera affidabile solo per prove della stessa durata. Inoltre si fa notare che le conversioni del t-butilbenzene, in questa e nelle prove successive, non vanno tenute in considerazione in quanto, oltre ad avere una bassissima reattività, si è osservato da analisi di spettrometria di massa la formazione di prodotti con medesimo tempo di ritenzione per la colonna cromatografica utilizzata; questo causa un errore nel calcolo della sua conversione dando in alcuni casi anche valori negativi. Osservando l'andamento delle singole conversioni (fig. 4.6) per le prove a 450°C e 550°C, all'aumentare della temperatura la conversione dei composti ciclici cala vistosamente mentre quella del dodecano aumenta. Dalla comparazione dei dati sembra che la maggior parte dell'idrogeno prodotto derivi dalla conversione dei composti ciclici (metil-cicloesano, decalina, tetralina), mentre l'aumento di conversione del dodecano non porta ad un aumento della produttività. Questo sembra indicare che, aumentando la temperatura, vengono favoriti i fenomeni di cracking e coking del dodecano. Infatti da analisi di spettrometria di massa (qui non riportate) si è osservato un notevole aumento dei prodotti di cracking del dodecano e dei precursori del coke con l'aumentare della temperatura. Alla luce di questi dati si è stabilito che la migliore temperatura operativa risulta essere 450°C; nelle prove successive verrà quindi mantenuto questo valore come riferimento per la temperatura.

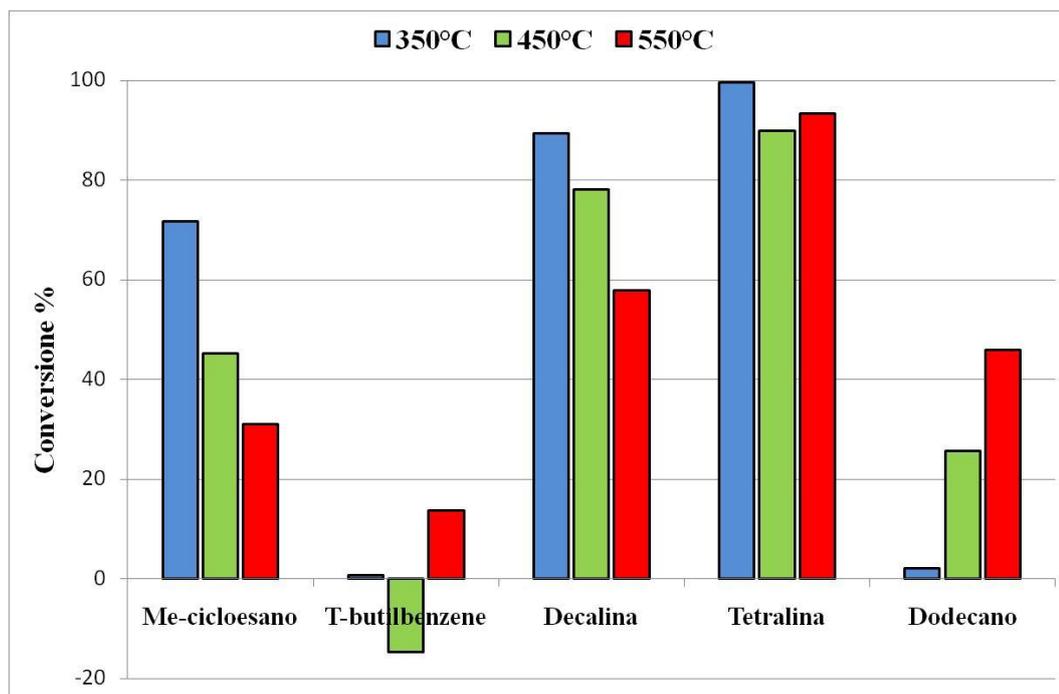


Fig. 4.6 – Conversioni per i componenti della miscela modello in funzione della temperatura

4.2.2 CONCENTRAZIONE DEL SURROGATO

I test eseguiti in condizioni diluite sono ottimali per lavorare in scala di laboratorio. La produzione di H_2 a bordo di un aereo deve però essere effettuata senza diluire la miscela in alimentazione, sia perché, per motivi di sicurezza e di peso, è impossibile trasportare gas compressi a bordo, sia perché l'inerte alimentato aumenterebbe notevolmente i volumi in gioco e sarebbe poi difficile da separare dall' H_2 prodotto. Risulta quindi interessante andare ad osservare il comportamento del catalizzatore alimentando il surrogato puro. Il grafico 4.7 mostra il confronto tra le produttività di idrogeno nelle prove fatte sul Cat-1 alimentando il 100% di surrogato e quelle effettuate alimentando 10% di surrogato e 90% di azoto. La temperatura di reazione è di 450°C, la pressione 5 bar e il tempo di contatto 2s per entrambe le prove

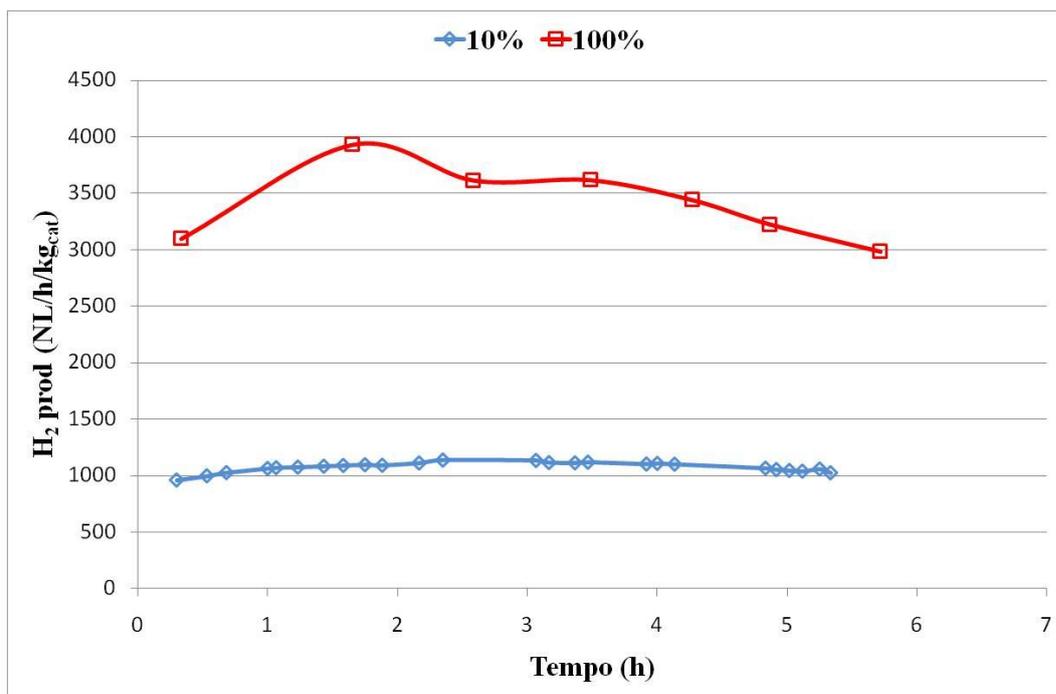


Fig. 4.7 – Grafico delle produttività di H₂ nel tempo per diverse concentrazioni dell'alimentazione

Osservando il grafico 4.7 si vede come, aumentando la concentrazione dei reagenti in entrata, aumenti in maniera consistente anche la produttività di idrogeno. Questo risultato è estremamente positivo in quanto si dimostra non solo che è possibile lavorare alimentando surrogato puro, ma anche che in queste condizioni aumenta la produttività in idrogeno. L'aumento della produttività è sicuramente dovuto ad un effetto di concentrazione sulla superficie del catalizzatore. In effetti le due prove sono state condotte tenendo costante il tempo di contatto ($\tau = 2s$), ma variando notevolmente LHSV (10% = $0,0754 h^{-1}$, 100% = $0,00754 h^{-1}$). Questo porta ad un concreto aumento delle molecole di reagente disponibili vicino ai siti attivi del catalizzatore. Osservando i cromatogrammi e gli spettri di massa dei prodotti (qui non riportati) nelle due diverse condizioni di reazione, si osserva un tipo di reattività tutto sommato identica. Per le prove successive si è deciso di lavorare in condizioni concentrate, al fine di simulare meglio le condizioni di reale esercizio dell'impianto per l'aereo.

4.2.3 EFFETTO DEL RICIRCOLO DI H₂

La disattivazione dei catalizzatori nelle reazioni di deidrogenazione è un problema spesso legato alla formazione di coke. Da studi bibliografici, emerge che alimentando una piccola quantità di idrogeno è possibile contrastare la formazione di coke, aiutando a mantenere i pori del catalizzatore più puliti [13,14]. Questo garantisce un maggior tempo di vita e un incremento complessivo delle prestazioni. Nel nostro caso, è stato alimentato in ingresso al reattore, una quantità di idrogeno pari al 7% vol (limite inferiore consentito dalla strumentazione). In figura 4.8 si osserva l'andamento di produttività per una prova effettuata alimentando idrogeno in ingresso, confrontata ad una senza idrogeno in ingresso. Le prove sono state eseguite a 450°C e 5 bar e $\tau = 2$ s.

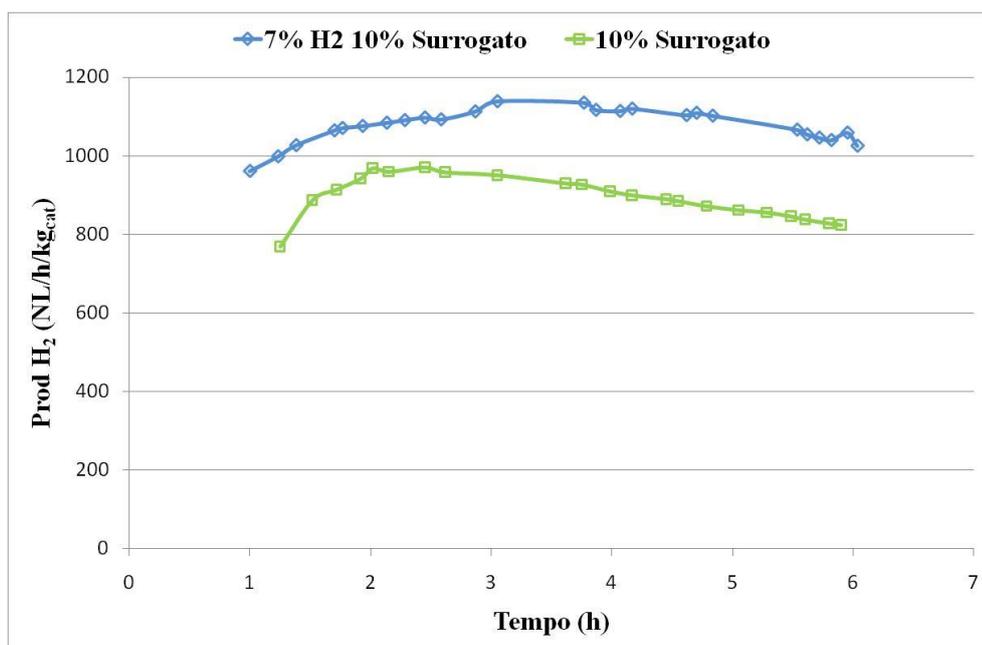


Fig. 4.8 – Grafico della produttività di H₂ nel tempo per prove con e senza ricircolo di H₂ nell'alimentazione

Osservando tali risultati si deduce che, nella prova con idrogeno nell'alimentazione, non solo si ha una minore disattivazione del catalizzatore, ma anche un lieve incremento della produttività. Visti i buoni risultati ottenuti, per le prove successive si continuerà a mantenere una concentrazione di idrogeno in ingresso del 7%.

4.2.4 INFLUENZA DELLA PRESSIONE

I vincoli di processo per l'ottimale funzionamento dell'impianto richiedono valori di pressione compresi tra 5-10 bar, infatti per le operazioni a valle del reattore (purificazione del gas in uscita) viene richiesta una pressione superiore a 5 bar; operativamente risulta infatti più conveniente avere il gas già compresso piuttosto che dover inserire un compressore a valle del reattore. Bisogna però tenere in considerazione che la reazione di deidrogenazione è termodinamicamente favorita a valori di pressione bassi: come si osserva nell'equazione riportata in seguito [15], per una reazione in fase gas con aumento del numero di moli ($\Delta V > 0$), una diminuzione di pressione ($\partial P < 0$) favorirà l'avanzamento delle reazione di deidrogenazione ($\partial G < 0$), mentre l'aumento della pressione favorirà la reazione inversa ($\partial G > 0$ idrogenazione favorita).

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial P} = \Delta V$$

Risulta quindi interessante compiere uno studio sull'effetto della pressione, sia per identificare le migliori condizioni di produttività nel range di pressione richieste, sia dal punto di vista scientifico per avere maggiori informazioni sul tipo di reazione. Sono stati quindi effettuati test alimentando surrogato diluito (10% vol) e puro, rispettivamente a 1-5-10 bar e 1-5-7-10 bar. Tutte le prove sono state effettuate a 450°C e $\tau = 2$ s. In figura 4.9 sono riportate le curve di produttività in H₂ per i differenti valori di pressione con alimentazione diluita.

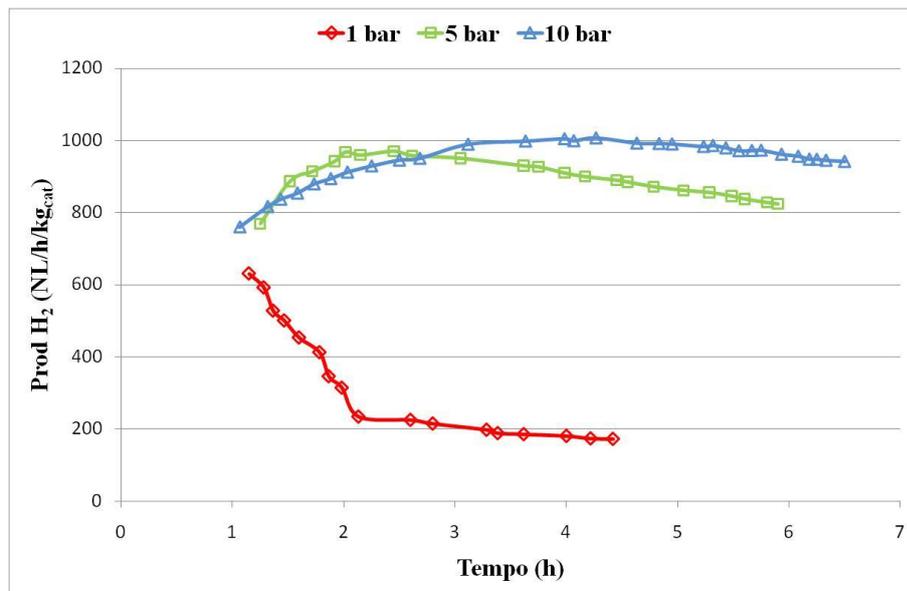


Fig. 4.9 – Produttività in H₂ per prove effettuate con surrogato diluito (10%) a diverse pressioni

Da questa serie di prove risulta subito evidente come, contrariamente alle aspettative, l'incremento di pressione causi un forte aumento della produttività di idrogeno. L'incremento maggiore si osserva quando si passa da 1 a 5 bar, mentre aumentando ancora la pressione il divario diminuisce. Lo stesso andamento si osserva per le prove con alimentazione concentrata riportate in figura 4.10.

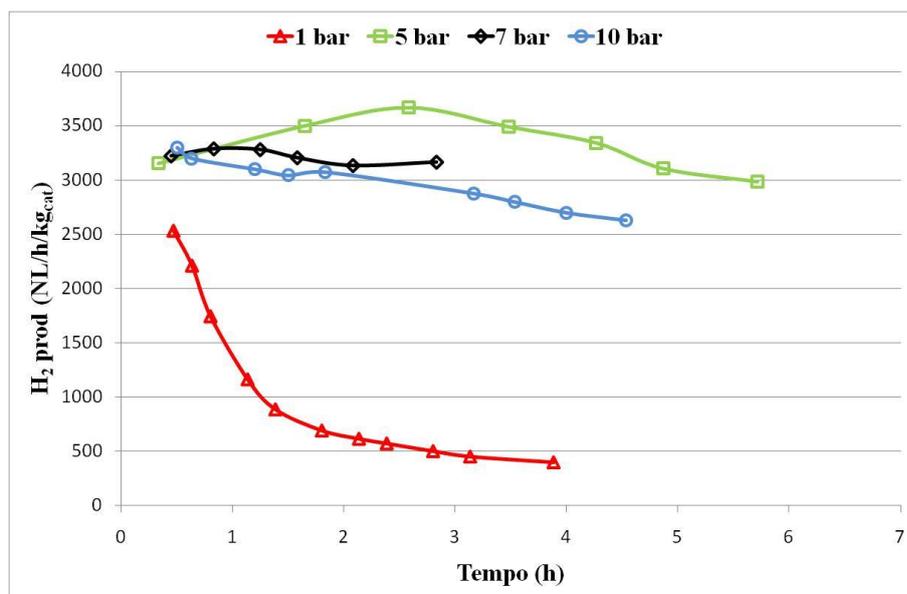


Fig. 4.10 – Produttività in H₂ per le prove effettuate con surrogato puro (100%) a diverse pressioni

In particolare utilizzando una alimentazione concentrata si riesce ad apprezzare la differenza di produttività in idrogeno tra le prove a 5, 7 e 10 bar verificando che a 5 bar si ottiene il valore più alto. Alla luce di questi risultati appare chiaro che la miglior pressione di esercizio è 5 bar, ma allo stesso modo è possibile porsi il quesito sul perché le prove effettuate a 1 bar (pressione termodinamicamente favorita) diano risultati tanto contrastanti. Il grafico delle conversioni (fig. 4.11) conferma quanto detto in precedenza, con le conversioni per i diversi reagenti che diminuiscono al calare della pressione.

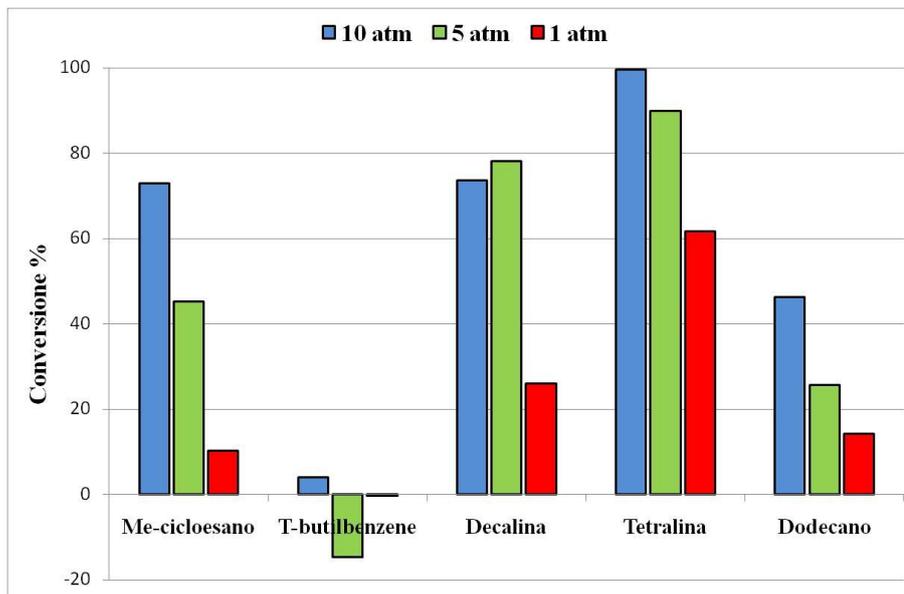


Fig. 4.11 - Conversioni per i componenti della miscela modello in funzione della pressione per la prova con surrogato diluito (10%)

Al fine di dare una spiegazione ai risultati ottenuti, di seguito viene riportato uno studio per evidenziare la presenza di eventuali problemi di limitazioni diffusionali.

4.3 STUDIO DI DIFFUSIONE

I test catalitici effettuati variando la pressione hanno messo in evidenza che, contrariamente a quanto ci si aspettasse, la produttività in idrogeno per questa reazione risulta essere maggiore per valori di pressione compresi tra 5-10 bar rispetto a quella ottenuta ad 1 bar. Per questa ragione si è deciso di eseguire delle prove di diffusione, per comprendere se in queste condizioni esistono dei limiti diffusivi sulla reazione [16]. È noto che nelle reazioni catalizzate da solidi porosi le molecole di reagente (fluido) possono giungere a contatto con i siti attivi del catalizzatore solo diffondendo prima attraverso un film di liquido che circonda le particelle (diffusione esterna), quindi attraverso la rete di pori all'interno della particella (diffusione interna). Infatti visto che la superficie interna è generalmente molto maggiore di quella esterna, complessivamente la velocità di reazione può essere affetta a limitazioni di questo tipo. Naturalmente se dovessero esistere problemi di diffusione esterna o interna, cioè se il fattore limitante della reazione dovesse essere la velocità di diffusione, si entrerebbe in un regime non più governato dalla legge cinetica della reazione, che porterebbe ad una diminuzione della produttività in idrogeno.

4.3.1 DIFFUSIONE INTERNA

La bassa produttività in H_2 alla pressione di 1 bar potrebbe essere dovuta a limiti nella diffusione dei reagenti all'interno dei pori del catalizzatore. Se i pellets del catalizzatore sono troppo grandi infatti, c'è la possibilità che venga sfruttata soltanto la parte più esterna della fase attiva, mentre quella nel cuore del pellet rimane inutilizzata a causa della difficoltà di diffusione fino all'interno dei pori. Questo fenomeno porterebbe a una velocità di reazione controllata dalla velocità di diffusione, conseguentemente anche a valori di conversione e una produttività in idrogeno minori di quella che si potrebbe ottenere con particelle della dimensione adeguata. Per questa ragione

sono state effettuate delle prove sul catalizzatore Cat-1 variando la dimensione dei pellets. Il tempo di contatto è stato mantenuto costante (2s), la concentrazione del surrogato in alimentazione è del 100%, la temperatura impostata al valore ottimale di 450°C e la pressione è 1 bar. Le dimensioni dei pellet adottate sono 14-20 mesh (1,41-0,82mm - dimensione standard utilizzata per le altre prove), 20-40 mesh (0,82-0,42mm) e 40-60 mesh (0,42-0,25mm). Considerando che allo stato attuale non risulta possibile valutare la conversione nel tempo, ma il solo dato disponibile è quello di fine reazione, si prendono in esame per questo studio principalmente le curve di produttività in H₂ che, del resto, sono proporzionalmente legate alla conversione. Le curve ottenute per le tre prove sono sostanzialmente sovrapponibili come si osserva in figura 4.12.

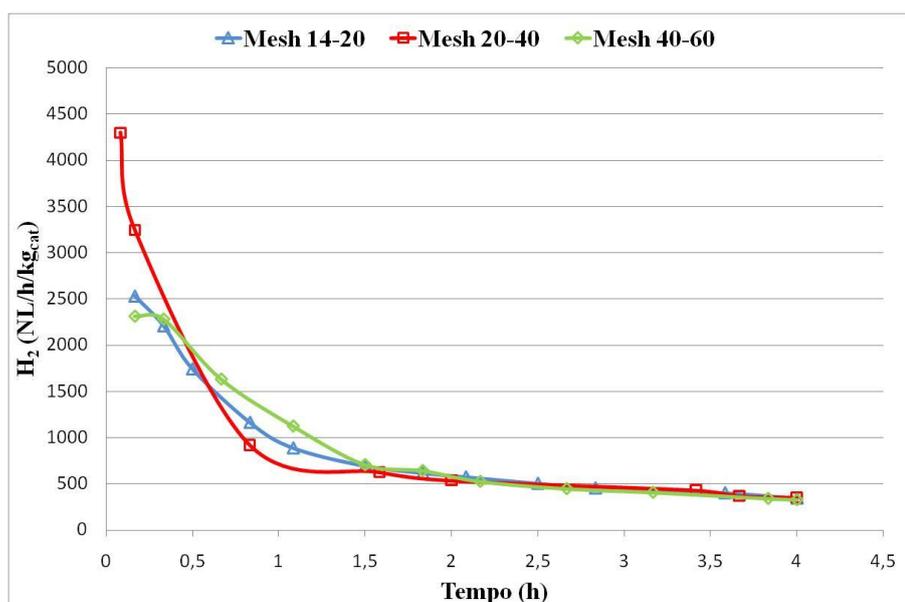


Fig. 4.12 – Produttività in H₂ per differenti dimensioni dei pellets caricati

In generale andamenti di questo genere potrebbero escludere la presenza di limitazioni diffusionali interne. In questo caso però, il fenomeno potrebbe essere presente anche con dimensioni delle particelle molto piccole. Una ulteriore conferma dell'apparente assenza di diffusione interna è dato dalla comparazione delle conversioni dei reagenti riportate in figura 4.13 che

risultano essere coincidenti (possono essere confrontate in quanto i tempi di reazione per le prove sono gli stessi).

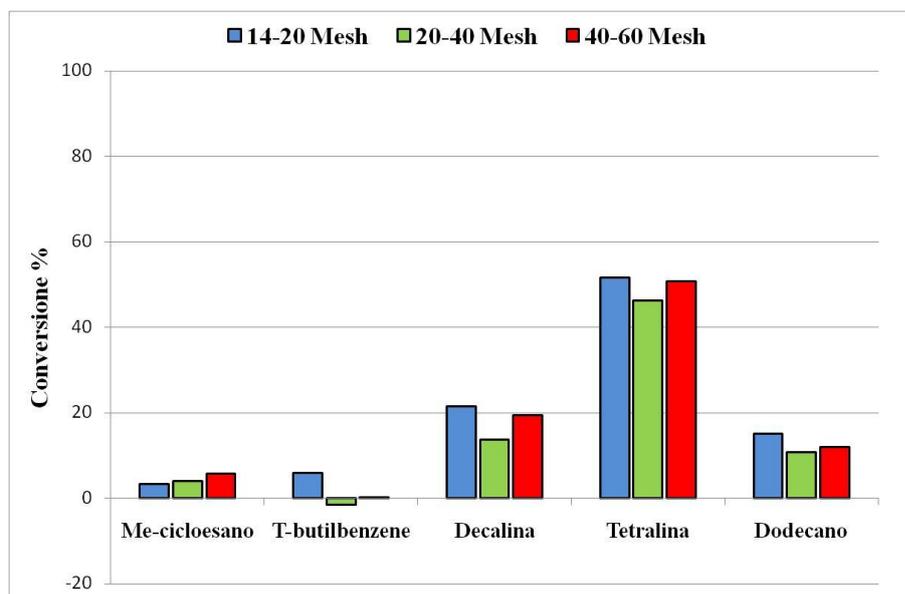


Fig. 4.13 – Conversioni dei componenti della miscela modello per le diverse dimensioni dei pellets caricati

4.3.2 DIFFUSIONE ESTERNA

La discrepanza in termini di produttività di idrogeno riscontrata cambiando la pressione potrebbe essere dovuta a problemi di diffusione esterna al catalizzatore. Si può infatti verificare il fenomeno di formazione di un film stagnante attorno alle particelle del catalizzatore che limita la velocità di reazione. Le molecole di reagente perciò faticano a raggiungere la superficie del catalizzatore, cosa che provoca un contatto minore tra i reagenti e la fase attiva, con conseguente calo di conversioni e produttività. Naturalmente i gradienti di concentrazione possono essere ridotti aumentando la velocità del flusso di reagente. Per verificare problemi diffusivi di questo genere sono state quindi eseguite delle prove caricando nel reattore diversi volumi di catalizzatore Cat-1 pellettizzato (14-20 mesh), mantenendo il tempo di contatto costante (2s), a una concentrazione del 100% di surrogato alimentato, a temperatura di 450°C e pressione 1 bar. I volumi di catalizzatore

caricati sono i seguenti: 1,5-2,25-3-4 cm³. In questo caso varia quindi la LHSV tra le diverse prove che risulta essere rispettivamente di 0,03-0,013-0,0075-0,0042 h⁻¹. In figura 4.14 si osservano gli andamenti in termini di produttività in idrogeno delle prove per i diversi volumi di catalizzatore caricati.

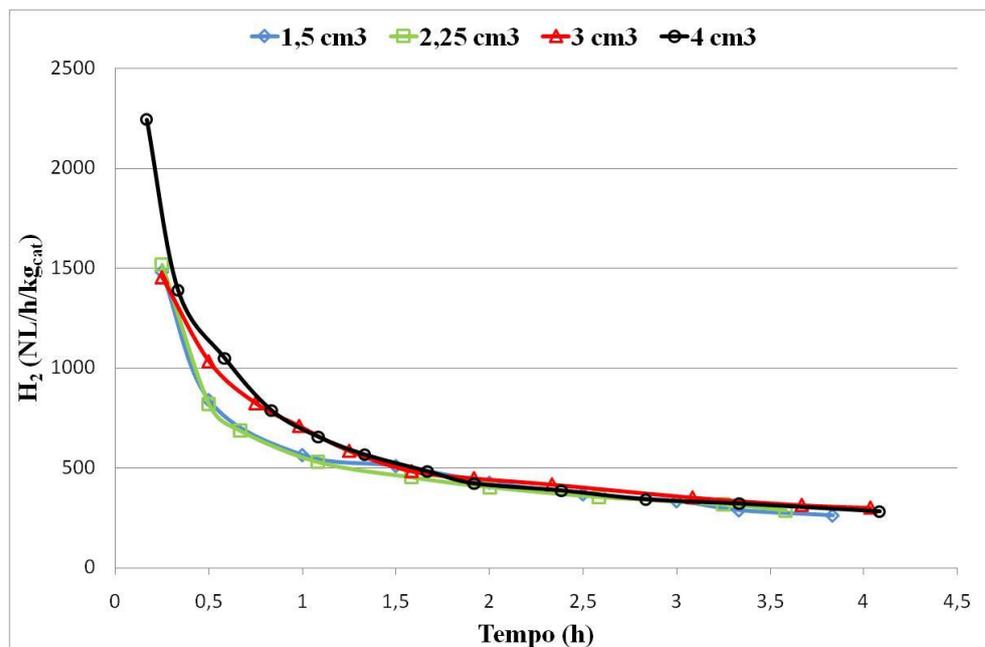


Fig. 4.14 – Produttività in H₂ per i differenti volumi di catalizzatore caricati

Il fatto che le produttività di idrogeno siano coincidenti per tutte le prove effettuate a 1 bar ci porterebbe ad affermare che non esistono problemi di diffusione esterna al catalizzatore, che potrebbero comunque essere presenti in tutto il range da noi analizzato. Osservando i valori di conversione per i reagenti (fig. 4.15) si notano alcune lievi discrepanze che potrebbero essere dovute più verosimilmente all'errore statistico del calcolo che ad un problema diffusivo.

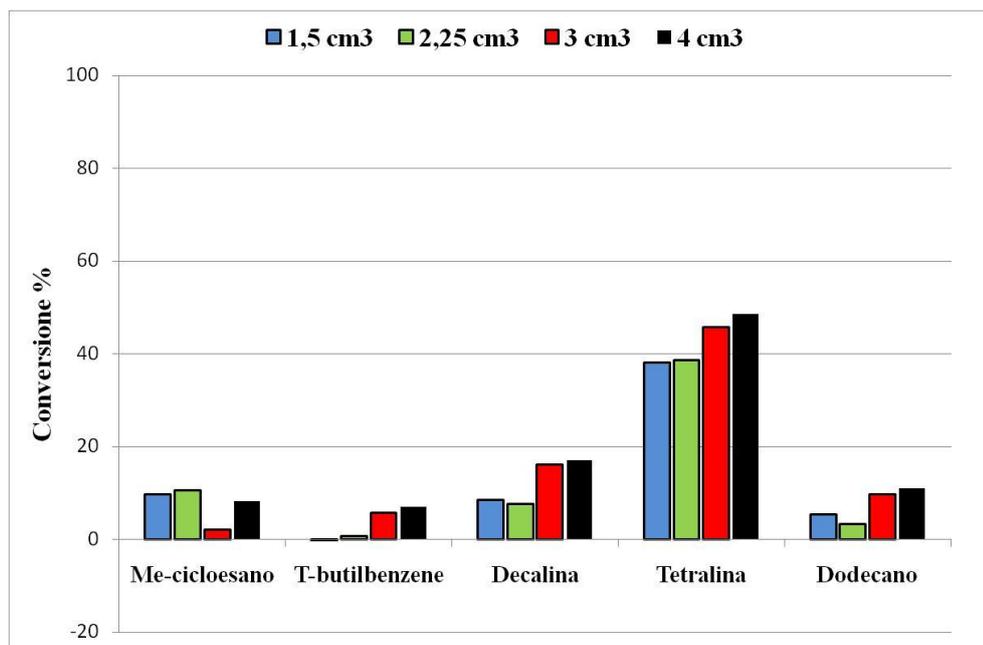


Fig. 4.15 – Conversioni dei componenti della miscela modello per i diversi volumi di catalizzatore caricati

I risultati ottenuti non evidenziano problemi di diffusione, tuttavia resta la grande differenza di produttività in H₂ tra le prove effettuate a 1 e 5 bar (vedi fig. 4.16). Il fatto che alla pressione di 1 bar non si notino differenze tra le prove effettuate potrebbe essere dovuto al fatto che i problemi diffusivi sono presenti egualmente in tutto il range da noi preso in esame.

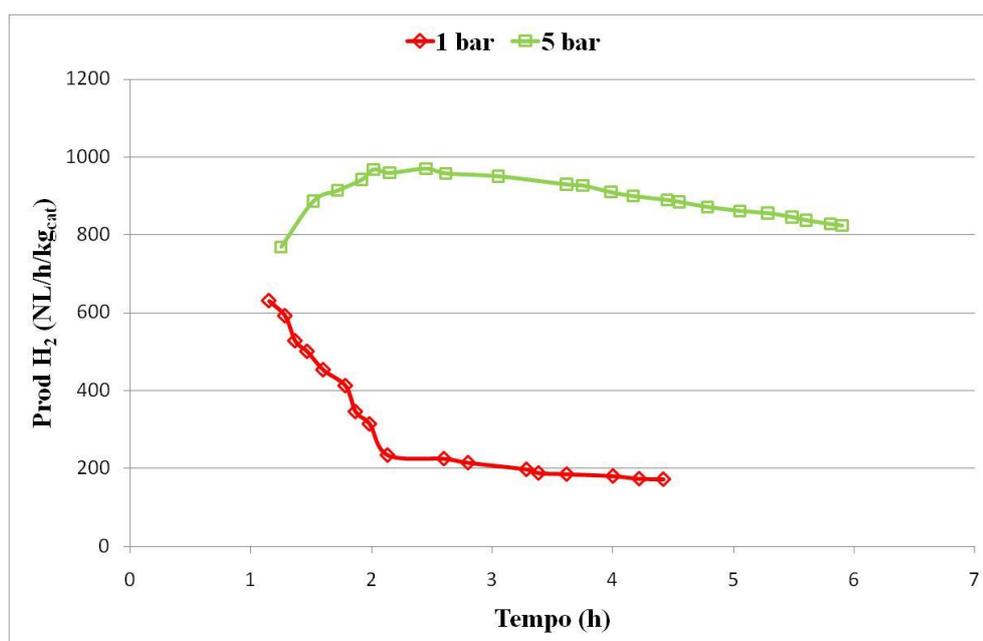


Fig. 4.16 – Produttività in H₂ per le prove a 1 e 5 bar e 10% di surrogato

Se si osservano le produttività di idrogeno riferite alla prima ora di reazione per 1 e 5 bar (fig. 4.16), si nota che i valori di partenza sono abbastanza vicini. Dopo la prima ora di reazione il comportamento delle due curve differisce considerevolmente. In particolare a 1 bar la produttività scende velocemente e si stabilizza a valori molto bassi, nel secondo caso, a 5 bar la produttività scende lentamente restando comunque dopo 6 ore molto elevata. Questo ci porta a concludere che:

- Prova a 1 bar: il catalizzatore prima della reazione ha la superficie pulita con tanti siti attivi disponibili per la reazione. Appena le molecole idrocarburiche iniziano ad arrivare raggiungono facilmente i siti attivi, tutti liberi, e reagiscono producendo una grande quantità di H_2 . Continuando ad arrivare, le molecole di surrogato incontrano una certa resistenza per arrivare ai siti attivi a causa di un film stagnante che si forma sulla superficie del catalizzatore.
- Prova a 5 bar: come per la prova a 1 bar all'inizio i siti attivi sono tutti disponibili quando arrivano le prime molecole di surrogato e reagiscono producendo una grande quantità di idrogeno. In questo caso, a differenza del caso precedente, la produttività resta alta e decresce solo lentamente per fenomeni legati alla disattivazione del catalizzatore. Quindi a pressioni più elevate la diffusione tra vapore e film e all'interno del film risulta essere veloce e non più limitante.

Ad ulteriore conferma del fatto che a pressioni superiori a 5 bar non ci sono problemi diffusionali basta osservare il grafico in figura 4.17 nel quale le curve hanno tutte un andamento simile e la produttività in idrogeno cala solo leggermente con l'aumentare della pressione come ci si aspetterebbe dalla termodinamica della reazione.

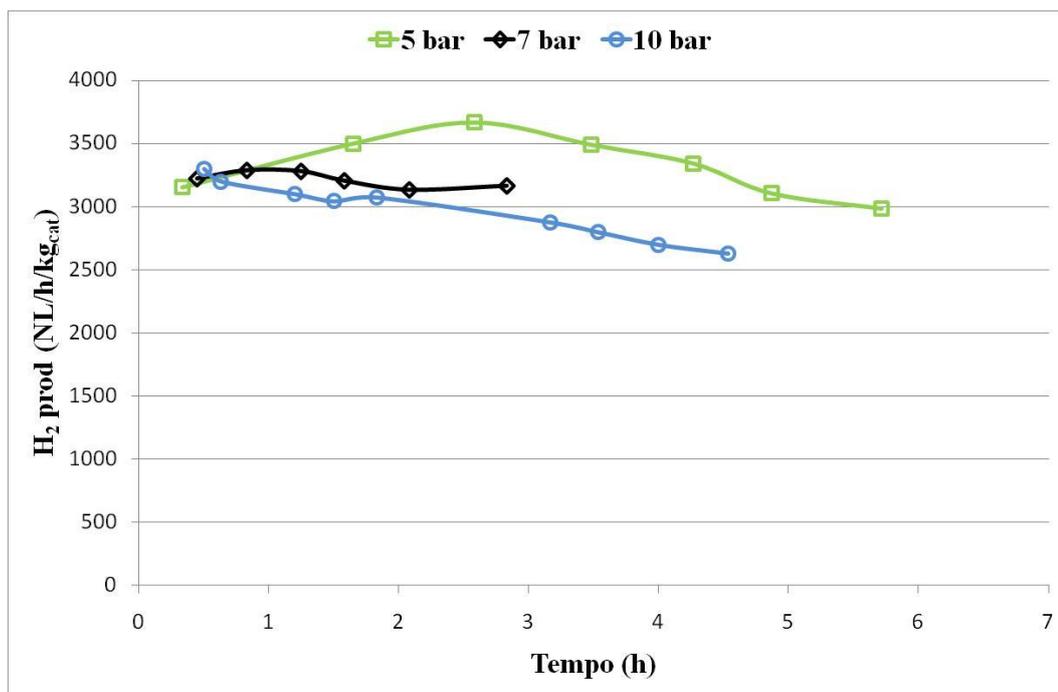


Fig. 4.17 – Produttività in H₂ per le prove a 5-7-10 bar con surrogato al 100%

Riassumendo, dalle prove condotte per evidenziare la presenza di eventuali limitazioni diffusionali, si possono dedurre le seguenti conclusioni:

- Assenza di limitazioni dovute alla diffusione interna (anche se per maggiore sicurezza andrebbero effettuate delle prove a 5 bar con pellet di dimensione minore).
- Presenza di limitazioni dovute alla diffusione esterna se la reazione viene condotta ad 1 bar. Tale fenomeno diventa meno importante o scompare del tutto quando la pressione viene aumentata a 5 bar. Quindi al fine di ovviare ai problemi diffusionali indicati la soluzione migliore è quella di lavorare in pressione.

4.4 PROVA DI REATTIVITÀ DEL SUPPORTO

Prima di effettuare uno studio più approfondito sui vari catalizzatori nelle migliori condizioni di reazione è opportuno fare una ultima considerazione; è opportuno valutare l'apporto dell'allumina utilizzata come supporto alla reattività del catalizzatore, per valutare così l'effettivo apporto dato dalla fase attiva. Il supporto utilizzato per la preparazione dei catalizzatori è un'allumina che presenta caratteristiche acide. I siti acidi presenti possono quindi contribuire alla reazione, in particolare favorendo reazioni di cracking o di isomerizzazione. Allo scopo di indagare il comportamento del supporto, si sono effettuate delle prove caricando solamente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ SCFa140 Sasol in forma di pellets (14-20 mesh), alle condizioni di reazioni ottimizzate individuate nelle prove precedenti, senza però ricircolare H_2 in alimentazione ($\tau = 2\text{s}$, $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 5\text{ bar}$, surrogato alimentato 100%). Nei grafici 4.18 e 4.19 si osservano la produttività in H_2 e le conversioni ottenute sui componenti della miscela reagente.

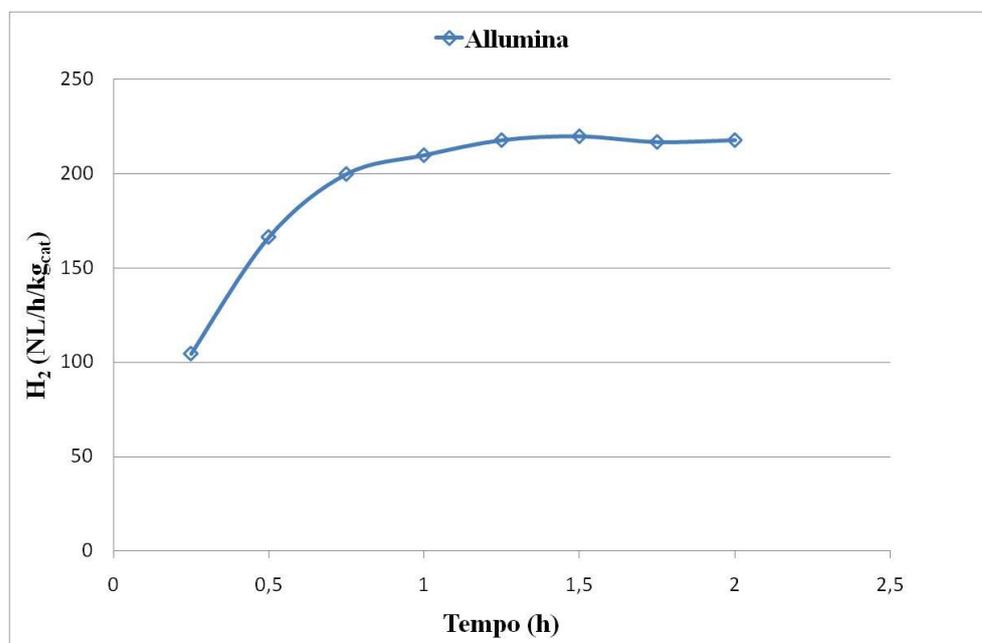


Fig. 4.18 – Produttività in H_2 relativa all'allumina utilizzata come supporto per i catalizzatori

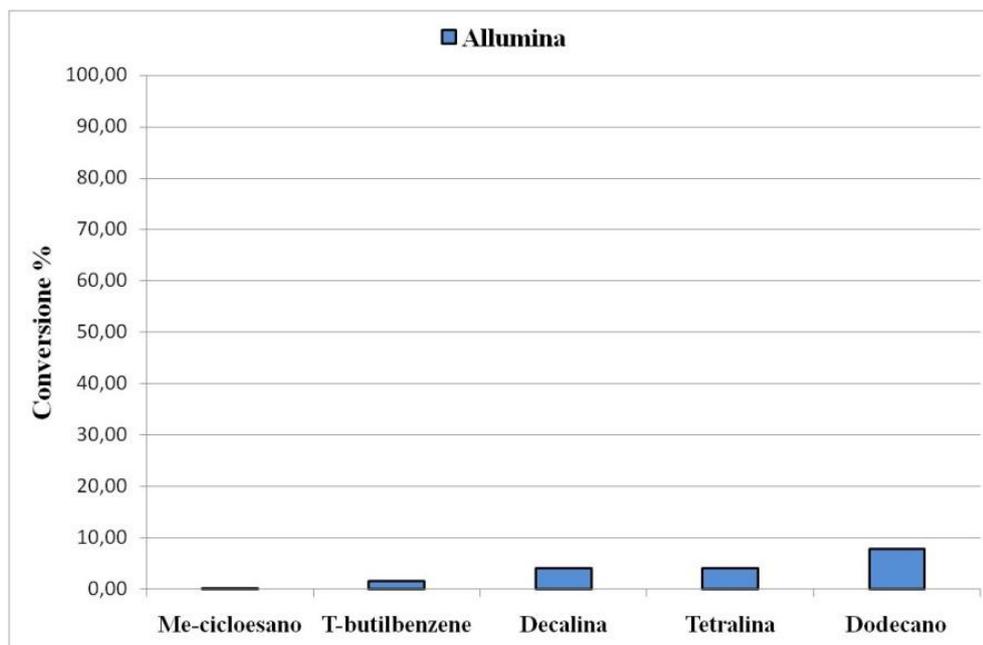


Fig. 4.19 – Conversioni per i componenti della miscela modello relative alla prova effettuata sull'allumina utilizzata come supporto

Il grafico di produttività (fig. 4.18) indica che l'allumina già di per sé alle condizioni operative utilizzate è in grado di favorire delle reazioni che portano a una piccola produzione di idrogeno. Come si osserva dal grafico delle conversioni per ogni reagente (fig. 4.19) l'idrogeno deriva da una piccola quantità di tetralina e decalina convertite. Si è ipotizzato infatti che la piccola quantità di dodecano che si converte contribuisca solo in minima parte alla produzione di idrogeno (vedi fig. 4.20), in quanto tramite analisi di spettroscopia di massa si sono osservati numerosi prodotti di cracking (Tabella 4.2) e la formazione della maggior parte di essi non porta alla produzione di idrogeno.

Etene	2-Pentene
Etano	Eptano
Propene	2-Esene
2-Pentene	Esadiene
2-Butene	Ottene
Esano	Ottano
Esene	Ottene

Tabella 4.2 – Prodotti di cracking del dodecano rilevati con spettrometro di massa

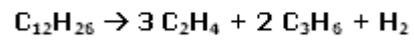
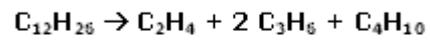
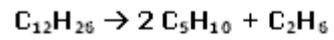


Fig. 4.20 – Esempio di reazioni di decomposizione del dodecano

4.5 COMPOSIZIONE DELLA FASE ATTIVA

Lo studio condotto sul catalizzatore Cat-1 ha portato a definire le migliori condizioni operative per la reazione di deidrogenazione parziale: $T=450^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{bar}$, concentrazione di surrogato in alimentazione del 93%, ricircolo di H_2 7%, tempo di contatto $\tau = 2\text{s}$. È possibile a questo punto investigare sulle effettive prestazioni della fase attiva, per apportare eventualmente le opportune modifiche in modo da arrivare ad una formulazione ottimale. Il catalizzatore impiegato per lo studio preliminare fino ad ora condotto, ha una formulazione classica per questo tipo di reazione (1%Sn - 1%Pt / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); la composizione della fase attiva e il ruolo dello Sn, potrebbero infatti giocare un ruolo chiave non solo per l'attività, ma soprattutto sul tempo di vita del catalizzatore. A questo scopo sono stati testati altri due catalizzatori, aventi lo stesso supporto di Cat-1, ma con differenti fasi attive: Cat-2 (1% Pt, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e Cat-3 (1% Pt, 3% Sn – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Nel grafico 4.21 si vedono gli andamenti della produttività in idrogeno per i tre catalizzatori studiati.

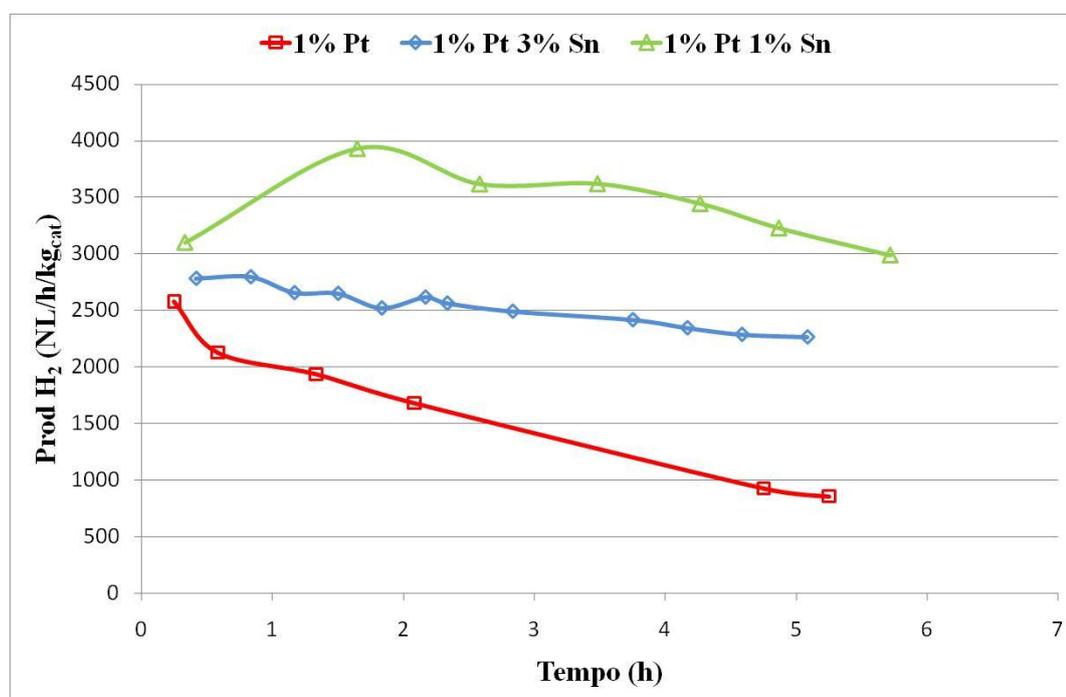


Fig. 4.21 – Effetto del contenuto di Sn sulla produttività in H_2 di catalizzatori di Pt su γ -Allumina

Il catalizzatore contenente solo Pt (Cat-3) presenta una discreta produttività iniziale ma il fenomeno di disattivazione è molto rapido. Dal confronto della diminuzione dell'attività nel tempo sui tre diversi catalizzatori si nota che quello più stabile (la stabilità è valutata calcolando la differenza di produttività in NL/h/kg_{cat} tra il valore massimo e il valore minimo ottenuti in un determinato tempo di reazione; maggiore è la differenza, minore è la stabilità del catalizzatore) risulta essere quello con il maggior contenuto in Sn (Cat-3), sebbene quello con la maggiore produttività sia Cat-1. Dalla caratterizzazione dei catalizzatori scaricati mediante XRD si osserva la presenza di una lega Sn-Pt (vedi capitolo 4.1). Come riportato da Liescke et al [6], la formazione della lega Sn-Pt su γ -Al₂O₃ dipende esclusivamente dalla concentrazione dello Sn e non da quella del Pt, e quindi è più favorita sul catalizzatore Cat-3 (3% Sn). La sua presenza potrebbe avere l'effetto di fornire maggiore stabilità al catalizzatore, o perché limita la sinterizzazione del Pt o perché ha un effetto di modulazione della reattività. Il Cat-1 ha rapporto di concentrazione Pt/Sn (1:1) che sembra essere il miglior compromesso ottenibile: infatti per minori concentrazioni di Sn, calerebbe la stabilità del catalizzatore che avrebbe quindi un tempo di vita più basso, mentre dall'altro lato, con maggiori concentrazioni di Sn, si otterrebbe una maggiore stabilità, ma apparentemente non sufficiente a giustificare le perdite in termini di produttività di idrogeno. Dall'osservazione del grafico delle conversioni dei singoli reagenti (fig. 4.22) si nota come quelle dei composti ciclici rispecchiano l'andamento della produzione di idrogeno: conversioni più alte per il catalizzatore più produttivo. La conversione del dodecano invece risulta in proporzione più bassa per il catalizzatore Cat-3 (3%Sn) che è il più stabile. Questo conferma quanto ipotizzato in precedenza e cioè che la maggior parte dell'idrogeno prodotto derivi dai composti ciclici mentre le reazioni del dodecano siano responsabili della disattivazione del catalizzatore (cracking, coking).

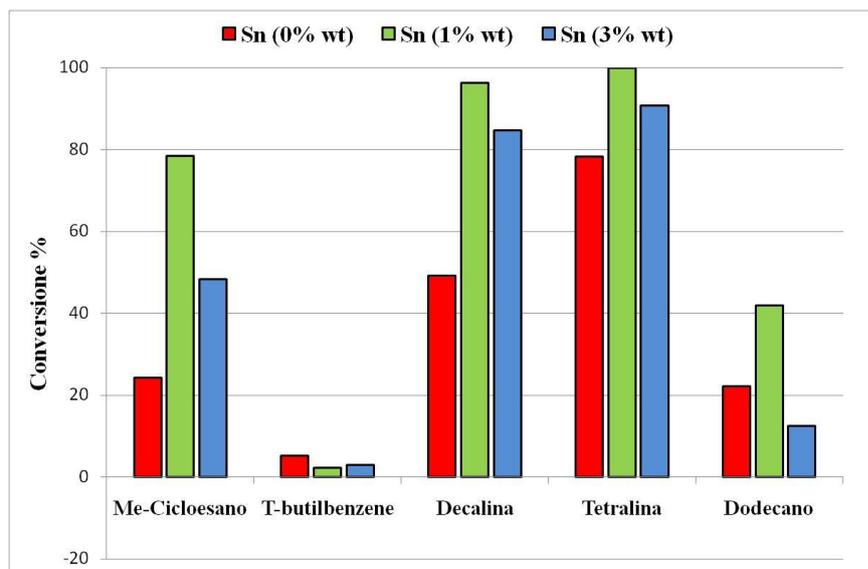


Fig. 4.22 – Conversioni per i componenti della miscela modello ad effetto delle diverse concentrazioni di Sn

Il grafico 4.23, qui sotto riportato, mostra la produttività di H₂ nei tre catalizzatori suddivisa per quantità prodotta da ogni singolo reagente:

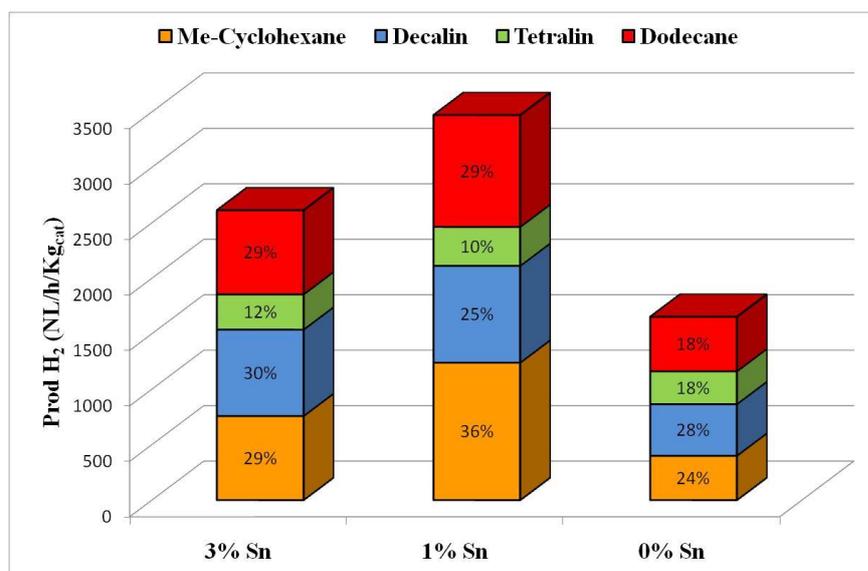


Fig. 4.23 – Produzione di idrogeno per singolo reagente per le diverse concentrazioni di Sn

Si osserva come al variare della concentrazione dello Sn cambi la produttività massima del catalizzatore ma le percentuali di idrogeno prodotto da ciascun reagente rimangono circa le stesse. Questo ad ulteriore conferma del fatto che nel caso di conversioni elevate di dodecano, la maggior parte di esso vada a prodotti di cracking e non di deidrogenazione o deidrocicizzazione.

4.6 STUDIO DELLA DISATTIVAZIONE

Il catalizzatore Cat-1 è risultato essere quello con la migliore composizione della fase attiva: risulta essere il miglior compromesso tra stabilità e produttività di H₂. Le prove di disattivazione sono state quindi condotte nelle migliori condizioni operative su questo catalizzatore, allo scopo di verificare il suo effettivo tempo di vita e quindi le possibilità di utilizzo “on-board” per applicazioni aeree. Le prove sono state infatti eseguite simulando l'utilizzo finale: ogni reazione è della durata di circa 5h (durata di un volo standard) al termine la reazione è stata fermata e fatta ripartire il giorno successivo come dovrebbe avvenire a bordo dell'aereo. La vita del catalizzatore è stata considerata al termine quando la produttività di idrogeno scende al di sotto di 1000 (NL/(h*Kg_{cat})), che è il target richiesto per alimentare il sistema di fuel cells in maniera da produrre elettricità sufficiente all'aereomobile preso in considerazione. È stata valutata la purezza dell'idrogeno in uscita dall'impianto; ne risulta che l'H₂ prodotto è contaminato da tracce di idrocarburi, soprattutto a basso peso molecolare, in quantità non superiori al 3%. In effetti la separazione dell'idrogeno dal surrogato dopo reazione viene effettuata a -10°C, queste condizioni permettono di abbattere la maggior parte dei vapori. Sono stati comunque eseguiti alcune prove termostatando a 30°C la zona di separazione H₂/surrogato ottenendo valori di purezza intorno al 96%; in quest'ultimo caso è stata riscontrata la presenza di tutti gli idrocarburi presenti nella miscela, naturalmente con concentrazione proporzionale alla loro tensione di vapore a quella temperatura. Tutte le prove sono state condotte nelle condizioni ottimizzate per il catalizzatore (450°C, 5 bar, alimentazione 93% surrogato e 7% H₂). In figura 4.24 si osserva l'andamento della produttività di H₂ per una prova lunga della durata di tre giorni, mentre il grafico 4.25 mostra l'andamento delle conversioni dei componenti della miscela nel corso dei tre diversi giorni di reazione. Come si può notare si ha un calo della produttività

piuttosto veloce nel corso dei tre giorni di reazione e anche le conversioni dei singoli reagenti si abbassano in maniera considerevole.

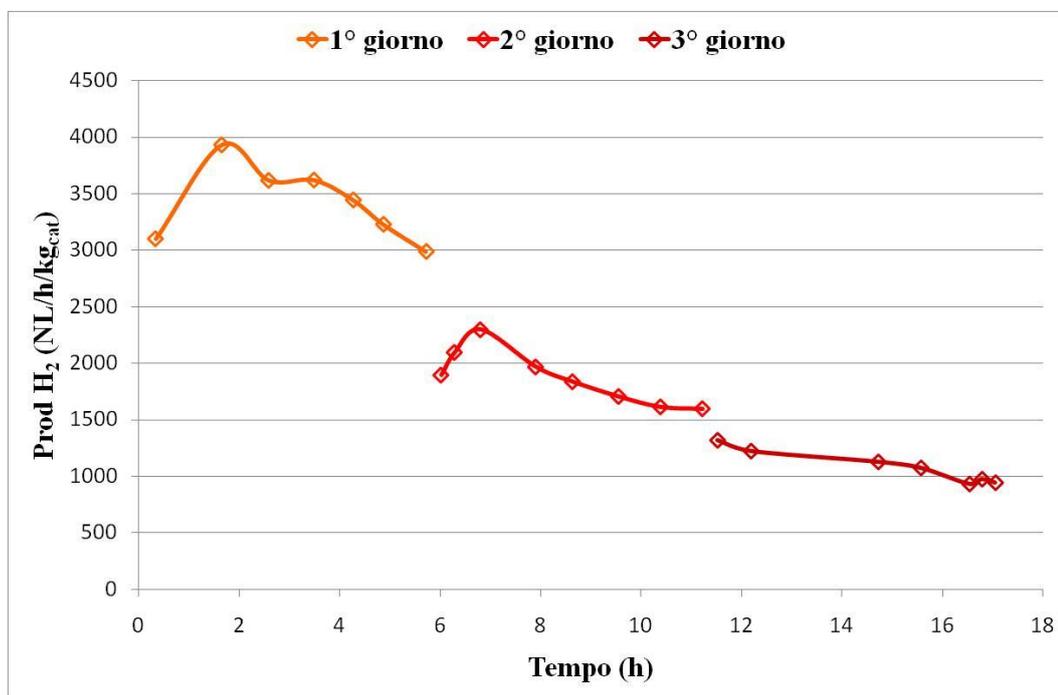


Fig. 4.24 – Produttività in H₂ relative alla disattivazione del catalizzatore Cat-1

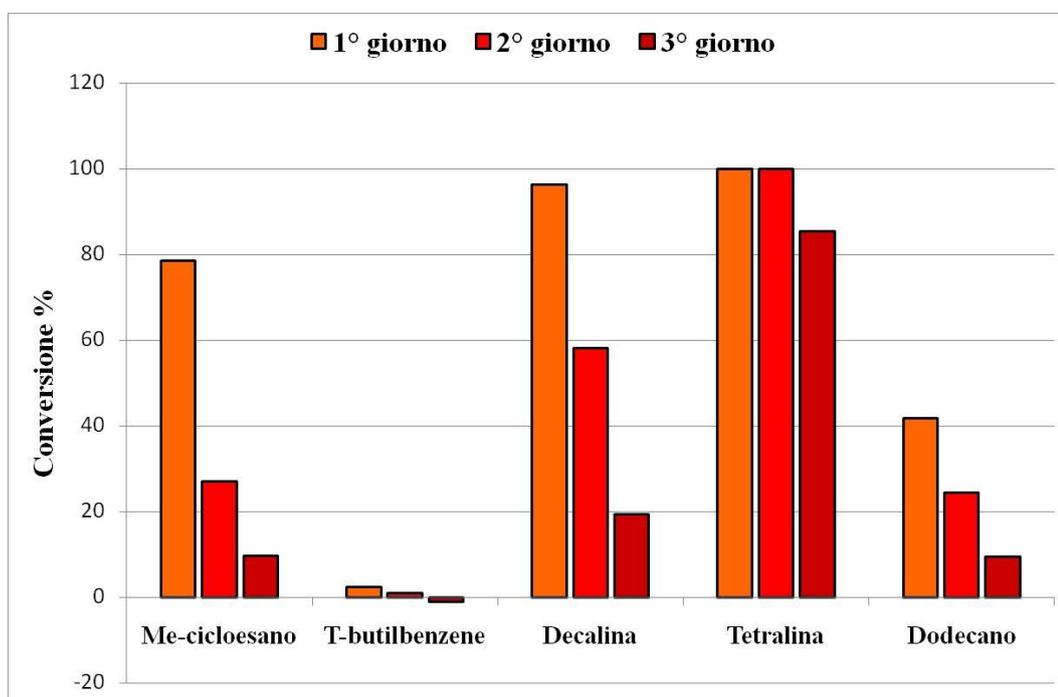


Fig. 4.25 – Conversioni per i componenti della miscela modello relative alla prova di disattivazione

I dati di caratterizzazione riportati nel capitolo precedente (cap. 4.1) indicano che la disattivazione del catalizzatore è dovuta principalmente a fenomeni di formazione di coke. Infatti i dati di porosità evidenziano una diminuzione del volume dei pori nel catalizzatore esausto. Dalle analisi Raman effettuate sul catalizzatore esausto si possono inoltre osservare le bande tipiche del coke [17] (fig. 4.26).

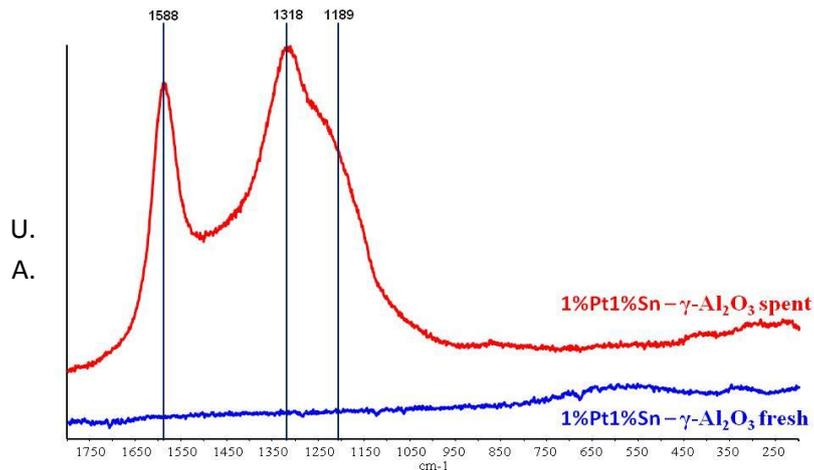


Fig. 4.26 – Spettro Raman del catalizzatore Cat-1 scaricato confrontato con il campione fresco

Poiché un tempo di vita di 20h circa non è sufficiente per l'applicazione pratica, una possibile via per l'utilizzo di questo catalizzatore è verificare la possibilità di rigenerarlo. Un catalizzatore facilmente rigenerabile, anche se ha tempo di disattivazione non molto lungo, può essere utilizzato in un sistema accoppiato di due reattori in parallelo, dei quali uno rimane in fase di rigenerazione mentre l'altro è in produzione. Per rigenerazione si intende l'eliminazione della causa della disattivazione riportando il catalizzatore nelle condizioni iniziali. Nello specifico la rigenerazione viene effettuata con un trattamento termico in presenza di aria atto a bruciare il coke depositato sulla superficie. Dalle analisi O₂-TPO effettuate sul catalizzatore Cat-1 disattivato risulta che per la rigenerazione è necessaria una temperatura di almeno 600°C. In figura 4.27 sono riportati i profili di ossidazione del campione scaricato fino a 500°C e fino a 600°C. Il picco negativo è indice di produzione di CO e CO₂ derivanti dalla combustione del coke depositato sul catalizzatore. In effetti si

osserva che a 500°C la combustione non è completa mentre a 600°C la curva ritorna al valore iniziale 0, indice dell'esaurimento del materiale combustibile sulla superficie. Il catalizzatore deve quindi essere rigenerato a 600°C, temperatura più elevata di quella di calcinazione. Al fine di valutare quanto questo trattamento termico possa modificare la fase attiva è stato eseguito un H₂-TPR (fig. 4.28) dopo il trattamento di O₂-TPO a 600°C. Dai dati ottenuti si osserva che le caratteristiche redox del catalizzatore rimangono praticamente inalterate.

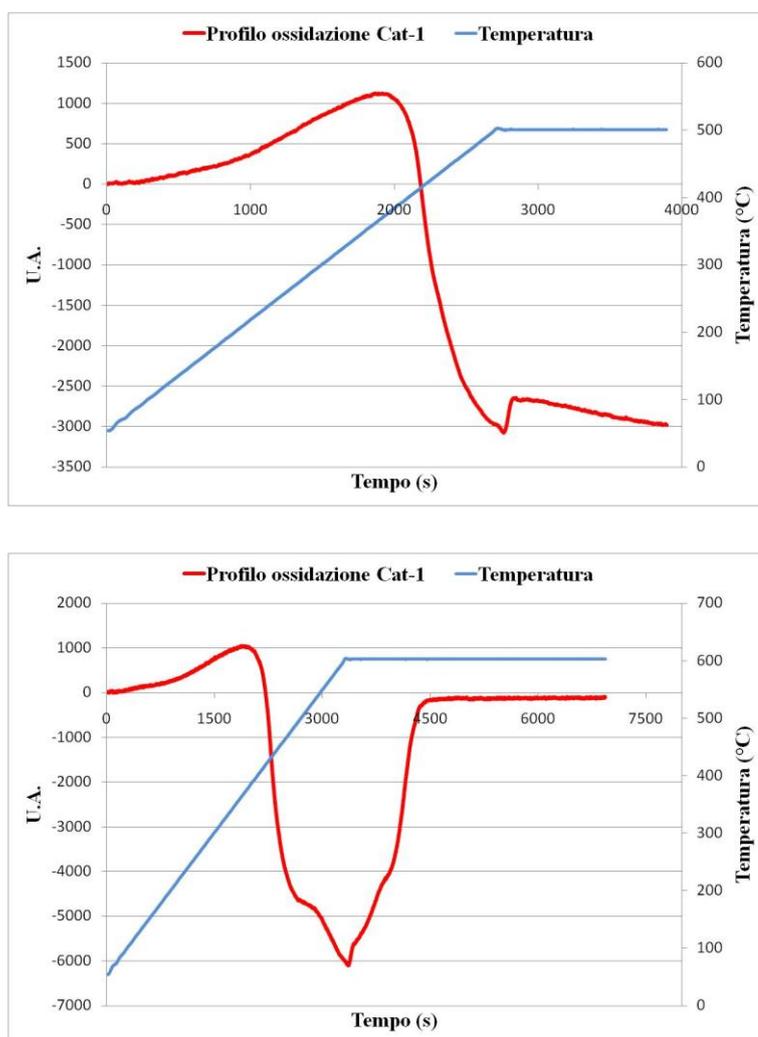


Fig. 4.27 – Ossidazioni in programmata di temperatura (TPO) fino a 500°C e 600°C per il Cat-1 esausto in seguito alla prova di disattivazione

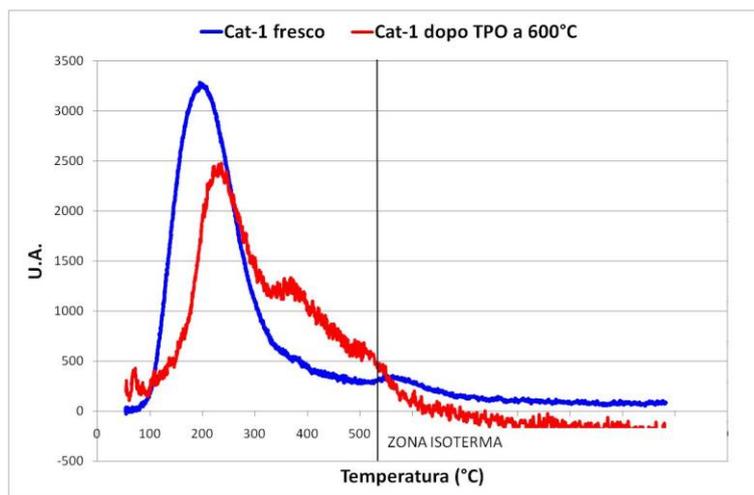


Fig. 4.28 – Riduzione in programmata di temperatura (TPR) per il Cat-1 in seguito al trattamento O₂-TPO fino a 600°C

Per queste prove quindi il catalizzatore è stato testato fino a disattivazione (1000 NL_{H₂}/(h*kg_{cat})) e successivamente rigenerato in aria secondo la rampa di temperatura riportata al capitolo 3.2. Dopo riattivazione in H₂ è stato fatto nuovamente reagire fino a disattivazione; questa procedura è stata ripetuta due volte. In figura 4.29 sono riportati i risultati ottenuti in termini di produttività di idrogeno. Si osserva che l'andamento della curva della prima rigenerazione è praticamente sovrapponibile a quella del fresco, mentre si perde leggermente in produttività massima dopo la seconda rigenerazione.

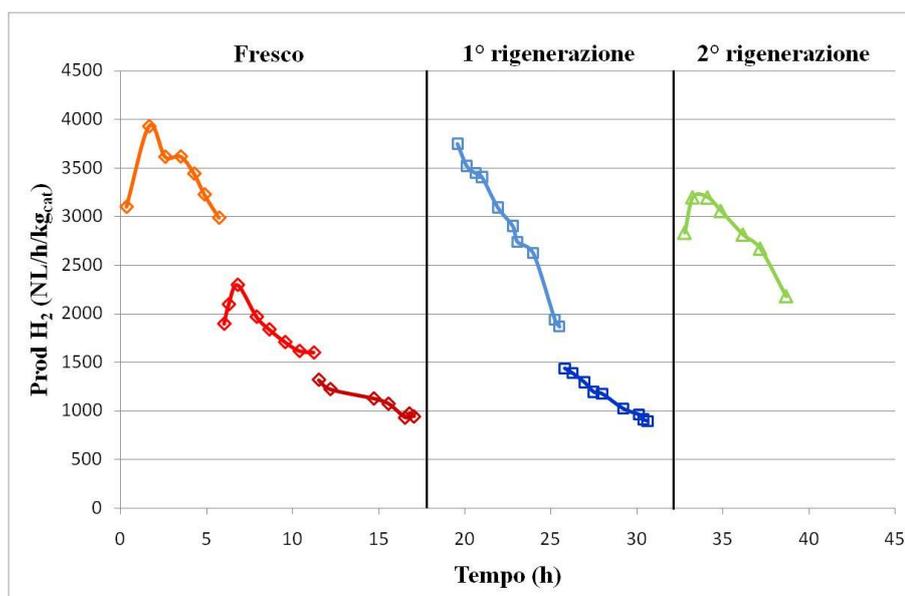


Fig. 4.2 - Produttività di H₂ relative alle prove di rigenerazione effettuate sul Cat-1

Anche osservando il grafico delle produttività di idrogeno per singolo reagente (fig. 4.30) si può notare come in seguito ad entrambe le rigenerazioni le percentuali di H₂ prodotto da ciascun reagente ritornino ad essere coincidenti a quelle del catalizzatore fresco, segno che i siti attivi non sono stati modificati e mantengono la stessa reattività.

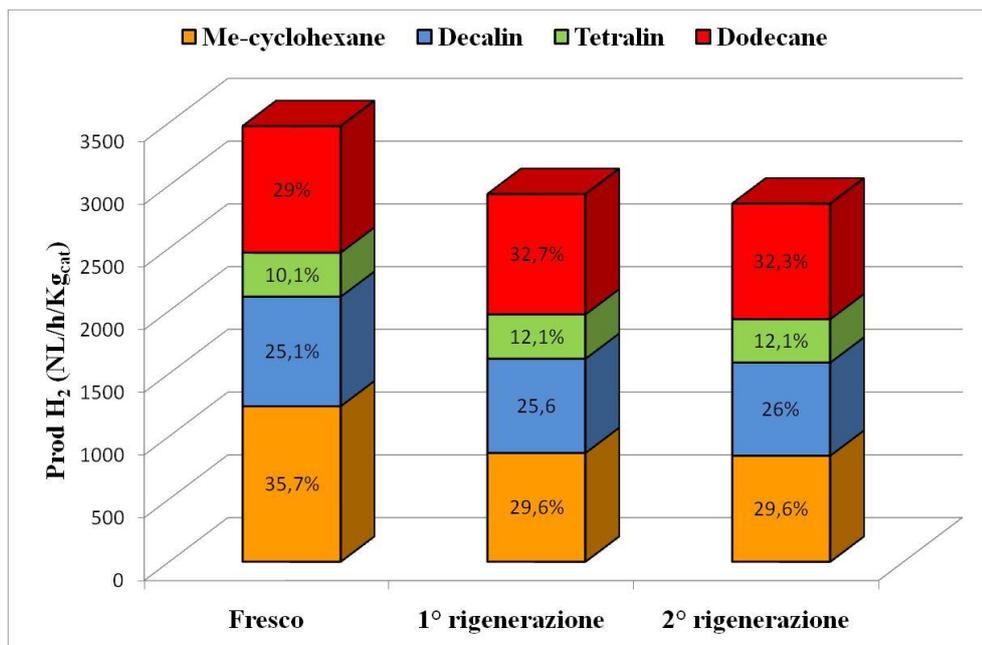


Fig. 4.30 – Produttività in H₂ per singolo reagente relativa alle prove di rigenerazione

4.7 DISATTIVAZIONE DA ZOLFO

Il catalizzatore Cat-1 presenta buone caratteristiche di stabilità ed è stato verificato che può essere rigenerato in maniera efficiente. Tuttavia le prestazioni fino ad ora ottenute non tengono conto di un fattore molto importante in vista del suo utilizzo pratico: l'effetto della disattivazione del catalizzatore dovuta alla presenza di zolfo nel kerosene. La disattivazione da zolfo è uno dei problemi più comuni riscontrati per questo tipo di catalizzatori nelle reazioni di deidrogenazione o reforming [18, 19]. Si considera che normalmente i carburanti per aereo utilizzati nell'unione europea, come il Jet A-1, contengano una notevole quantità di composti solforati (fino a 1000 ppm di S); per questo motivo si sono effettuate delle prove catalitiche sul Cat-1 aggiungendo una quantità di zolfo pari a 50 ppm in modo da indagare la tioreistenza del catalizzatore. Nel grafico 4.31 si osserva l'andamento della produttività di idrogeno nel tempo, per la prova di disattivazione con zolfo confrontata con una prova equivalente senza zolfo.

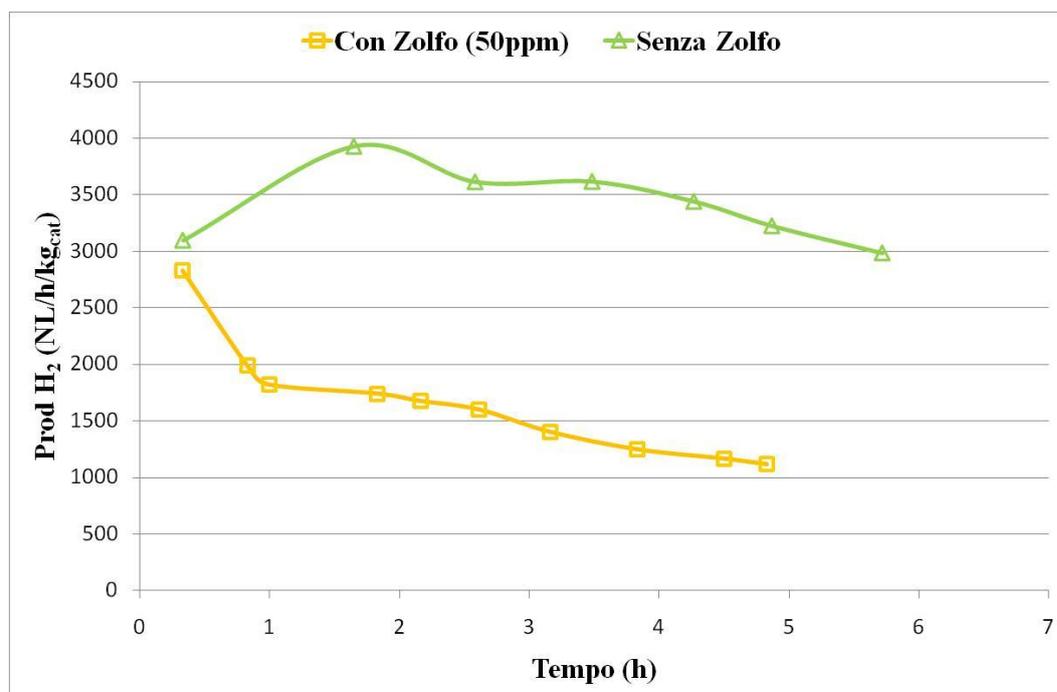


Fig. 4.31 – Produttività in H₂ relative alla prova di disattivazione con zolfo

Dalla prova effettuata sulla miscela modello solforata (50 ppm) si osserva una immediata e rapida disattivazione: il tempo di vita del catalizzatore passa da 20h nelle prove di disattivazione senza zolfo a 5h della prova con zolfo. Si può affermare che Cat-1 non è tiorestante; non è quindi possibile un impiego di tale catalizzatore alimentando il normale kerosene per aerei.

4.8 PROVE SU KEROSENE DESOLFORATO (LSK)

L'evoluzione delle normative ambientali ha già reso necessari trattamenti di desolforazione dei derivati nel petrolio per ridurre le emissioni in atmosfera di SO_x , questo rende disponibili oltre ai normali carburanti come il Jet A e il Jet A-1 anche alcuni tipi di kerosene desolforati. Sebbene il catalizzatore Cat-1 non possa essere utilizzato sul normale kerosene Jet A-1 a causa della sua scarsa tiorestenza, esso presenta, per la miscela modello, una buona attività catalitica e delle produttività di idrogeno molto promettenti in vista dell'obiettivo finale. Inoltre, essendo questo un catalizzatore di prima generazione, suscettibile di vari miglioramenti, è utile investigare le sue prestazioni anche su un vero kerosene, al fine di valutarne una ulteriore implementazione o un completo sconvolgimento dei suoi costituenti. Per questi motivi si è deciso di effettuare alcuni test catalitici utilizzando come alimentazione Jet A-1 desolforato (LSK – low sulphur kerosene - $S \leq 3$ ppm) in modo da studiare il comportamento del catalizzatore su un vero combustibile per aerei. In figura 4.32 si osservano le produttività di idrogeno per il Cat-1. Le prove sono state eseguite in giornate successive sulla stessa carica di catalizzatore spegnendo la reazione al termine del primo giorno di reazione. Le condizioni operative utilizzate sono quelle usuali: $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 5$ bar, alimentazione 93% kerosene e 7% H_2 .

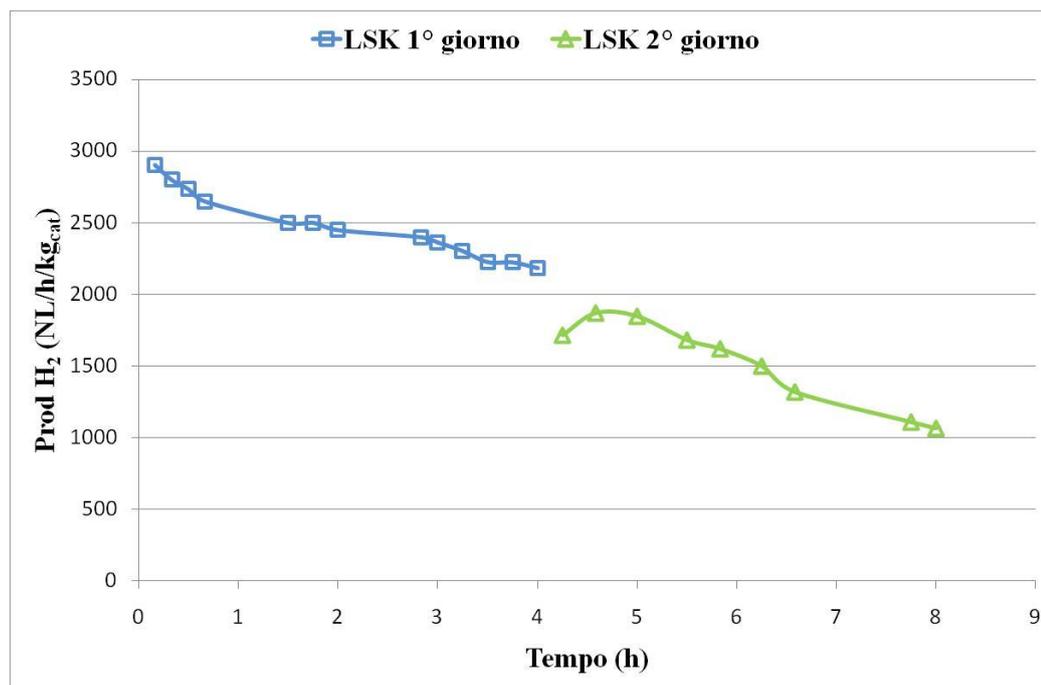


Fig. 4.32 - Produttività inH₂ per le prove effettuate alimentando un kerosene desolforato (S < 3 ppm)

Le prove effettuate sul Cat-1 alimentando SFK presentano un andamento molto simile a quello ottenuto con la miscela modello da noi utilizzata per quanto riguarda la disattivazione del catalizzatore. I valori di produttività risultano essere invece inferiori e si raggiunge il livello minimo richiesto (1000 NL/(h*kg_{cat})) al termine del secondo giorno di reazione dopo 10h circa di reazione totali (anziché le 20h raggiunte con la miscela modello). Il risultato è senza dubbio incoraggiante in quanto si dimostra la possibilità di deidrogenare keroseni commerciali, come il Jet A-1 desolforato, raggiungendo dei risultati ragguardevoli e di gran lunga superiori a quelli riportati in letteratura. Per questo motivo vale la pena di sviluppare ulteriormente questo tipo di catalizzatore, modificando opportunamente alcune caratteristiche che lo rendano in primo luogo meno soggetto alla disattivazione per formazione di coke, e in secondo luogo resistente a livelli importanti di zolfo.

4.9 BIBLIOGRAFIA

- [1] He S, Sun C, Bai Z, Dai X, Wang B. - Dehydrogenation of long chain paraffins over supported Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalysts: a study of the alumina support effect. – *Appl. Catal., A* (2009) 356 p.88
- [2] Badano JM, Quiroga M, Betti C, Vera C, Canavese S, Colma-Pascual F. – Resistance to Sulfur and Oxygenated Compounds of Supported Pd, Pt, Rh, Ru Catalysts – *Catal Letter* (2010) 137 p.35
- [3] Reyes P, Pecci G, Morales M, Fierro JLG. - The nature of the support and the metal precursor on the resistance to sulphur poisoning of Pt supported catalysts – *Appl. Catal., A* (1997) 163 p.145
- [4] Bocanegra SA, de Miguel SR, Borbath I, Margitflavi JL, Scleza OA. - Behavior of bimetallic PtSn/Al₂O₃ catalysts prepared by controlled surface reactions in the selective dehydrogenation of butane - *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2009) 301 p.52
- [5] Alvarez-Galvan MC, Navarro RM, Rosa F, Briceno Y, Ridao MA, Fierro JLG. - Hydrogen production for fuel cell by oxidative reforming of diesel surrogate: Influence of ceria and/or lanthana over the activity of Pt/Al₂O₃ catalysts - *Fuel* (2008) 87 p.2502
- [6] Lieske H., Völter J. - State of tin in Pt-Sn/Al₂O₃ reforming catalysts investigated by TPR and chemisorptions - *J. Catal.* (1984) 90 p.96
- [7] Carvalho LS, Pieck CL, Rangel MC, Fígoli NS, Grau JM, Reyes P, Parera JM. - Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl. - *Appl. Catal., A* (2004) 269 p.91
- [8] Ballarini AD, Zgolicz P, Vilella IMJ, de Miguel SR, Castro AA, Scleza OA. - n-butane dehydrogenation on Pt, PtSn and PtGe supported on γ -Al₂O₃ deposited on spheres of α -Al₂O₃ by washcoating. – *Appl. Catal., A* (2010) 381 p.83
- [9] Carvalho LS, Pieck CL, Rangel MC, Fígoli NS, Grau JM, Reyes P, Parera JM. - Trimetallic naphtha reforming catalysts. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl. - *Appl. Catal., A* (2004) 269 p.91
- [10] Lieske H, Lietz G, Spindler H Voelter J. - Reactions of platinum in oxygen- and hydrogentreated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts : I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum – *J. Catal.* (1983) 81 p.8
- [11] Huizinga T, van Grondelle J Prins R. - A temperature programmed reduction study of Pt on Al₂O₃ and TiO₂ – *Appl. Catal.* (1984) 10 p.199
- [12] Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage - Ulrich Eberle, Michael Felderhoff, and Ferdi Schüth - *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6621

-
- [13] S.Kapicka, N.I.Joger, G.S.Hekloff – Evidence for H₂ spillover effect in the deposition of coke on a nickel-fajausite catalyst during syngas conversion – *Appl. Catal., A* (1992) 84 p.47
- [14] E.Kikuchi, T.Matsuda – The effect of spillover hydrogen on coke formation catalyzed by HY zeolite and pillared montmorillonite – *Studies in surface science and catalysis* (1993) 77 p.53
- [15] Peter W.Atkins, De Paula Julio – *Chimica fisica* – Zanichelli quarta edizione
- [16] C.Perego, L. Forni – Italian chemical society – Kinetics and modeling of catalytic reaction from laboratory to industrial reactor (1998) p.32
- [17] F.Tuinstra, J.L.Koenig – Raman spectra of carbons at 2600-3300 cm⁻¹ region – *The J. Chem. Phys.* (1970) 53 p.1126
- [18] S.Albertazzi, G.Busca, E.Finocchio, R.Glöckler, A.Vaccari – New Pd/Pt on Mg/Al basic mixed oxides for the hydrogenation and hydrogenolysis of naphthalene – *J. Catal.* (2004) 223 p.372
- [19] G.Corro, C.Cano, J.L.G.Fierro – A study of Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts for methane oxidation resistant to deactivation by sulphur poisoning – *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2010) 315 p.35

5.CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stato eseguito uno studio su alcuni catalizzatori a base di platino, con l'obiettivo di identificare un possibile candidato per la produzione di idrogeno mediante deidrogenazione catalitica di kerosene. Come riportato nel capitolo 2.5, la letteratura in questo specifico ambito risulta essere, sebbene molto corposa, incompleta. In particolare, nella maggior parte dei lavori, la reazione di deidrogenazione viene utilizzata per la produzione di specifiche olefine e non per la produzione di H₂, come si è inteso fare in questo lavoro di tesi. Inoltre molto spesso il substrato coinvolto è costituito da uno specifico idrocarburo e non da una miscela complessa. Alla luce di quanto appena menzionato, lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di affrontare uno studio preliminare sulla reazione di deidrogenazione di miscele più o meno complesse di idrocarburi e kerosene avio, per sviluppare nuovi catalizzatori e i relativi processi destinati ad applicazioni aeronautiche. A questo scopo sono state dapprima investigate le condizioni operative su una miscela modello per poi passare allo studio del catalizzatore, quindi alle prove finali con kerosene.

La migliore temperatura di reazione è risultata essere 450°C, si è osservato che per valori più alti la produttività in idrogeno subisce un notevole calo. Questo fenomeno è dovuto all'aumento delle reazioni di cracking degli idrocarburi lineari, che portano alla formazione di coke e a una diminuzione della conversione degli idrocarburi ciclici presenti nella miscela modello. In queste condizioni si è dimostrato che è possibile alimentare surrogato puro, evitando la diluizione con azoto che risulterebbe problematica per l'applicazione finale. Si è osservato che, il passaggio da un'alimentazione al 10% di surrogato a una al 100%, e quindi l'aumento della LHSV (10% = 0,0754 h⁻¹, 100% = 0,00754 h⁻¹) a parità di tempo di contatto, porta ad un grosso incremento della produttività in idrogeno, dovuto a una maggiore concentrazione di molecole di reagente sui siti attivi del catalizzatore. Dall'analisi dei prodotti di reazione, si osserva che la reattività non risulta

modificata dal cambio di concentrazione; questo risultato è importante perché dimostra che i siti attivi non arrivano a saturazione. Alimentare una piccola quantità di idrogeno in ingresso ha portato ad un miglioramento nella stabilità del catalizzatore. La presenza di idrogeno nell'alimentazione, infatti, aiuta a mantenere pulita la superficie del catalizzatore contrastando la formazione di coke. Un parametro chiave di questa reazione è risultato essere la pressione. Le fuel cells (PEM) richiedono idrogeno con elevato grado di purezza e l'idrogeno prodotto via deidrogenazione non è quindi direttamente fruibile dalle fuel cells a causa del contenuto di impurezze idrocarburiche C_1-C_n (dove n dipende dalla composizione del surrogato). La corrente di H_2 in uscita dal reattore deve quindi essere purificata. Il miglior metodo di purificazione è la separazione tramite membrane selettive e richiede che la corrente in oggetto sia soggetta ad una certa pressione. A tale scopo è possibile lavorare in pressione in tutto l'impianto oppure eseguire la reazione a pressione atmosferica e pressurizzare la corrente in uscita. Per questa ragione sono stati effettuati dei test variando questo parametro, per valutare la possibilità di lavorare direttamente in pressione. I risultati ottenuti hanno dimostrato che inaspettatamente la pressione ottimale per la reazione è di 5 bar, sebbene la reazione di deidrogenazione sia termodinamicamente favorita a basse pressioni.

Questo risultato ha portato all'ipotesi che la reazione potesse essere soggetta a limitazioni diffusionali e ha quindi suggerito un ulteriore studio. I risultati di questi studi hanno confermato che esiste un fenomeno diffusionale che condiziona la reazione. In effetti si è dimostrato che c'è un problema di diffusione esterna presente alla pressione di 1 bar. È, del resto, impossibile uscire dal controllo diffusionale modificando la velocità spaziale del liquido a pressione atmosferica; l'unico modo di evitarlo è quello di lavorare in pressione. Si è osservato allo stesso tempo, che per pressioni superiori ai 5 bar, la produttività in idrogeno inizia a calare, seguendo un andamento termodinamicamente coerente.

Fissati i parametri ottimali (cioè 5 bar, 450°C, 93% di surrogato in

alimentazione con ricircolo di H₂ del 7%), si è effettuato uno studio sulla composizione della fase attiva, investigando catalizzatori noti per reazioni di idrogenazione e deidrogenazione (sistemi bimetallici Pt/Sn supportati su allumina), volto soprattutto a verificare l'attività di questi materiali in tali condizioni e a determinare quale fosse il ruolo dello stagno nella formulazione del catalizzatore. Mediante i test eseguiti sui diversi catalizzatori, si è concluso che il miglior compromesso tra stabilità e attività del catalizzatore è dato da un rapporto di concentrazione in peso di 1:1 tra Sn e Pt (prod. H₂ max 4000 NL/h/kg_{cat}). Si è osservato che il catalizzatore privo di Sn (Cat-2) ha un valore iniziale di produttività di idrogeno paragonabile agli altri, ma la sua disattivazione è la più veloce tra quelle osservate. Per valori di Sn più alti (Cat-3 Sn:Pt 3:1) invece, si osserva la migliore stabilità, ma la produzione di idrogeno è decisamente inferiore (prod. H₂ max 3000 NL/h/kg_{cat}) a quella ottenuta con un rapporto Sn/Pt di 1:1. Il miglior catalizzatore è quindi quello contenente 1%Pt, 1%Sn su γ -AL₂O₃. Su questo campione è stato perciò eseguito uno studio approfondito atto a verificare le effettive prestazioni in condizioni simili a quelle reali. Si è quindi valutata dapprima la velocità di disattivazione alimentando la miscela di surrogato. Dopo 20h il catalizzatore mostra un'attività al limite minimo di produttività (1000 NL/h/kg_{cat}) richiesto dal progetto per alimentare le fuel cells. Il catalizzatore è però risultato essere facilmente rigenerabile ritornando, anche dopo più cicli, ai livelli di produttività ottenuti con un campione fresco. Il suo utilizzo per l'applicazione finale sarebbe dunque possibile sfruttando un sistema di due reattori in parallelo dei quali uno in rigenerazione e l'altro in produzione.

La scarsa tioreistenza riscontrata alimentando la miscela surrogato contenente 50 ppm di zolfo, ha portato alla decisione di indagare le prestazioni del catalizzatore con un kerosene contenente solo tracce di zolfo (LSK S \leq 3ppm). Sono stati quindi effettuati dei test su un kerosene desolfurato. I risultati ottenuti alimentando LSK mostrano un andamento simile a quelli ottenuta alimentando la miscela modello, anche se la produttività in H₂ è più bassa (prod. H₂ max 3000 NL/h/kg_{cat}). La disattivazione si raggiunge quindi

più velocemente in un tempo di 10h contro le 20h della prova con miscela modello. La complessità del kerosene reale rispetto al surrogato porta senza dubbio ad una grande varietà di reazioni. Molte molecole prodotte possono interagire tra loro portando ad una più veloce deposizione di coke. L'effetto della più rapida disattivazione è però da attribuirsi non solo alla più rapida deposizione di carbone sulla superficie del catalizzatore, ma soprattutto allo zolfo presente nel kerosene che, sebbene presente in quantità minime, rimane un potente veleno per la fase attiva. Il risultato ottenuto è comunque molto incoraggiante in quanto dimostra la possibilità di deidrogenare keroseni commerciali ottenendo una buona produzione di idrogeno. Il catalizzatore sviluppato ha ampiamente superato l'obiettivo minimo richiesto per l'utilizzo nell'impianto di deidrogenazione a bordo dell'aeromobile di 1000 NL/h/kg_{cat}: questa è la quantità di idrogeno necessaria a produrre tutta l'energia elettrica dell'aereo, tramite un sistema di fuel cells di tipo PEM (efficienza stimata 50%).

Il catalizzatore Cat-1 (1%Pt, 1%Sn su γ -AL₂O₃) può quindi essere considerato un catalizzatore di prima generazione che si è dimostrato essere un ottimo candidato per l'applicazione reale. Ciò nonostante le sue prestazioni complessive non sono ancora del tutto soddisfacenti. I due punti che necessitano un miglioramento sono da un lato la tioreistenza e dall'altro il tempo di vita del catalizzatore. Per quanto riguarda il primo punto è necessario implementare o cambiare la fase attiva. Invece la disattivazione da deposizione di carbone è soprattutto causata dall'acidità del supporto. Come è noto, e come è stato ulteriormente verificato in questo caso, l'allumina è attiva non solo nella deidrogenazione ma soprattutto nella crackizzazione e isomerizzazione; reazioni, queste, che portano inevitabilmente alla formazione di coke. Quindi per il futuro si prevede di realizzare un catalizzatore di seconda formulazione che sia resistente alla disattivazione da coke per poi giungere alla formulazione definitiva (terza formulazione) di un catalizzatore con un tempo di vita ragionevolmente lungo e tioreistente. Alcune prove volte al miglioramento del tempo di vita sono state già effettuate modificando

l'acidità del supporto tramite un drogaggio con potassio. Osservando i risultati in termini di produttività in idrogeno e confrontandoli con quelli del Cat-1 (fig. 5.1) si nota che la modulazione dell'acidità del supporto porta ad una leggera diminuzione del massimo di produttività, ma ad un netto miglioramento della stabilità.

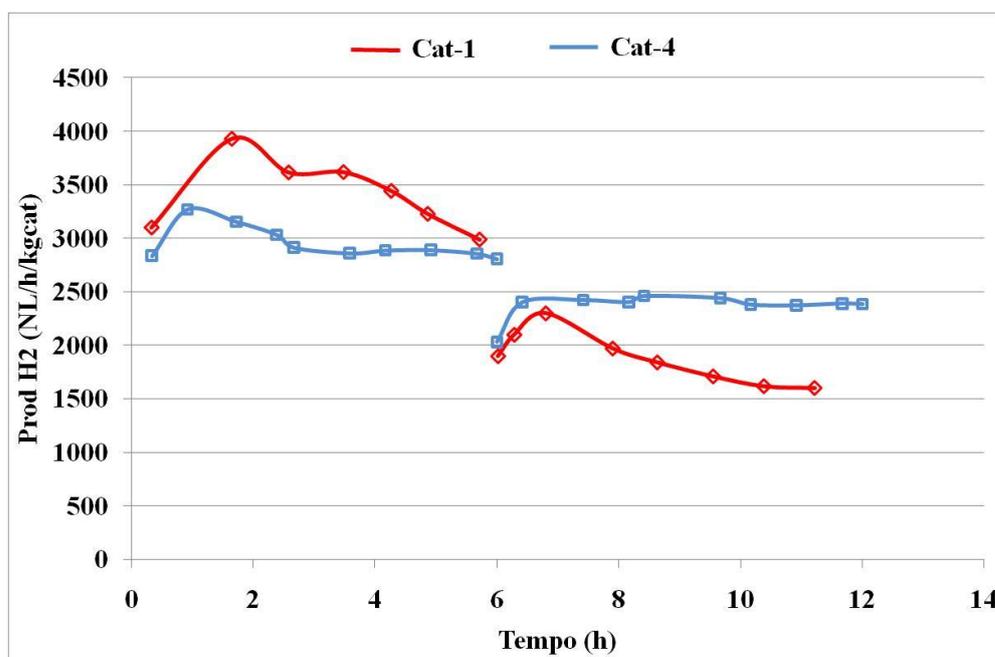


Fig.5.1 – Produttività in H₂ per le prove effettuate su due giorni successivi per i catalizzatori Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-4 (1%Pt, 3%Sn)

Osservando il grafico 5.2 delle conversioni per singolo reagente si osserva chiaramente come l'unica a variare sia quella del dodecano, che per il catalizzatore contenente K è decisamente più bassa.

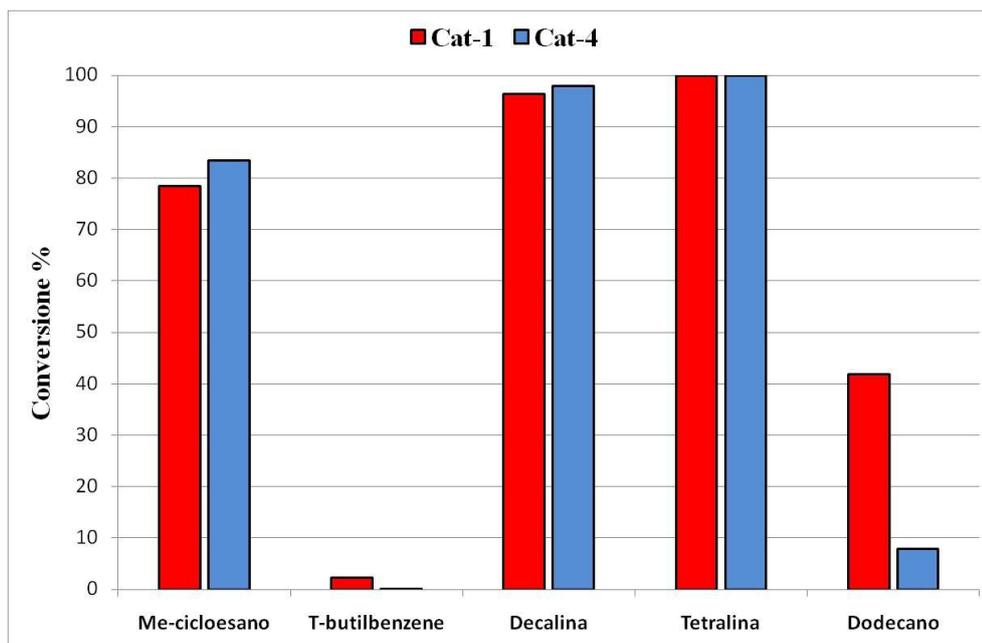


Fig.5.2 – Conversioni per i singoli componenti della miscela modello per i catalizzatori Cat-1 e Cat-4

Confrontando il dato di conversione con quello di produzione di idrogeno per singolo reagente (fig. 5.3) emerge che, sebbene la conversione del dodecano sia molto minore nella prova con il catalizzatore Cat-4, la percentuale di idrogeno prodotta dal dodecano non subisce variazioni consistenti. Questo significa che l'effetto del potassio è quello di inibire le reazioni di cracking del dodecano aumentando in questo modo la sua selettività a H_2 .

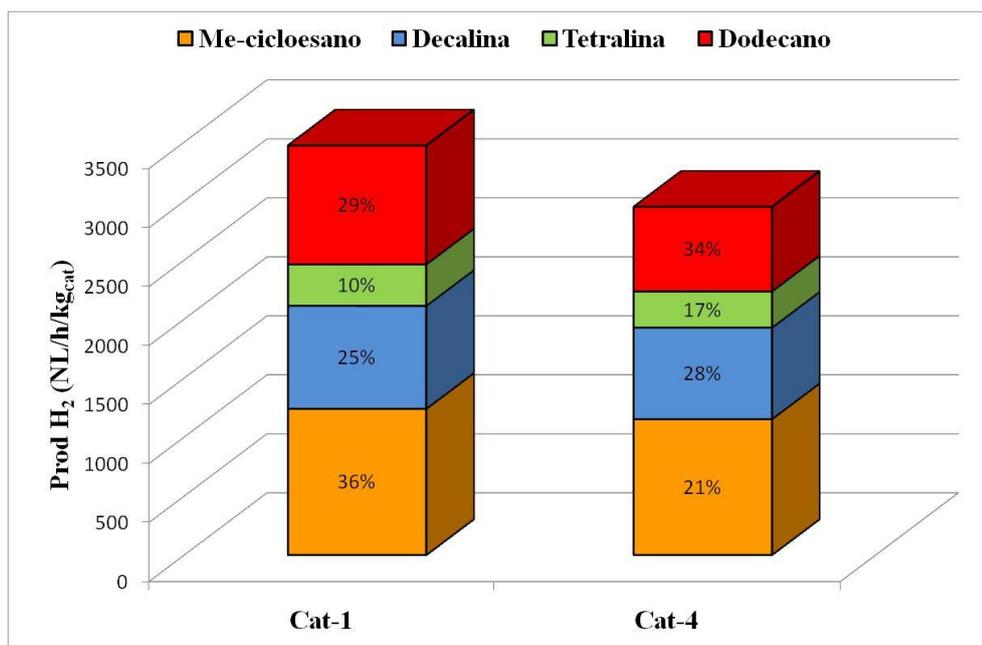


Fig.5.3 – Produzione media per reagente per i catalizzatori Cat-1 e Cat-4

Ulteriore conferma si ha confrontando i prodotti di reazione (in fig. 5.4 si riportano i cromatogrammi relativi ai prodotti ottenuti a fine reazione per i due casi).

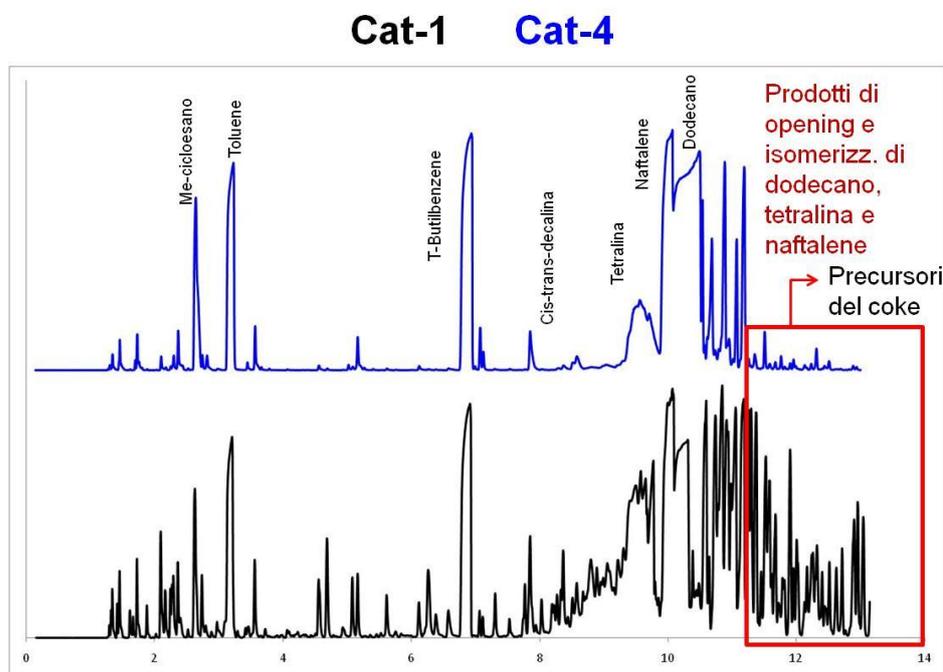


Fig. 5.4 – Cromatogrammi dei prodotti delle reazioni effettuate con Cat-1 (1%Pt, 1%Sn) e Cat-4 (1%Pt, 3%Sn)

Infatti si è osservato che oltre alla diminuzione dei picchi corrispondenti ai precursori del coke che cadono ad alti tempi di ritenzione, diminuiscono notevolmente anche i prodotti di cracking di tipo paraffinici a basso peso molecolare che per la loro formazione portano ad un consumo di H_2 .

Questo studio ha permesso di fare luce su un argomento di largo interesse. Si è compreso quali siano i punti da considerare per questa reazione e si sono ottimizzati. Si è arrivati a comprendere le vie di reazione delle varie classi di composti contenuti nei combustibili e si è iniziato un lavoro di modulazione della reattività dei materiali catalitici per arrivare alla formulazione di un catalizzatore di interesse industriale. Questo esempio dimostra come il Cat-1 sia ancora suscettibile di ampi margini di miglioramento e fornisca un ottimo punto di partenza per lo sviluppo di questo

tipo di processo di produzione di idrogeno. La sua ottima capacità di deidrogenare miscele di idrocarburi complesse, come il kerosene, lo rende un buon candidato per l'applicazione in sistemi di produzione di idrogeno. In questo lavoro di tesi è stato quindi raggiunto l'obiettivo di porre le basi per la realizzazione di un processo catalitico per la produzione di idrogeno "on-board" a partire da combustibili fossili. Tale processo non è però vincolato all'applicazione aeronautica, ma grazie alla sua flessibilità può essere applicato al trasporto su ruota o marino, o allo stoccaggio di idrogeno per altre applicazioni.