

Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

**VALORIZZAZIONE DI ALCANI LEGGERI MEDIANTE
PROCESSI OSSIDATIVI**

TESI DI DOTTORATO
XIX Ciclo

Presentata da:

ANTONIO CERICOLA

Coordinatore:

Chiarissimo Prof. **LUIGI ANGIOLINI**

Relatore:

Prof. **FABRIZIO CAVANI**

CHIM O4

Esame Finale - 2007

PARTE I : DEIDROGENAZIONE OSSIDATIVA	1
Capitolo 1: Introduzione	3
Capitolo 2	9
2.1 Il Propilene: Proprietà, utilizzi e mercato	9
2.2 Tecnologie per la produzione di propilene	13
2.3 Catalizzatori di deidrogenazione ossidativi: Struttura e proprietà	27
2.4 I Supporti	36
Capitolo 3: Parte sperimentale	41
3.1 Preparazione dei campioni supportati	41
3.2 Tecniche di Caratterizzazione	41
3.3 Impianto per la conduzione delle prove catalitiche e sistema di analisi	43
3.4 Conduzione delle prove catalitiche	45
Capitolo 4: Caratterizzazione	47
4.1 Catalizzatori a diverso contenuto di V ₂ O ₅ supportati su γ - Al ₂ O ₃	47
4.2 Caratterizzazione Chimico – Fisica	48
4.3 Catalizzatori a diverso contenuto di V ₂ O ₅ supportati su SiO ₂	61
4.3.1 Caratterizzazione Chimico – Fisica	62
Capitolo 5: Risultati e Discussioni	73
5.1 La reattività dei catalizzatori a base di ossido di vanadio supportato su γ - Al ₂ O ₃ in condizioni di co-alimentazione	73
5.2 La reattività dei catalizzatori a base di ossido di vanadio supportato su γ - Al ₂ O ₃ in condizioni Redox	81
5.3 Conclusioni sulla reattività: Il confronto tra condizioni di co-alimentazione e condizioni redox	85
5.4 Conclusioni	90
5.5 La reattività di V ₂ O ₅ in condizioni di co-alimentazione: la determinazione dello schema di reazione	91
5.6 Il confronto di reattività tra V ₂ O ₅ e catalizzatori a base di ossido di vanadio supportato su silice	97
5.7 Conclusioni	108
Capitolo 6: Riferimenti Bibliografici	109
PARTE II: IDROGENO	113
Capitolo 1: Introduzione	115
1.1 Politica energetica: Panorama energetico mondiale	115
Capitolo 2: Utilizzi dell'idrogeno in raffineria e in industria	123
2.1 Produzione di idrogeno	126
Capitolo 3: Parte sperimentale	135
3.1 Preparazione dei catalizzatori	135
3.2 Tecniche di caratterizzazione	138
3.3 Prove catalitiche	140
3.4 Sicurezza	146
Capitolo 4: Risultati e Discussioni	149

Parte I: Produzione di idrogeno da metano con catalizzatori a base di vanadio	149
Conclusioni	178
Parte II: studio approfondito della reattività degli ossidi di vanadio sul substrato propano	179
Conclusioni	197
Capitolo 5: Conclusioni	199
Capitolo 6: Riferimenti Bibliografici	201

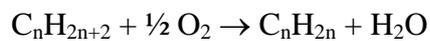
PARTE I :
DEIDROGENAZIONE OSSIDATIVA
(ODH)

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1) DEIDROGENAZIONE OSSIDATIVA

La sintesi di olefine, importanti “building-blocks” per l’industria chimica, viene attualmente realizzata mediante le tecnologie di steam-cracking (per la produzione di etilene da etano o da nafta leggere), crack catalitico (dove le olefine sono sottoprodotti del prodotto principale, utilizzato per la formulazione di benzine), e deidrogenazione catalitica (per la produzione di propilene e isobutene). Si tratta di processi consolidati, che tuttavia sono caratterizzati da elevatissimi costi operativi, derivanti soprattutto dai consumi energetici necessari per fornire calore alle reazioni fortemente endotermiche. Inoltre, sono processi per i quali vale il concetto di economia di scala; la produzione è cioè economicamente conveniente solo se realizzata in grandi impianti, per i quali sono quindi necessari forti costi di investimento.

Una reazione alternativa ai processi endotermici è costituita dalla deidrogenazione ossidativa di alcani leggeri, reazione su cui numerose industrie chimiche stanno realizzando considerevoli investimenti di ricerca [1,2].



Un processo esotermico e praticamente irreversibile, quale la deidrogenazione ossidativa, permetterebbe di abbassare i costi di produzione in virtù dei seguenti vantaggi (alcuni potenziali, altri direttamente conseguibili):

La possibilità di arrivare a conversione totale del reagente limitante, e quindi di evitare i costi associati al riciclo dell’alcano non convertito (nella deidrogenazione, non si superano conversioni del 50-60%, a causa del limite termodinamico proprio di questa reazione).

La possibilità di conseguire dei tempi di vita per il catalizzatore superiori, in virtù di una diminuzione nella formazione di coke (prodotti tipicamente formati alle alte temperature dei processi endotermici). Infatti, la presenza di ossigeno può limitare la formazione di coke.

Un abbattimento dei costi associati alla produzione di calore (di solito i reattori di deidrogenazione o cracking sono associati a fornaci di combustione, con fiamme che riscaldano il reattore per irraggiamento). La

deidrogenazione ossidativa potrebbe lavorare a temperature comprese tra 400 e 550°C, e soprattutto potrebbe lavorare in condizioni sostanzialmente autotermiche (il calore prodotto dalla reazione esotermica è cioè sufficiente a mantenere la corrente gassosa alla temperatura di reazione).

L'abbassamento dei costi produttivi potrebbe anche avere come conseguenza la possibilità di costruire reattori dedicati, più piccoli e realizzati in materiali meno costosi, in quanto non dovrebbero operare alle temperature tipiche dei processi endotermici. I reattori potrebbero inoltre venire integrati con ulteriori processi di trasformazione dell'olefina a valle dell'impianto di produzione. D'altra parte, lo svantaggio della deidrogenazione ossidativa, rispetto alla deidrogenazione, è costituito dalla co-produzione di acqua, prodotto non pregiato come è invece l'idrogeno (estremamente utile in raffineria); questo svantaggio viene solo in parte compensato dalla generazione di vapore ad alta pressione.

Nonostante i considerevoli vantaggi potenzialmente conseguibili con la deidrogenazione ossidativa, e nonostante l'intensa attività di ricerca testimoniata dal grande numero di lavori scientifici e di brevetti di applicazione pubblicati negli ultimi anni [1], non è stato ancora sviluppato alcun processo industriale che sfrutti questa reazione. Il motivo di ciò è che per tutti i sistemi catalitici descritti in letteratura, all'aumentare della conversione del propano la selettività a propilene diminuisce considerevolmente. La diminuzione di selettività è dovuta alle reazioni consecutive sul propilene; l'alchene è molecola più reattiva del propano, e quindi è maggiormente suscettibile di attacco ossidativo di quanto non sia l'alcano. Nelle condizioni in cui il propano viene ossidato a propilene, l'olefina viene rapidamente ossidata a CO e CO₂. Per ottenere elevate selettività a propilene è necessario quindi operare a basse conversioni di propano, con conseguimento di basse rese per passaggio, e con necessità di costose operazioni di separazione e riciclo del reagente non convertito.

E' convinzione comune di diversi ricercatori che un miglioramento delle prestazioni nella deidrogenazione ossidativa possa essere conseguito intervenendo sulla tecnologia del processo, piuttosto che sulle caratteristiche del catalizzatore [3]. Un esempio particolarmente interessante, che ha trovato applicazione recentemente per alcuni processi di ossidazione parziale, è costituita dalla tecnologia cosiddetta "redox" (o redox-decoupling).

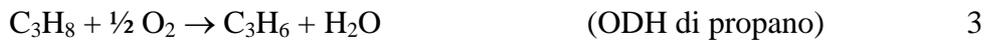
Inoltre, la letteratura scientifica attribuisce la facilità con cui il propilene viene trasformato ad ossidi di carbonio a due fenomeni (talvolta concomitanti, per alcuni catalizzatori), che vengono illustrati insieme alle caratteristiche della tecnologia redox nel paragrafo successivo.

La tecnologia di redox-decoupling (utilizzo del catione metallico come ossidante)

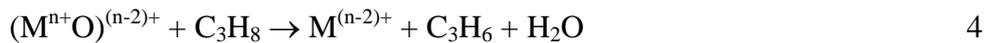
La tecnologia redox è stata sviluppata partendo dalla ipotesi che il processo ossidoriduttivo costituito dalle due semireazioni (facendo riferimento alla deidrogenazione ossidativa di propano):



per la reazione totale:



Questo viene definito “Meccanismo Redox”, di Mars e van Krevelen [3]; esso viene in realtà mediato dal catalizzatore (il cui centro attivo è indicato con $(\text{M}^{n+}\text{O})^{(n-2)+}$ nello schema sottostante):



(convenzionalmente indicato come stadio di riduzione, anche se si tratta ovviamente di una reazione di ossidoriduzione)



(convenzionalmente indicato come stadio di ri-ossidazione).

Le reazioni 4 e 5 costituiscono i due stadi del ciclo catalitico. La molecola di propano cede due elettroni allo ione M^{n+} (stadio 4); l'estrazione di 2 atomi di H porta alla formazione di propilene e di acqua (con coinvolgimento dello ione O^{2-} , ceduto dall'ossido metallico). Lo stadio 5 consiste nella ri-ossidazione del catalizzatore ridotto; i due elettroni vengono ceduti dallo ione $\text{M}^{(n-2)+}$ (o da due ioni $\text{M}^{(n-1)+}$) ad $\frac{1}{2}\text{O}_2$, per dare luogo alla formazione dello ione O^{2-} , con ripristino del catalizzatore nel suo stato di ossidazione originale, e incorporazione dello ione ossigeno nel reticolo del solido.

La riduzione progressiva di O_2 a 2O^{2-} (con trasferimento globale di 4 elettroni per molecola di ossigeno) porta alla formazione di specie intermedie quali O_2^- , O_2^{2-} , O^- . Queste specie sono considerate non selettive, in grado cioè di dare attacco elettrofilo non selettivo sulla molecola di propilene [4]. Quindi esse sono ritenute le specie responsabili della diminuzione di selettività a propilene ad alta conversione di propano; questo avviene a causa di due eventi concomitanti: (i) la presenza di O_2 in fase gas, e (ii) una cinetica di riduzione dell'ossigeno (reazione 5) relativamente

lenta, con tempi di vita delle specie intermedie (O_2^- , O_2^{2-} , O^-) sufficientemente lunghi da dare reazione con propilene.

Una seconda ragione per la scarsa selettività a propilene è riconducibile ad uno stato di ossidazione medio per l'ossido metallico relativamente elevato, quando in fase gas sono presenti sia propano che ossigeno. Lo stato di ossidazione medio dell'ossido metallico in ambiente di reazione è funzione delle cinetiche per le due reazioni 4 e 5, e della composizione della fase gas. Infatti, per reazioni di tipo elementare, irreversibili, è possibile impostare le due equazioni cinetiche:

$$\text{per la reazione 4: } -\frac{d[C_3H_8]}{dt} = k_4[C_3H_8][M^{n+}O]$$

$$\text{per la reazione 5: } \frac{d[M^{n+}O]}{dt} = k_5[O_2]^{0.5} [M^{(n-2)+}]$$

In condizioni stazionarie, le due velocità devono essere numericamente uguali, per cui:

$$\frac{[M^{n+}O]}{[M^{(n-2)+}]} = \frac{k_5[O_2]^{0.5}}{k_4[C_3H_8]}$$

dove il primo termine rappresenta il rapporto di concentrazione tra ioni ossidati e ioni ridotti (cioè, in definitiva, si tratta di una grandezza indicativa dello stato di ossidazione medio dell'ossido). Nel secondo termine compaiono il rapporto tra le due costanti cinetiche e il rapporto di composizione della fase gas, cioè il rapporto tra la concentrazione della specie ossidante e quella della specie riducente. Poiché il reattore di laboratorio da noi utilizzato è di tipo continuo, idealmente collegabile al reattore con flusso a pistone, è ovvio che il rapporto di concentrazione in fase gas cambia lungo il reattore, nella direzione di moto del flusso, e di conseguenza lo stato di ossidazione medio del catalizzatore varia, soprattutto quando uno dei due reagenti è largamente in eccesso rispetto all'altro (quest'ultimo costituisce quindi il reagente limitante).

In conseguenza di quanto detto, alcuni ossidi metallici si possono trovare in uno stato di ossidazione mediamente elevato (per esempio, molto vicino a V^{5+} nel caso dell'ossido di vanadio), soprattutto in presenza di elevate concentrazioni di ossigeno in fase gas [1,2]. Questo implica un elevato potere ossidante da parte del catalizzatore, e quindi una maggiore facilità di occorrenza delle reazioni di combustione. In altre parole, una volta che il propano è stato trasformato a propilene su un centro $(M^{n+}O)^{(n-2)+}$, l'alchene adsorbito trova nelle vicinanze altri centri ossidanti, e quindi viene

trasformato a composti a maggior stato di ossidazione, quali appunto ossidi di carbonio.

Per ovviare ai due problemi suddetti, e tentare di conseguire maggiori selettività a propilene, è stato recentemente proposto un processo, in cui gli stadi 4 e 5 vengono realizzati separatamente, per esempio alternando i due stadi nel medesimo reattore, oppure facendo circolare il catalizzatore da un reattore in cui viene realizzata la reazione 4, ad uno in cui viene realizzata la reazione 5 (reattore a letto circolante, CFBR) [5]. Nel primo reattore viene cioè realizzato il contatto tra l'idrocarburo e il catalizzatore ossidato (reazione 4), con ottenimento dei prodotti di ossidazione (propilene ed acqua), mentre nel secondo reattore il catalizzatore (ridotto in seguito all'interazione con l'idrocarburo nel primo reattore) viene ri-ossidato mediante contatto con aria (reazione 5). In questo modo, è teoricamente possibile conseguire un miglioramento di selettività nei prodotti di interesse, poiché il propilene non viene mai a contatto con l'ossigeno molecolare. Inoltre, il catalizzatore passa continuamente ed alternativamente da uno stato di ossidazione massimo ($M^{n+}O^{(n-2)+}$) ad uno minimo ($M^{(n-2)+}$) (e viceversa); tuttavia, è possibile fermare la ri-ossidazione prima del suo completamento, per potere quindi conseguire uno stato di ossidazione medio più funzionale per ottenere elevate selettività a propilene. Questo tipo di tecnologia processistica viene indicata coi termini: redox-decoupling, o chemical-loop, o semplicemente tecnologia ciclica, o di tipo redox.

Altri vantaggi di questa tecnologia sono: (a) la sicurezza intrinseca del processo (non si possono formare miscele infiammabili), (b) la possibilità di ottimizzare i due stadi indipendentemente, in termini di parametri operativi, e (c) la migliore gestione del calore di reazione, poiché la reazione globale viene suddivisa in due reazioni a minor esotermicità.

Riferimenti bibliografici

1. F. Cavani, F. Trifirò, *Catal. Today*, 24 (1995) 307
2. E.A. Mamedov, V. Cortes Corberan, *Appl. Catal., A*, 127 (1995) 1
3. E. Bordes, R.M. Contractor, *Topics Catal.*, 3 (1996) 365.
4. Bielanski, J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1991.
5. Carlotta Cortelli, *Tesi di Laurea in Chimica Industriale*, AA 2002/2003.

CAPITOLO 2

2.1) IL PROPILENE: PROPRIETA', UTILIZZI E MERCATO

Proprietà [1]

Il propilene ($\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$) in condizioni ambientali si presenta come gas incolore ed inodore di densità superiore a quella dell'aria ($1,915 \text{ gL}^{-1}$). Non è una sostanza tossica. Mostra un elevato grado di infiammabilità con una temperatura di ignizione pari a 455°C . Il propilene inoltre può formare miscele esplosive con l'aria entro i seguenti limiti: 2,0 vol% (35 g/m^3) - 11,1 vol% (200 g/m^3).

Storia, utilizzi, mercato

Il propilene è stato uno dei primi prodotti nel campo della petrolchimica ad essere utilizzato su scala industriale: il primo impiego negli Anni '40 è stato quello per la produzione di isopropanolo [1].

Oggi è la seconda commodities a livello mondiale e viene utilizzato nella produzione di molti e importanti intermedi della chimica primaria, fra cui il polipropilene, l'acrilonitrile, il cumene (in Europa), il propilene ossido.

Nel 2001 sono stati prodotti nel mondo 51,2 milioni di tonnellate di propilene. Poiché la sua richiesta è in continuo aumento si prevede una velocità annuale di crescita della produzione del 5%, che porterà nel 2010 alla produzione di 91 milioni di tonnellate. Studi di mercato prevedono inoltre un abbassamento del prezzo, che oggi si assesta intorno ai 350\$/ton.

La ripartizione per aree geografiche della produzione di propilene e il suo aumento negli anni sono rappresentati in tabella 2.1.

In particolare, in Europa nel 2001 la capacità produttiva era di circa 16 milioni di tonnellate annue e, come si può osservare in tabella 2.1, il 92% di questa è stato utilizzato, tanto che il propilene prodotto ha raggiunto i 14,3 milioni di tonnellate [2].

Tab 2.1 Andamento della produzione di propilene dal 1980 ad oggi in milioni di tonnellate [1]

Area Geografica	1980	1990	2001
USA	6,8	10	31[3]
America Latina	0,7	1,5	1,5 [4]
Europa	7,5	11,8	14,3 [2]
Giappone	2,6	4,2	5,3 [4]

Esistono tre gradi commerciali di propilene, che si differenziano per il contenuto di impurezze (normalmente propano) e trovano impiego in diverse applicazioni (uso termico o chimico) [1].

Il *refinery-grade* (che ha un contenuto minimo di propilene di 65% in peso) è ottenuto da processi di raffinaria e viene utilizzato soprattutto come combustibile, nel Gas Petrolio Liquido (GPL) o per aumentare il numero di ottani nelle benzine per auto; inoltre può essere usato in alcune sintesi, ad esempio per la produzione di cumene e isopropanolo.

Il *chemical grade* (deve contenere almeno il 92% di propilene) è usato nella produzione di molti derivati chimici, come l'acrilonitrile e gli oxoalcoli.

Il *polymer grade* (che non può avere più dello 0,5% di impurezze) viene utilizzato nella sintesi di polipropilene e propilene ossido.

Uso termico

Il potere calorifico del propilene è di 45813 kJ/mol, per cui il *refinery grade* propilene può essere usato come combustibile, nel caso in cui non sia possibile una sua valorizzazione come materia prima nella sintesi di altri derivati. Esso può essere aggiunto al GPL (non esistono limitazioni di legge che riguardano il suo contenuto in olefine) anche se gli idrocarburi insaturi hanno un potere calorifico minore e producono più fumo rispetto a quelli saturi.

Il *refinery grade* propilene viene anche usato per aumentare il numero di ottani nei combustibili per auto, attraverso una reazione di alchilazione con isobutene. Si sintetizzano così alcani a lunga catena ramificati a bassa pressione di vapore ed alto numero di ottano. Questa reazione è catalizzata da acido fluoridrico (con la produzione di una miscela a numero di ottani da 90 a 92) o da acido solforico (numero di ottani da 89 a 91).

Uso chimico

Il principale prodotto chimico del propilene è il polipropilene; inoltre vengono prodotti altri intermedi ad alto interesse industriale, come l'acrilonitrile, il propilene ossido, il cumene, oxo-alcoli, isopropanolo.

In tabella 2.2 si riporta la distribuzione dei prodotti ottenuti dal propilene in Europa e nel mondo per l'anno 2000 e le previsioni per il 2000/2004. Ciò conferma il trend positivo nella produzione di propilene.

Tab.2.2: Ripartizione dei prodotti del propilene nel mondo [5] e in Europa [2].

Prodotto	Mondo		Europa
	% sulla produzione totale	Aumento % previsto 2000/2004	% sulla produzione totale
Polipropilene	57	6,7	53,3
Acrilonitrile	11	4,3	8,6
Oxy Alcohol	8	6,2	8,2
Cumene	6	4,4	7
Ossido di propilene	7	4,3	10,4
Altri	11	-	12,5
TOT 2000	51,2 mil ton	5,6	14,3 mil ton

Polipropilene

Il polipropilene isotattico ha una grande importanza industriale; esso è sintetizzato da propilene ad elevata purezza su catalizzatori di tipo Ziegler-Natta, in fase liquida o gassosa, a seconda dei processi. Il polipropilene ha un'alta temperatura di fusione, una buona rigidità ed una buona resistenza all'abrasione chimica e fisica. Esso presenta però una scarsa resistenza alle radiazioni luminose ed alla temperatura; queste caratteristiche possono però essere migliorate attraverso l'aggiunta di opportuni stabilizzatori.

Acrilonitrile

L'acrilonitrile viene sintetizzato per ossidazione catalitica di *chemical grade* propilene in presenza di ammoniaca (ammonossidazione). Esistono numerosi processi industriali per la sua produzione; fra questi il più importante è quello licenziato da Sohio, in cui una miscela stechiometrica di ossigeno, propilene ed ammoniaca viene fatta reagire su un catalizzatore a base di ossidi misti di diversi metalli di transizione a 400-500°C. Il reattore è un letto fluidizzato. L'acrilonitrile viene poi utilizzato nella sintesi di diversi polimeri e copolimeri.

Ossido di propilene

Il *polymer grade* propilene può essere convertito nell'ossido di propilene per idroclorurazione e successiva epossidazione o attraverso una reazione con un idroperossido organico. L'ossido di propilene viene usato nella produzione di glicole polipropilenico, propanolammine, polieteri, che sono intermedi nella sintesi di schiume poliuretatiche rigide o flessibili.

Isopropanolo

L'isopropanolo è prodotto per idratazione di *chemical grade* propilene in presenza di acido solforico o direttamente in fase vapore in presenza di un catalizzatore a 180-270°C. L'isopropanolo è usato come solvente per vernici, cosmetici e farmaceutici.

Cumene

Il *polymer grade* propilene può essere usato per la reazione di alchilazione del benzene a cumene; in presenza di acido fosforico in quantità catalitiche. Il cumene a sua volta viene ossidato a cumene idroperossido, che poi decompone a fenolo ed acetone.

Oxo-alcoli

Per idroformilazione il propilene può reagire con CO e H₂ ad alta temperatura e pressione su un catalizzatore omogeneo formato da un complesso di un metallo di transizione (es.: rodio carbonile) per dare butanale, che viene poi convertito nell'aldolo corrispondente e poi idrogenato per produrre 2-etilesanolo.

2.2) TECNOLOGIE PER LA PRODUZIONE DI PROPILENE

La produzione annuale di propilene nel 2001 ha raggiunto i 51,2 milioni di tonnellate. Di questi il 70% è stato ottenuto da processi di steam-cracking, il 28% da fluid catalitic cracking (FCC) e il 2% da deidrogenazione catalitica di propano [6].

Di seguito viene fornita una breve descrizione dei processi convenzionali di produzione del propilene (come lo steam-cracking e il FCC) e delle nuove tecnologie, ormai consolidate (deidrogenazione catalitica) e in via di sviluppo (deidrogenazione ossidativa).

Steam-cracking [7]

E' il principale processo petrolchimico utilizzato per convertire paraffine nelle corrispondenti olefine, building blocks della chimica primaria. Il principale prodotto di questo processo è l'etilene, ma altri importanti co-prodotti sono propilene, butadiene e gas di pirolisi.

Consiste nella pirolisi di idrocarburi saturi a catena più o meno lunga in corrente di vapor d'acqua ad una temperatura di 800-850°C.

Gli idrocarburi alimentati hanno peso molecolare variabile: dalle paraffine leggere fino a benzine e gasoli, a seconda delle aree geografiche di produzione. Negli USA viene alimentato essenzialmente etano (da gas naturale), mentre in Europa e Giappone il feed maggiormente utilizzato è nafta, da cui deriva l'espressione spesso usata di nafta-cracking (invece che steam-cracking).

La quantità di propilene, etilene, buteni prodotta varia al variare della composizione del feed, e la percentuale in propilene e buteni è molto maggiore nel caso di steam-cracking di nafta, come si può vedere dalla tabella 2.3:

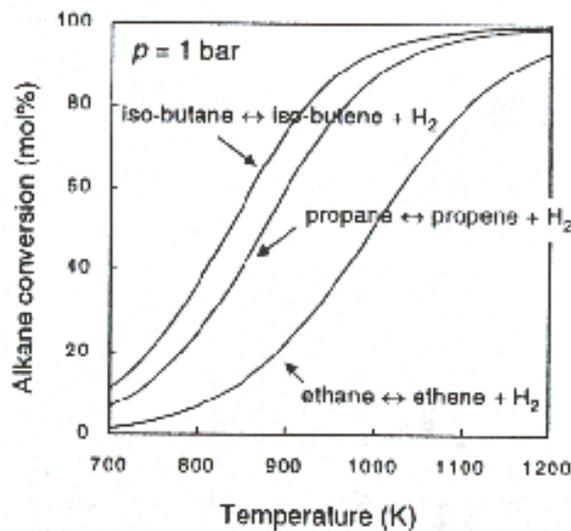
Tab. 2.3 Principali prodotti di steam-cracking

	Feed	
	Nafta	Etano
Conversione feed (%)	94	69
Resa etilene (wt%)	23.52	50.10
Resa propilene (wt%)	16.15	1.67
Resa buteni (wt%)	5.44	0.25

La reazione è endotermica ($\Delta H = 124,4 \text{ kJ/mol}$ a 1 bar), favorita ad alte temperature e a basse pressioni, poiché avviene con aumento del numero di moli. Il processo è condotto a circa 800°C , ma a pressione atmosferica; si preferisce usare vapore acqueo per abbassare la pressione parziale del feed piuttosto che lavorare in un impianto sotto vuoto.

Nella figura 2.1 è riportato l'andamento della conversione in funzione della temperatura per l'etano, il propano, e l'isobutano.

Fig. 2.1: Conversione degli alcani in funzione della temperatura (K)



Il processo industriale deve soddisfare i seguenti requisiti:

- introduzione di calore ad alta temperatura;
- limitazione della pressione parziale del feed;
- basso tempo di contatto ($<1 \text{ s}$)
- rapida eliminazione dei prodotti di reazione, per favorire l'equilibrio.

La miscela di reazione (idrocarburi e vapor d'acqua) passa attraverso una serie di tubi posizionati in una fornace riscaldata dalla combustione di gas

naturale o carburante. Il tempo di contatto nei tubi non supera il secondo; in uscita alla fornace si ha la separazione dei prodotti.

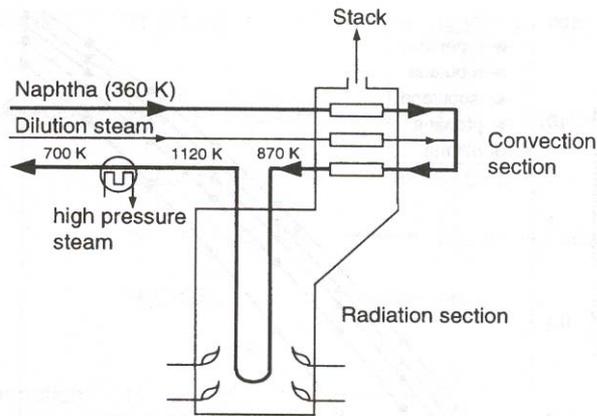


Fig. 2.2: Schema semplificato di uno steam cracker

FCC Fluid Catalytic Cracking

E' un processo petrolchimico che valorizza le frazioni pesanti del petrolio per la produzione di benzine e gasoli, ma vengono prodotte anche frazioni gassose leggere C_2 , C_3 , C_4 .

Vengono alimentati gasoli pesanti, gasoli da vacuum e olii deasfaltati; in tabella 2.4 è elencata una tipica distribuzione dei prodotti ottenuti da un FCC. La conversione del feed raggiunge valori del 78-80%.

Tab. 2.4: Tipica produzione di un FCC:

Frazione prodotta	$C_{1,2}$	C_3	C_4	C_5	C_6	Gasolio Leggero	Gasolio Pesante	Coke
% wt	1	4	10	9	48	15	8	5

La frazione C_3 è formata dal 76% peso di propilene e dal restante 24 % peso da propano. La reazione è mediamente endotermica, viene condotta a 400-500°C, in presenza di catalizzatori silico alluminati amorfi e di zeoliti in un reattore fluidizzato circolante. Per favorire la produzione di alcheni a catena corta si può condurre il processo in presenza di piccole quantità di zeolite ZSM-5 in aggiunta alla zeolite convenzionale Y.

Deidrogenazione catalitica

Negli ultimi anni la richiesta di propilene e butadiene è aumentata molto più rapidamente di quella di etilene e i tradizionali processi di raffineria non riescono a soddisfare la domanda di mercato. La ricerca si è quindi spostata su processi che permettessero di produrre solo le olefine desiderate. Quello di maggior interesse e successo è la deidrogenazione catalitica [7].

La deidrogenazione catalitica (DH) consiste nella riduzione della paraffina alla corrispondente olefina, con eliminazione di una molecola di idrogeno [6].



Termodinamicamente la reazione è favorita ad alte temperature, poiché endotermica, e a basse pressioni, poiché avviene con un aumento del numero di moli. Non va dimenticato però che l'aumento della temperatura favorisce anche la formazione di sottoprodotti, quali coke e prodotti di cracking termico, termodinamicamente più stabili. Per ottimizzare la resa in olefina e minimizzare i sottoprodotti indesiderati è perciò necessario lavorare a una pressione molto vicina a quella atmosferica e a temperature non superiori ai 700°C.

Il processo di deidrogenazione catalitica di propano è molto più selettivo in propilene rispetto allo steam-cracking, anche se la conversione deve essere controllata e mantenuta a valori inferiori necessariamente minore per prevenire reazioni parallele indesiderate. Una migliore selettività, nonostante la conversione più bassa, favorisce l'aumento della resa per passaggio, che raggiunge per la deidrogenazione catalitica il 20-40%, valori considerabilmente più alti di quelli ottenuti nello steam-cracking (circa 15% peso nel caso di alimentazione di nafta, tabella 2.4) [7].

Il primo processo di deidrogenazione catalitica del butano per la produzione di buteni è stato sviluppato e commercializzato a partire dal 1940 da UOP (Universal Oil Products) negli Stati Uniti e da ICI in Inghilterra. Il butene veniva poi convertito in combustibile aereo. Nel 1943 Philips Petroleum costruì un reattore multitubolare di deidrogenazione in Texas. Alla fine della Seconda Guerra Mondiale, Houdry sviluppò il primo processo a bassa pressione per aumentare la conversione per passaggio. I catalizzatori usati erano a base di cromo e allumina.

Nel 1959 in Unione Sovietica fu sviluppata una tecnologia alternativa a quella di Houdry: il processo veniva condotto su un reattore a letto

fluidizzato, simile a quello da FCC, con un continuo ricircolo del catalizzatore.

A partire dal 1980 la consolidata tecnologia Houdry fu applicata anche al propano, per la produzione di propilene con il nome di CATOFIN [6].

Oggi sono numerosi i processi esistenti al mondo e qui di seguito vengono riportati i più importanti: Oleflex di UOP, Catofin di ABB Lummus Crest, STAR di Phillips Petroleum e FBD-4 licenziato da Snamprogetti.

Nella tabella 2.5 sono riportate le caratteristiche principali dei quattro processi: tipo di reattore, catalizzatore e sua vita media in anni, temperatura e pressione di reazione, conversione del propano e selettività in propilene [7].

Tab. 2.5: Principali processi di deidrogenazione catalitica

Processo	Reattore	Cat. Vita	T (K) p (bar)	Conv. (%)	Sel. (%)
Oleflex (UOP)	Letti mobili adiabatici in serie con riscaldamento intermedio	Pt/Al ₂ O ₃ 1-3 anni	820-890 2	40	89-91
Catofin (ABB Lummus)	Letti fissi adiabatici in parallelo oscillanti	Cr/Al ₂ O ₃ 1-2 anni	860-920 0,5	48-65	82-97
STAR (Phillips Petroleum)	Reattori tubolari in fornace	Pt-Sn/Zn- Al ₂ O ₃ 1-3 anni	750-890 5	30-40	80-90
FBD-4 (Snampro- getti)	Letto fluidizzato	Cr/Al ₂ O ₃	820-870 1,3	40	89

Oleflex UOP [6]

Il processo UOP Oleflex è utilizzato industrialmente per la deidrogenazione delle paraffine C₃ e C₄. In figura 2.3 è riportato uno schema del processo, che è suddiviso in una sezione di reazione e in una sezione per la separazione e il recupero dei prodotti. Le sezione di reazione è costituita da quattro reattori in serie a letto mobile a stadi adiabatici e da un reattore CCR (Continuous Catalyst Regeneration) di rigenerazione del catalizzatore; il propano viene alimentato in presenza di idrogeno; quest'ultimo è utilizzato per favorire la rimozione del coke, che si deposita sul catalizzatore causandone la disattivazione, ma sfavorisce termodinamicamente la reazione. Il calore di reazione è fornito da vapore acqueo. All'uscita del reattore si ha la zona di separazione della miscela di reazione: il propano non reagito viene riciclato insieme ad una parte dell'idrogeno. Il catalizzatore utilizzato è a base di Pt, Sn, K su Al₂O₃ (1).

Schema dell'impianto:

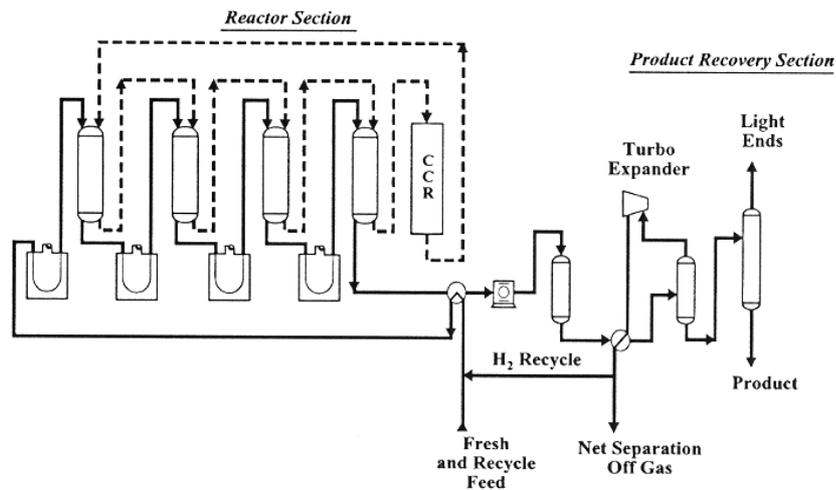


Fig. 2.3: Processo UOP Oleflex

Nel 2000 erano operativi quattro impianti di deidrogenazione di propano, con una capacità totale in propilene di 900000 MTA. Un quinto impianto da 350000 MTA è in costruzione.

Catofin ABB Lummus [6]

La tecnologia Catofin è stata inizialmente sviluppata da Houdry, è attualmente posseduta da United Catalysts Inc. e licenziata da ABB Lummus Crest.

In figura 2.4 è rappresentato il flow-sheet del processo, che opera sotto vuoto (0,5 atm) con un sistema di reattori multipli a letto fisso adiabatico. E' un processo discontinuo in cui si alternano cicli di reazione e di rigenerazione del catalizzatore in corrente di vapore acqueo. I reattori che si alternano sono cinque: due in cui avviene la reazione, due in cui si ha la fase di rigenerazione ed uno in bonifica. Il ciclo totale ha una durata di 15-30 min. Il catalizzatore utilizzato è a base di ossido di cromo supportato su allumina.

Il propano alimentato viene preriscaldato con il calore sviluppato dalla combustione del coke nella fase di rigenerazione.

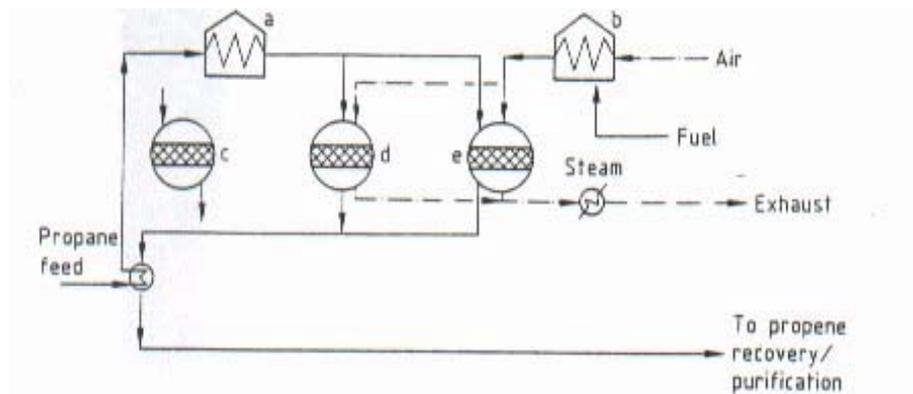


Fig. 2.4: Processo Catofin: a) riscaldamento dell'alimentazione; b) riscaldamento aria; c) reattore a letto fisso in pulizia; d) reattore in funzione; e) reattore in rigenerazione.

Nel 2000 esistevano due impianti di deidrogenazione di propilene costruiti con questa tecnologia; di questi solo uno dei due era operativo con una capacità di circa 250000 MTA. E' inoltre prevista la costruzione di un nuovo impianto in Arabia Saudita da 450000 MTA.

STAR Phillips Petroleum [6]

Il processo STAR (STeam Active Reforming) sviluppato da Phillips Petroleum è utilizzato per la deidrogenazione di paraffine leggere e la deidrociclizzazione di paraffine C₆ e C₇.

In figura 2.5 è riportato uno schema del processo. Il reattore è a letto fisso multi-tubolare isoterma a cui vengono alimentati vapore acqueo e propano simultaneamente. In questo modo si fornisce il calore necessario alla reazione e si diluisce il reagente per limitare la formazione di coke. E' così possibile lavorare con pressione totale alta per aumentare la conversione, ma contemporaneamente bassa pressione parziale di reagente per limitare le perdite in sottoprodotti.

Il catalizzatore, Pt promosso da Sn su ZnAl₂O₃, necessita di una periodica rigenerazione: normalmente dopo 7 ore di reazione ne è necessaria una di rigenerazione. Per lavorare in continuo sono perciò necessari più reattori: normalmente 7 operano in reazione ed uno in rigenerazione.

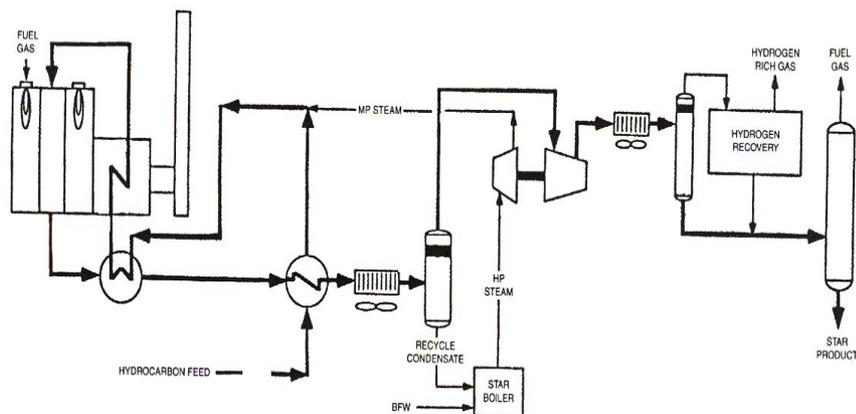


Fig. 2.5: Schema del processo Phillips Star

FBD-4 Snamprogetti [6]

Questo processo opera con un reattore a letto fluidizzato; il catalizzatore è a base di ossido di cromo supportato su allumina con un promotore alcalino. Il calore di reazione viene fornito dalla circolazione di catalizzatore caldo e rigenerato. In generale questo processo è molto simile ad un FCC.

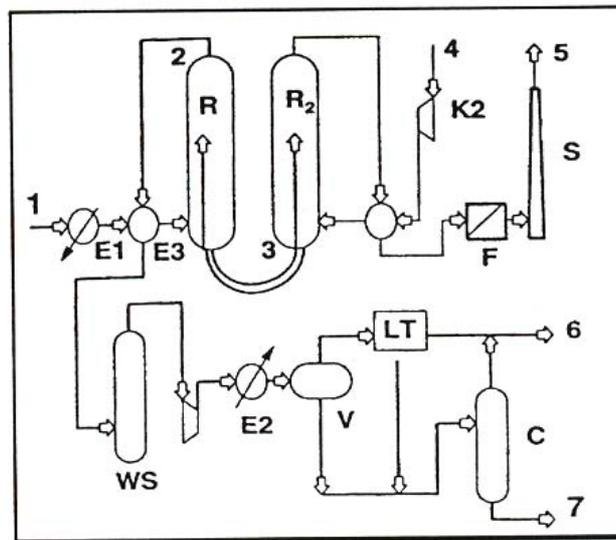


Fig. 2.6: Schema del processo di deidrogenazione catalitica di Snamprogetti; R: Reattore, R₂: rigeneratore, C: depropanizer; 1: propano, 2:effluente dal reattore; 3: ricircolo del catalizzatore; 4: aria di rigenerazione; 5: flue gas; 6: light ends; 7: propilene

Poiché si verificano fenomeni di retromiscelazione che hanno un effetto negativo sulla resa in propilene, nel reattore sono inseriti dei deflettori orizzontali che limitano il back-flow del catalizzatore. Quest'ultimo circola continuamente dal reattore al rigeneratore, dove viene rimosso il coke che si è depositato sulle particelle di solido. Al rigeneratore viene alimentato carburante per sviluppare calore che possa scaldare sufficientemente il catalizzatore.

Deidrogenazione Ossidativa

I processi di deidrogenazione soffrono di alcune importanti limitazioni [8]:

- Limiti termodinamici di conversione;
- Elevata endotermicità e conseguente necessità di fornire calore ad alta temperatura;
- Reazioni consecutive come il cracking termico con formazione di metano, etano ed etilene;
- Difficoltà di separazione dell'olefina dalla paraffina non convertita e da sottoprodotti a valle del reattore;
- Rapida formazione di coke e conseguente necessità di rigenerare spesso il catalizzatore;
- Disattivazione irreversibile del catalizzatore causata dalle drastiche condizioni di reazione.

Per superare alcuni di questi limiti si può affiancare alla deidrogenazione la combustione dell'idrogeno. In questo modo si fornisce alla reazione il calore necessario "in situ"; il processo diventa globalmente esotermico e in grado di procedere a temperature inferiori, minimizzando il cracking termico e la formazione del coke. La conversione non è più limitata da fattori termodinamici e l'equilibrio si sposta verso la formazione dei prodotti desiderati. Il reagente ossidante, usato in quantità stechiometrica, può essere ossigeno molecolare, zolfo elementare o ossido nitroso. Nel caso di una potenziale applicazione industriale l'ossigeno molecolare sarebbe l'alternativa più conveniente per il suo costo contenuto e per il basso impatto ambientale [9].

In questo caso il processo consiste di due reazioni, che possono avvenire in sequenza, su siti diversi presenti sul medesimo catalizzatore o su catalizzatori diversi:

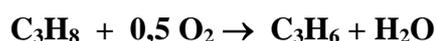


L'ossigeno svolge alcune fondamentali funzioni:

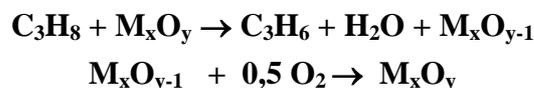
- facilita la reazione di deidrogenazione, poiché brucia l'idrogeno ad acqua e sposta l'equilibrio della DH verso la formazione dei prodotti;
- brucia i residui di coke che si depositano sul catalizzatore, prevenendo la diminuzione dell'attività catalitica.

Esistono alcuni processi di deidrogenazione basati su questa tecnologia per la produzione di alchilaromatici o paraffine pesanti: uno di questi è licenziato dalla UOP per la conversione di etilbenzene a stirene; la reazione viene catalizzata da metalli nobili supportati dopati con metalli alcalini o alcalino-terrosi [8].

Una ulteriore alternativa interessante ai processi industriali di deidrogenazione è rappresentata dalla reazione di deidrogenazione ossidativa [9]:



Il processo è mediato dal catalizzatore e si attua attraverso un ciclo redox (meccanismo Mars van Krevelen):



La deidrogenazione ossidativa è una reazione esotermica senza limiti termodinamici; ciò consente di lavorare a temperature più basse rispetto alla deidrogenazione, di conseguenza si ha una minor produzione di coke e una disattivazione più lenta del catalizzatore.

Nella tabella 2.6 sono riassunti i valori teorici di conversione percentuale del propano a propilene per la deidrogenazione e per la deidrogenazione ossidativa a varie temperature.

Tab. 2.6: Conversione % teorica del propano [6]

Temperatura (°C)	Conversione % teorica	
	Deidrogenazione	Deidrogenazione ossidativa
127	<1	100
327	1	100
527	25	100
727	87	100

Nonostante il superamento dei limiti termodinamici, le reazioni di deidrogenazione ossidativa mostrano alcuni svantaggi:

- la possibilità di formare miscele di reazione infiammabili: è necessario perciò lavorare fuori dalla campana di infiammabilità per avere una composizione del feed sicura. Il propilene inoltre può formare miscele esplosive con l'aria entro i seguenti limiti: 2,0 vol% (35 g/m³) - 11,1 vol% (200 g/m³);

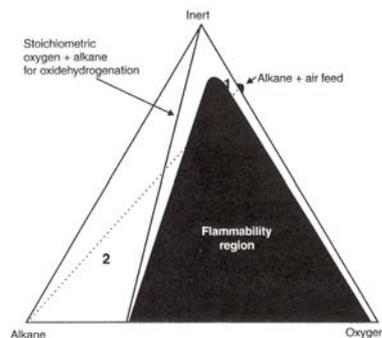


Fig 2.7: Campana di infiammabilità per una miscela di ossigeno, gas inerte ed idrocarburo saturo [8].

- la formazione di sottoprodotti ossigenati, come aldeidi o acidi;
- la formazione di prodotti di combustione, quali CO e CO₂ che sono termodinamicamente più stabili del propilene. Essi possono derivare da reazione parallela di combustione del propano o consecutiva di combustione del propilene: in questo caso il catalizzatore deve essere in grado di fermare la reazione all'olefina.

Le reazioni indesiderate di combustione sono:



- La mancata produzione di un co-prodotto di valore come l'idrogeno; la domanda di idrogeno per applicazioni di raffineria è sempre in aumento e può giustificare la scelta di condurre un processo di deidrogenazione, anziché di deidrogenazione ossidativa [10].

Per ovviare alle limitazioni legate alla infiammabilità della miscela e alle reazioni di combustione indesiderate è possibile effettuare la reazione di deidrogenazione ossidativa in due stadi, separando le due reazioni del meccanismo di Mars van Krevelen (redox-decoupling).

Nel primo stadio l'idrocarburo viene a contatto con il catalizzatore e si ha la reazione di deidrogenazione ossidativa con la parziale riduzione del catalizzatore



nel secondo stadio, che si svolge in un reattore separato, il catalizzatore viene ossidato:



In questo caso i due reagenti, idrocarburo e ossigeno, non vengono mai in contatto.

Questo metodo presenta alcuni fondamentali vantaggi:

- Il processo di ossidazione comporta solo un trasferimento di ossigeno dalla superficie del catalizzatore al substrato organico; le reazioni indesiderate che possono avvenire in fase gas sono minimizzate.
- Le reazioni di combustione totale dell'idrocarburo che presentano l'ordine cinetico più elevato rispetto all'ossigeno sono sfavorite, ne consegue un aumento della selettività nel prodotto desiderato parzialmente ossidato.
- Le operazioni sono intrinsecamente sicure, poiché l'idrocarburo e l'ossigeno non sono alimentati contemporaneamente nello stesso reattore.
- La tecnologia reattoristica più adatta per condurre una reazione di ossidazione selettiva con un meccanismo redox-decoupling consiste in un reattore a letto fluidizzato circolante CFBR (Circulating Fluidized Bed Reactor) [11].

- Questa tecnologia si avvale di due reattori (figura 2.8): un reattore a letto fluidizzato circolante (chiamato riser) in cui avviene la reazione di riduzione della paraffina e l'altro di rigenerazione in cui il catalizzatore a contatto con l'aria si riossida. Si ha quindi la separazione dei due stadi di reazione in due reattori diversi.

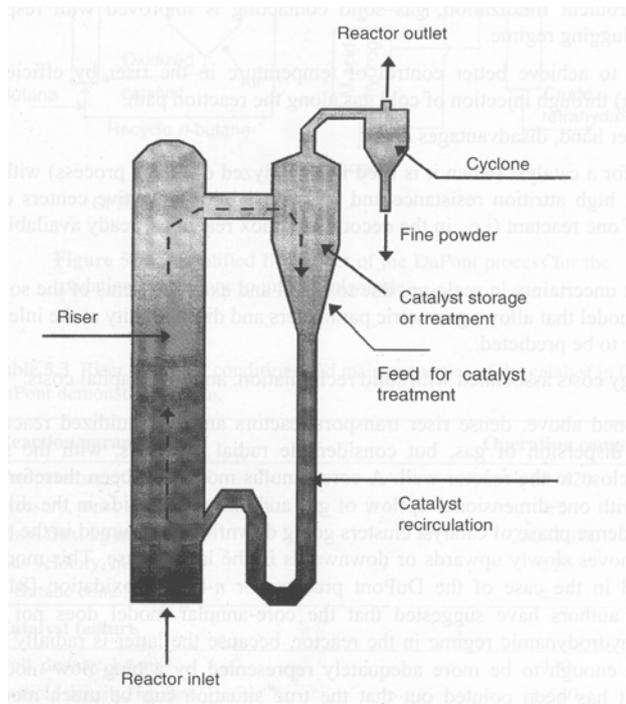


Fig. 2.8: Schema di un reattore a letto fluidizzato circolante

L'applicazione industriale più importante di questa tecnologia è la produzione dell'anidride maleica da butano. Questo processo è stato sviluppato da DuPont ed è entrato in produzione nel 1996 in Spagna.

Il catalizzatore del processo deve essere in questo caso resistente sia allo stress chimico derivante dalla continua riduzione e ossidazione a cui è sottoposto, sia agli stress fisici della fluidizzazione e del ricircolo.

2.3) CATALIZZATORI DI DEIDROGENAZIONE OSSIDATIVA: STRUTTURA E PROPRIETA'

La maggior parte dei catalizzatori di deidrogenazione ossidativa descritti in letteratura contengono vanadio come componente principale. Una sintesi delle prestazioni (selettività in propilene in funzione della conversione di propano) di questi composti è riportata in figura 2.9. [12]

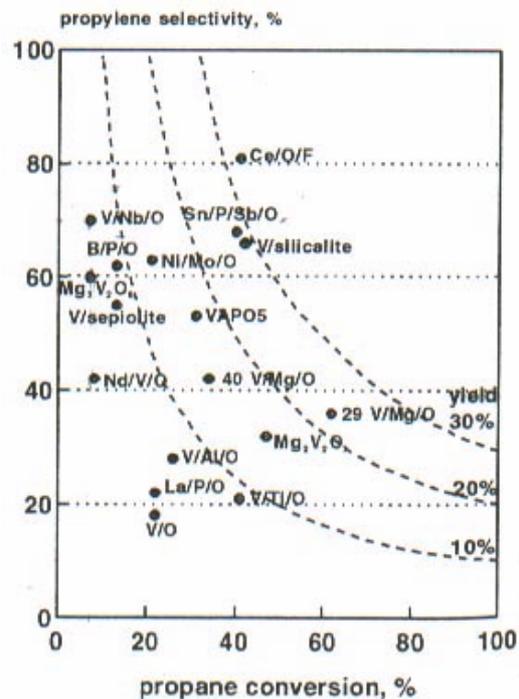


Fig. 2.9: Catalizzatori per deidrogenazione ossidativa

Generalmente, il problema di questi sistemi è che la selettività a propilene diminuisce all'aumentare della conversione del propano. Ciò è probabilmente dovuto alla presenza di atomi di idrogeno allilici labili sul propilene, che possono essere ossidati ulteriormente formando prodotti ossigenati, CO e CO₂.

Si riporta di seguito una descrizione dei principali sistemi catalitici studiati, basati su ossidi di metalli di transizione.

Ossido di vanadio (V) supportato:

Il comportamento catalitico dell'ossido di vanadio viene modificato in presenza di un supporto. Normalmente le variazioni più significative di reattività si ottengono quando il vanadio è altamente disperso e presente in quantità inferiori al monostrato. Le specie di vanadio disperso ed isolato mostrano una selettività maggiore rispetto alla V_2O_5 di bulk [13]. I supporti più utilizzati sono silice, allumina e titania. Questi catalizzatori sono attivi a basse temperature (350-450°C); a bassa conversione la selettività non supera il 40%: si raggiungono perciò bassi valori di produttività e resa (8-9%).

- *Mg/V/O*

I magnesio vanadati sono stati oggetto di numerosi studi in questi ultimi anni. Questi sistemi sono attivi già a 500-600°C, con una selettività del 60% in propilene e rese del 20%; la selettività diminuisce all'aumentare della conversione. Questi catalizzatori danno anche luogo alla formazione di composti ossigenati [12].

- *V/Nb/O*

Questi sistemi catalitici sono attivi nella deidrogenazione ossidativa del propano a temperature comprese fra 380 e 550°C. In particolare, l'ossido di niobio è estremamente selettivo, ma poco attivo e l'aggiunta di vanadio ne aumenta l'attività [14].

- *Zeoliti*

L'isolamento dei siti ossidanti può essere realizzata attraverso la dispersione del vanadio in matrici cataliticamente inerti, come le zeoliti. Le vanadio-silicaliti mostrano rese elevate. [12].

- *Molibdati*

Nichel-molibdati sono attivi nella conversione del propano (21%) e selettivi (60%) in propilene; durante la reazione si formano però composti ossigenati [12].

Ossidi di Vanadio

Nonostante il vanadio sia uno dei componenti principali di catalizzatori di ossidazione parziale degli idrocarburi, in letteratura esistono pochi lavori specifici sul comportamento di V_2O_5 non supportato per la reazione di deidrogenazione ossidativa di etano e propano.

Le Bars et al. [15] hanno studiato l'attività di V_2O_5 per la deidrogenazione ossidativa di etano ed hanno ipotizzato che la selettività nell'olefina dipenda dal grado di riduzione della superficie del catalizzatore.

Diversi autori [16] e [17] hanno studiato il comportamento catalitico dell'ossido di vanadio nella reazione di deidrogenazione ossidativa del propano, come riferimento per il confronto di catalizzatori V/Mg/O a composizione variabile.

Nella tabella 2.7 si riporta una sintesi delle condizioni operative e delle prestazioni ottenute.

Tab. 2.7: Prestazioni di V_2O_5 nella deidrogenazione ossidativa di alcani, dati di letteratura

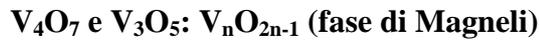
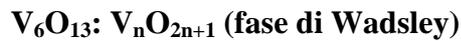
Rif.	Alcano	C_nH_{2n+2} / O_2	T (°C)	τ (s)	C (%)	S (%)
Biblio						
[15]	Etano	7,6	500	0,1	1	62
[15]	Etano	7,6	600	0,1	2	73
[15]	Etano	7,6	700	0,1	10	93
[16]	Propano	1/2	500	0,4	14	31
[16]	Propano	1/2	540	0,4	23	28
[17]	Propano	1/2	500	0,2	22	18
[18]	Butano	1/2	540	1,8	11	7

La particolare chimica degli ossidi di vanadio e dei catalizzatori a base di tali ossidi è determinata da diversi fattori strutturali ed elettronici, tra loro connessi. Questi composti possiedono orbitali d parzialmente riempiti che sono responsabili delle loro modulabili proprietà magnetiche, elettroniche e catalitiche [19].

Gli ossidi di vanadio esistono in diversi stati di ossidazione (da 2 a 5); i più comuni sono [20]:

- stato di ossidazione 5: V_2O_5
- stato di ossidazione 4: VO_2
- stato di ossidazione 3: V_2O_3 .

Esistono inoltre ossidi a stati di ossidazioni misti, come:



La stabilità di questi composti dipende dalla temperatura e dalla pressione parziale di ossigeno. In figura 2.10 è riportato il diagramma di fase per il sistema V-O. Si può osservare la pressione parziale dell'ossigeno in cui due fasi si trovano all'equilibrio, in funzione della temperatura (K), secondo la reazione:

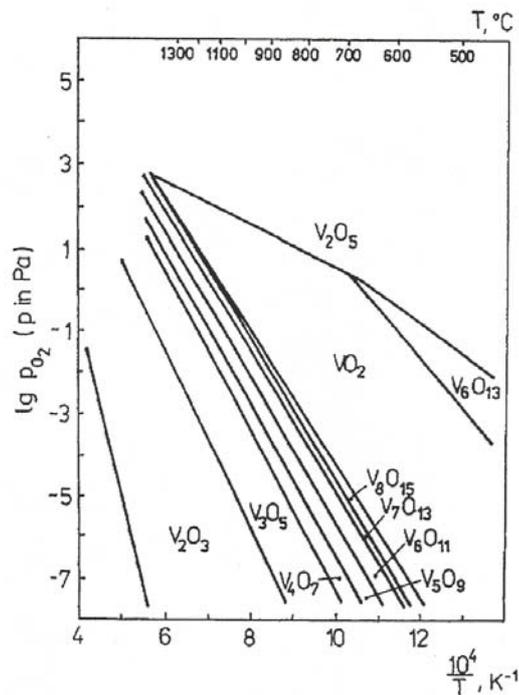
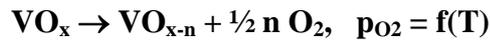


Fig. 2.10: Diagramma di fase V-O [19]

La capacità degli atomi di vanadio di possedere diversi stati di ossidazione stabili e la facilità con cui gli ossidi a differenti stechiometrie si convertono in altri (attraverso ossidazioni o riduzioni) rende questi composti dei catalizzatori ideali per reazioni di ossidazioni selettive.

Essi infatti sono in grado di perdere facilmente un atomo di ossigeno dal reticolo e di riarrangiare la propria struttura: ciò permette di inserire un atomo di ossigeno in una molecola organica, o di estrarre un atomo di idrogeno, durante il processo di ossidazione selettiva di un idrocarburo [19].

L'ossido di vanadio (V), V_2O_5 è di colore giallo-arancione ed è la forma più stabile ad elevate pressioni parziali di ossigeno. La struttura di V_2O_5 (figura 2.11) consiste essenzialmente di bipiramidi trigonali distorte di VO_5 con spigoli in comune che formano doppie catene a zig-zag.

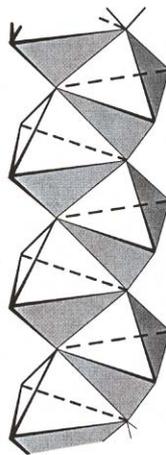


Fig. 2.11: Struttura di V_2O_5

La struttura cristallina è caratterizzata inoltre dalla presenza di canali di diametro di circa 2 \AA che permettono una facile diffusione dell'ossigeno.

L'atomo di vanadio forma cinque legami con l'ossigeno, di tre diversi tipi: esistono un legame vanadile $V=O$ ($1,58 \text{ \AA}$) e due legami a ponte, rispettivamente di $1,77 \text{ \AA}$ e $1,88 \text{ \AA}$.

Quando si comporta da catalizzatore di ossidazione, V_2O_5 rilascia uno degli ossigeni del reticolo con la conseguente formazione di una vacanza sulla superficie; si verifica poi la migrazione di uno ione ossigeno

dal bulk alla superficie e, quando il catalizzatore viene esposto ad un flusso ossidante, l'ossigeno molecolare riossida il composto.

Esiste una lunga controversia in letteratura su quale sia il tipo di ossigeno che viene rimosso dal reticolo; molti autori sostengono che sia l'ossigeno del vanadile a prendere parte alle reazioni di ossidazione, altri invece ritengono sia più probabile la cessione di uno degli ossigeni a ponte, ipotesi questa confermata da calcoli quantistici [19].

L'ossido di vanadio (V) è anfotero: è debolmente solubile in acqua e origina una soluzione acida giallo-pallida. Disciolto in soluzione acida forma sali dello ione diossovanadio (VO_2^+), mentre in soluzioni basiche genera una soluzione incolore che a pH alti contiene lo ione ortovanadato (VO_4^{3-}). A pH intermedi una serie di reazioni di polimerizzazione provoca la formazione di isopolivanadati [21].

L'ossido di vanadio (IV), VO_2 , a temperatura ambiente ha una struttura rutilo (descritta nel paragrafo successivo) distorta dalla presenza di una coppia di atomi di vanadio collegati fra loro. Intorno ai 70°C si verifica la rottura del legame localizzato V-V, gli elettroni di legame vengono rilasciati e ciò causa un aumento della conducibilità elettrica e della suscettibilità magnetica dell'ossido.

VO_2 è, come V_2O_5 , anfotero: si scioglie in acidi non ossidanti originando sali dello ione vanadile VO^{2+} , mentre in soluzioni basiche si forma lo ione ipovanadato $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$ o, ad alti pH, VO_4^{4-} . Così come per V_2O_5 , a pH intermedi si formano una serie di polianioni [21].

La riduzione di VO_2 origina una serie di fasi di formula generale $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, le fasi di Magneli. Questi composti hanno una struttura rutilo con difetti periodici; esempi di fasi di Magneli sono: V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} e V_8O_{15} . Gli ossidi VO, V_2O_3 e V_3O_5 , nonostante abbiano formula generale $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ non hanno nessuna relazione con le fasi di Magneli [21].

L'ossido di vanadio (III), V_2O_3 ha una struttura corindone, formata da un impaccamento esagonale compatto di O^{2-} in cui i cationi occupano i due terzi delle cavità ottaedriche. È una base, dissolta in soluzioni acide origina lo ione blu-verde V(III) che è un forte riducente [21].

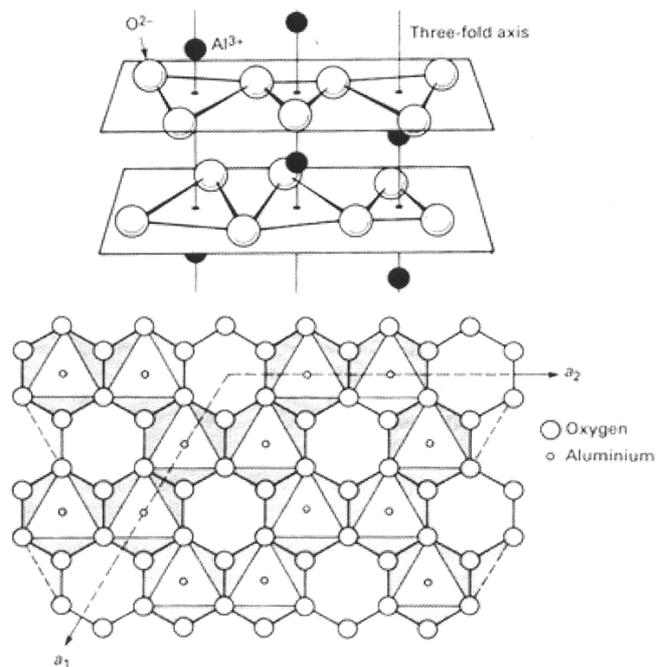


Fig. 2.12: Struttura corindone [22]

La struttura rutilo

La struttura rutilo [22] è una delle matrici più interessanti nel campo della catalisi e viene utilizzata in numerose reazioni di grande interesse industriale (tabella 2.8).

Tab. 2.8: Applicazioni catalitiche di ossidi misti a struttura rutilo

Sistema catalitico	Reazione	Fase rutilo
Sn/Sb/O	propilene → acroleina	SnO ₂
	propilene → acrilonitrile	
	1-butene → butadiene	
	isobutene → metacroleina	
Fe/Sb/O	propilene → acroleina	FeSbO ₄
	1-butene → butadiene	
V/Ti/O	o-xilene → anidride ftalica	TiO ₂
	Alchilaromatici → nitrili aromatici	
V/Sn/O	Picolina → nicotinonitrile	SnO ₂
	metanolo → formaldeide	
V/Sb/O	propano → acrilonitrile	VSbO ₄

Questa struttura è tipica dei fluoruri dei metalli bivalenti, di molti diossidi dei metalli di transizione con orbitali “d” incompleti (Ti, V, Cr, Mn, Mo, Tc, Ru, Rh, Ta, W, Re, Os, Ir) e degli elementi appartenenti al 14° gruppo (Ge, Sn, Pb) con formula $M^{IV}O_2$.

I sistemi che adottano la struttura rutilo possono essere distinti in:

- ossidi semplici come TiO_2 ed SnO_2
- ossidi complessi di tipo rutilo ($FeSbO_4$, $VSbO_4$, $CrSbO_4$, $AlSbO_4$, $GaSbO_4$, $CrNbO_4$, $FeNbO_4$, $RhVO_4$) e trirutilo ($NiSb_2O_6$)
- soluzioni solide di due ossidi di M^{4+} come $V_xTi_{1-x}O_2$, $V_xSn_{1-x}O_2$
- fasi rutilo non stechiometriche in cui un secondo ossido (ad esempio l’ossido di Sb) è presente nella matrice di tipo rutilo (come SnO_2 , TiO_2 o $FeSbO_4$).

Il rutilo ha una cella unitaria tetragonale in cui il metallo è coordinato ottaedricamente, con una leggera distorsione, a sei ossigeni, ciascuno dei quali si trova in coordinazione planare con tre metalli (figura 2.13).

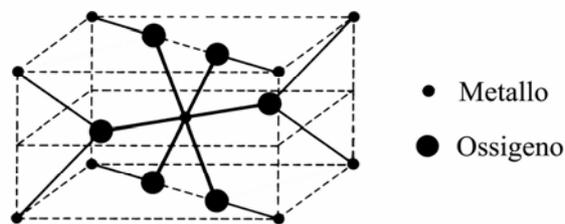


Fig. 2.13: La struttura rutilo

Gli ottaedri condividono gli spigoli e vertici, così da formare catene infinite parallele all’asse “c”.

Tali catene, differenti nell’orientazione (ruotate di 90° rispetto alla catena adiacente), sono connesse attraverso i vertici così da formare un reticolo di ottaedri in cui solo la metà delle vacanze ottaedriche in ciascun piano cristallografico è occupata da atomi metallici (figura 2.14).

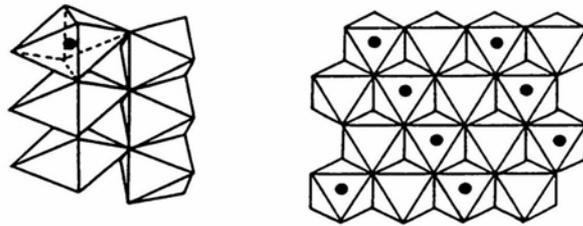


Fig. 2.14: La struttura impaccata del rutilo

La struttura di tipo tetragonale presente nel rutilo può essere vista come una variante del reticolo esagonale compatto (figura 2.15) in cui lo spostamento degli ossigeni fa sì che la loro coordinazione risulti planare; questa struttura, dove l'ossigeno dà legami di tipo sp^2 , risulta più favorita energeticamente.

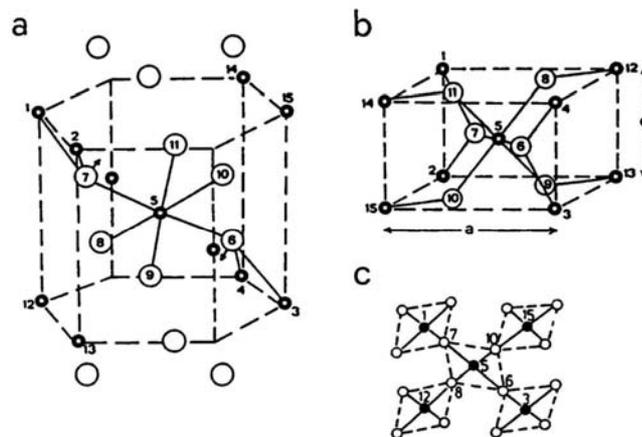


Fig. 2.15: a) Struttura dell'ipotetico precursore del rutilo; b) Cella tetragonale del rutilo; c) Vista laterale della struttura "a"

2.4) I SUPPORTI

Il ruolo del supporto, nei catalizzatori costituiti da una fase attiva supportata, può essere semplicemente quello di disperdere il componente attivo, in modo da aumentare l'area interfacciale tra il solido e la fase gas contenente i reagenti (in pratica, la fase attiva viene ad assumere la stessa area superficiale del supporto), e quindi in definitiva il numero di centri attivi, oppure può essere molto più complesso, e influenzare direttamente le prestazioni catalitiche in termini di distribuzione dei prodotti. Questo può avvenire o mediante un contributo diretto del supporto nella reazione (per esempio, catalizzando le reazioni di tipo acido, quando esso possiede caratteristiche di questo tipo e quando presenta una certa frazione della propria superficie a diretto contatto con la fase reagente), oppure mediante una interazione chimica con gli elementi della fase attiva, con conseguente modifica delle caratteristiche di questa. Questo tipo di interazione consiste essenzialmente nella formazione di un legame chimico tra il supporto e gli ioni della fase attiva, tramite ponti di tipo oxo.

L'interazione chimica avrà maggiore influenza sulla reattività, e quindi sulle prestazioni, quanto maggiore è il grado di dispersione della fase attiva; al limite, nel caso della formazione del cosiddetto "monostrato" (costituito in pratica da specie monomeriche, oligomeriche o polimeriche dell'ossido della fase attiva, con estensione a carattere quasi bidimensionale sulla superficie del supporto), la fase attiva possiede caratteristiche di reattività completamente differenti da quelle che avrebbe lo stesso ione metallico in un ossido avente estensione di tipo tridimensionale, organizzato cioè in microcristalli o cristalli dispersi sul supporto. In questo caso, quindi, la deposizione della fase attiva (l'ossido di vanadio) su un supporto costituisce un metodo per modificarne la reattività; risulta anche evidente che in funzione del tipo di supporto, e quindi in funzione della natura della interazione tra questo e la fase attiva, le caratteristiche di reattività del catalizzatore saranno diverse. Inoltre, un parametro importante è costituito dalla quantità di fase attiva depositata sul supporto; tanto minore è la quantità di fase attiva, tanto maggiore sarà la possibilità di avere l'ossido disperso (fino al caso estremo di specie monomeriche isolate), e quindi la possibilità di ottenere una fase attiva con caratteristiche diverse da quelle dello stesso ione nell'ossido corrispondente. D'altra parte, una quantità di componente attivo troppo bassa porterà necessariamente ad un basso numero di centri attivi per unità di peso del catalizzatore (quindi ad un catalizzatore poco attivo), e ad un contributo rilevante del supporto nella reazione.

Per essere un supporto un materiale deve avere determinate caratteristiche:

- Mancanza di attività catalitica nei confronti dei reagenti e prodotti della reazione
- Proprietà meccaniche (resistenza all'attrito, durezza, resistenza alla compressione)
- Stabilità nelle condizioni di reazione e di rigenerazione
- Area superficiale definita, generalmente alta ma questo non è fondamentale
- Porosità definita, intendendo sia la grandezza media che la distribuzione dei pori
- Basso costo

Spesso si utilizza un supporto anche quando non apporta un miglioramento delle proprietà chimiche meccaniche ma solo al fine di aumentare l'area superficiale e diminuire la quantità della fase attiva abbassando il costo per grammo del catalizzatore.

Vanadio supportato su silice [9]

La silice è uno dei supporti più utilizzati. Ha alta area superficiale ($280 \text{ m}^2/\text{g}$) ed è adatto per alte dispersioni. La interazione dell'ossido di vanadio con la silice e delle specie vanadio sul supporto sono state studiate da numerosi ricercatori, utilizzando varie tecniche. Da questi studi è risultato che per basse cariche (0.02 del monostrato), il vanadio è presente come unità monomeriche di VO_x altamente disperso. La V_2O_5 cristallina si forma per contenuti di vanadio elevati, ma pur sempre inferiori a quello corrispondente al monostrato teorico. Teoricamente il monostrato è calcolato dall'area superficiale occupata da una singola molecola di V_2O_5 (0.201 nm^2). È stato dimostrato che nelle reazioni di deidrogenazione ossidativa l'attività per grammo di vanadio decresce con l'aumentare della carica di vanadio. A basse cariche i campioni mostrano una selettività ad alcheni maggiore della V_2O_5 massiva. La differenza di selettività in deidrogenazione ossidativa è stata correlata alle differenti strutture di vanadio presenti nei catalizzatori supportati su silice. Con l'utilizzo della spettroscopia Raman è stato rilevato che i campioni con basse cariche mostrano solo specie ben disperse in superficie, mentre si forma V_2O_5 cristallina solo sui campioni ad alta carica (0.22-0.31 del monostrato). Le specie di V_2O_5 sono probabilmente responsabili della produzione degli ossidi di carbonio, mentre la migliore selettività in deidrogenazione per i campioni a bassa carica è attribuita alla presenza di vanadio ben disperso.

Per questo è stato ipotizzato un gruppo vanadile legato a tre atomi di ossigeno del supporto ($(\text{SiO})_3 \text{V}=\text{O}$). Usando la spettroscopia laser Raman, Oyama [9] è arrivato alla conclusione che per basse cariche (0.03 e 0.19 del monostrato), l'ossido di vanadio è costituito sostanzialmente da unità monomeriche $\text{V}=\text{O}$ ancorate alla superficie della silice. Ad alte cariche (da 0.43 a 1.14 monostrato), ci sono piccoli nuclei di V_2O_5 cristallina, di misura minore ai 4 nm, ma con struttura identica a quella del pentossido di vanadio massivo.

Vanadio supportato su allumina [9]

Il vanadio supportato su allumina è stato oggetto di numerose ricerche strutturali. Si notano differenze a seconda del tipo di allumina utilizzata e delle sue proprietà fisiche. I campioni con vanadio altamente disperso, mostrano una fase amorfa la quale cambia da vanadio isolato tetraedrico, a basse cariche, a specie polivanadate a medie cariche. Questi tipi di catalizzatore sono stati studiati per la deidrogenazione ossidativa di alcani leggeri. La conversione dell'alcano espressa per grammo di vanadio aumenta con l'aumentare della concentrazione di vanadio fino al raggiungimento del monostrato, al di sopra di questo limite l'attività sembra decrescere. La selettività in propilene su catalizzatori con differenti cariche di vanadio decresce con la conversione del propano. Per quantità medie, a conversione costante, la selettività del catalizzatore nella reazione del propano non dipende dalla concentrazione del vanadio nell'intervallo equivalente al monostrato da 0.28 a 0.65. La struttura dei catalizzatori $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizzati per la reazione del propano, è stata materia di diversi studi con diverse tecniche strumentali. Si è trovato che durante la calcinazione a 773 K, il vanadio che si trova principalmente come specie tetraedrica va a formare polivanadati. Il fattore più importante è che la natura di queste catene è risultata simile per tutti i campioni analizzati aventi differenti quantità di vanadio. Questo risultato spiega la simile selettività catalitica ad alcuni livelli di conversione, ma è in contrasto con il fatto che la loro attività per atomo di vanadio aumenta con l'aumentare della carica di vanadio. È stato assunto che l'attività catalitica è determinata dalla distanza tra le catene vanadio polimerico e aumenta con l'aumentare delle interazioni laterali. Studi di spettroscopia Raman su catalizzatori testati nella deidrogenazione ossidativa del butano hanno proposto che per campioni con copertura vicina al monostrato, una grande frazione di vanadio è sviluppata bidimensionalmente, mentre per campioni a basse cariche sono presenti specie isolate di VO_x . La differenza nell'attività e selettività è stata interpretata in termini di forza dei legami della struttura degli atomi di ossigeno del catalizzatore. È stato rilevato che per campioni a basse cariche la struttura degli atomi di ossigeno era legata più fortemente dei catalizzatori ad alta carica. La diminuzione della mobilità degli atomi di ossigeno porta a

una minore attività e ad una maggiore selettività, come osservato per molte reazioni di ossidazione di idrocarburi.

Vanadio supportato su titania [9]

L'ossidazione di butano sia su catalizzatori monostrato che multistrato produce solo ossidi di carbonio. La velocità di reazione al variare della concentrazione dell'ossigeno è stata trovata essere proporzionale alla quantità delle specie V=O nel catalizzatore. L'attività specifica di questa specie, in entrambi i catalizzatori anatase-rutilo supportati è più bassa di quella della V_2O_5 non supportata, indicando l'effetto negativo del supporto sull'attività. Questo è in contrasto sulle conoscenze degli effetti promotori del supporto TiO_2 sull'attività del vanadio su molte altre reazioni di ossidazione. I catalizzatori a base di vanadio supportato su titania sono risultati meno selettivi nella deidrogenazione ossidativa di quelli che utilizzano come supporto silice o allumina. Questo è in parte inatteso, perché le specie di vanadio trovate sulla titania sono simili a quelle rilevate su l'allumina o sulla silice. Comunque la natura del monostrato di vanadio sulla titania in qualcosa è differente da quello su silice o allumina. Possiede un'alta concentrazione di specie monovanadili che forniscono un'alta disponibilità di ossigeno sulla superficie. Perciò l'ossigeno è facilmente rimovibile dal catalizzatore e viene ripristinato da un efficace trasferimento dalla fase gas alla superficie. Assumendo che questa proprietà favorisca l'inserzione dell'ossigeno nelle reazioni con le molecole, non si comprende il perché i catalizzatori supportati su titania non sono selettivi nelle reazioni di deidrogenazione ossidativa.

Natura dei siti attivi e selettivi [9]

I siti attivi per la deidrogenazione ossidativa sono generalmente riconosciuti come le specie di vanadio tetraedrico, ma le opinioni riguardo la struttura del VO_4 sono differenti. Alcune ricerche assegnano la selettività ad alcheni alla presenza di siti isolati tetraedrici di VO_4 i quali sono possibili sulla superficie del catalizzatori supportati contenenti basse quantità di vanadio così come gli ortovanadati, dove tutti gli ioni ossigeno sono a ponte tra gli ioni del vanadio e del metallo. Altri sono a favore di unità V_2O_7 con struttura pirovanadato che possono essere viste come una coppia di VO_4 tetraedrici tenuti assieme da un ponte ossigeno. Questi ioni ossigeno risultano molto più facili da rimuovere dal reticolo a differenza degli altri ioni ossigeno, promovendo la formazione di prodotti contenenti ossigeno. Al contrario, i siti isolati di VO_4 non contengono ossigeni a ponte tra due ioni vanadio, la reazione predominante è la deidrogenazione. Questi modelli fanno uso di concetto di sito isolato e degli effetti della forza del legame metallo-ossigeno sulla selettività. In principio, è possibile spiegare l'effetto modificante del catione componente sugli ioni vanadio i quali inducono un

cambiamento sullo stato elettronico o delle proprietà acido-base dei siti adsorbiti attraverso i legami $V^{5+}-O^{2-}-M^{n+}$. Se M^{n+} è meno elettronegativo del V^{5+} , e se il rapporto M^{n+}/V^{5+} è grande, l'adsorbimento dei siti diventa più basico, e viceversa. La superficie basica facilita il desorbimento degli alcheni, più loro sono basici, questo previene la loro ossidazione a ossidi di carbonio. La struttura V_2O_7 è considerata favorevole alla deidrogenazione ossidativa di alcani. Evidenziando il ruolo del ponte ossigeno V-O-V nella formazione dell'acqua, generando due cationi V^{4+} . Questo dà origine a un modello dinamico nel quale la struttura locale cambia da unità di V_2O_7 a due unità VO_3 . La stabilizzazione dello ione V^{4+} associato alla lacuna dell'ossigeno è stato proposto come responsabile dell'alta selettività nella deidrogenazione della struttura del pirovanadato.

CAPITOLO 3: PARTE SPERIMENTALE

3.1) PREPARAZIONE DEI CAMPIONI SUPPORTATI

V/ γ Al₂O₃

Il supporto di γ Al₂O₃ è stato ottenuto mediante la tecnica del sol-gel con le seguenti condizioni. Si è impiegato come precursore alluminio tri-sec-butossido. La reazione di idrolisi è stata condotta a 90°C per favorire la formazione della bohemite. Il rapporto tra i reagenti impiegati è il seguente:

Al-tri-But: H₂O:HNO₃ (65%) = 1:79.3:0.014

Il sol finale è stato essiccato in stufa in modo da ottenere un solido che è stato poi calcinato a 400°C. La deposizione è avvenuta per contatto, per 24 ore, della polvere di γ Al₂O₃ con una soluzione metavanadato di ammonio alla concentrazione di circa 500 mg/l con un rapporto volume di soluzione (l) col precursore e massa di supporto (g) di 0.6. In seguito il catalizzatore è stato essiccato in stufa a 100°C per 1 notte e calcinato.

V/SiO₂

Per tutti i catalizzatori supportati su silice la procedura di preparazione è identica, è stata eseguita una impregnazione umida. Sono tutte applicazioni di 150 cc di una soluzione (a diversa concentrazione) di ammonio vanadato. Si tira a secco in rotavapor e si calcina a 550°C.

3.2) TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

Le tecniche utilizzate per la caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori vengono qui di seguito brevemente riassunte.

Misura aree superficiali (metodo BET a un punto)

L'apparecchio utilizzato è un Sorpty 1700 della Carlo Erba, il gas adsorbito è azoto. Il campione, dopo essere stato pesato, viene riscaldato a 120°C sotto vuoto per eliminare l'acqua e altri gas eventualmente adsorbiti sulla superficie. A questo punto il campione viene mantenuto a temperatura costante in un bagno di azoto liquido mentre l'apparecchio invia lentamente azoto gassoso, che adsorbe fisicamente sul solido. Nota la pressione di adsorbimento e il volume del gas adsorbito è possibile, tramite l'equazione di BET, risalire al volume del monostrato e, da questo, conoscendo le dimensioni di una molecola di N₂, all'area superficiale del campione.

Analisi XRD

Gli spettri di diffrazione ai raggi X, sono stati eseguiti con il metodo delle polveri utilizzando un diffrattometro “Philips PW 1.050/81” a goniometro verticale. La radiazione incidente, è prodotta da un tubo anticatodo a CuK_α con $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$. L’attribuzione delle bande, è stata effettuata in base ai valori di “d” determinati con la relazione di Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) e confrontati poi con i valori delle tabelle ASTM.

Analisi spettroscopica Raman

Gli spettri sono stati registrati in aria a temperatura ambiente utilizzando uno strumento Renishaw 1000, equipaggiato con microscopio cofocale Leika DMLM con obiettivi 5X, 20X, 50X. Videocamera CCD; portacampioni motorizzato XYZ con risoluzioni fino a $0.5 \mu\text{m}$; Laser a ioni Argon 514 nm (verde).

Analisi Temperature programmed reduction/oxidation (TPR/O)

Gli spettri di riduzione e ossidazione dei catalizzatori sono stati ricavati utilizzando lo strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest. Per le prove di riduzione è stato usato un flusso di H_2 al 5% in Ar di 20 cc/min, mentre per l’ossidazione è stato usato un flusso di O_2 al 5% in He di 20 cc/min. Sia per l’ossidazione che per la riduzione è stata utilizzata la stessa programmata di temperatura:

- inizio a 60°C
- incremento di 10°C/min fino a 650°C
- T costante a 650°C 30 min

Lo strumento utilizza come rivelatore un TCD, il cui segnale viene elaborato dal computer tramite il software fornito con lo strumento.

Spettroscopia UV-VIS DRS

L’analisi è stata effettuata in riflettanza diffusa, utilizzando un apparecchio Perkin-Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19, dotato di sfera integratrice. Gli spettri delle polveri dei campioni sono stati registrati tra i 190 e i 1200 nm, con una velocità di scansione di 480 nm/min e sono stati trasformati in termini di $F(R)$, utilizzando la legge di Kubelka-Munch.

3.3) IMPIANTO PER LA CONDUZIONE DELLE PROVE CATALITICHE E SISTEMA DI ANALISI

L'impianto sperimentale utilizzato per condurre le prove catalitiche è schematizzato in figura 3.1.

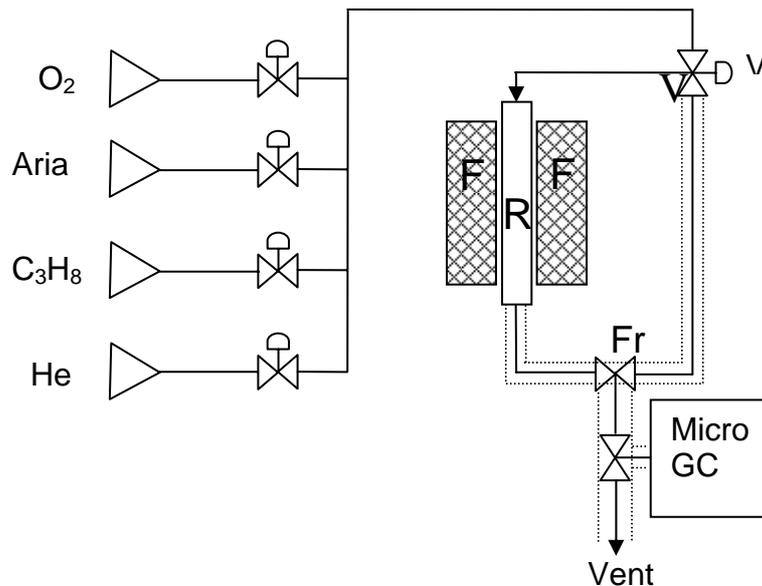


Fig. 3.1: Schema dell'impianto da laboratorio; R: Reattore, F: Forno riscaldante, V: valvola a tre vie (entrate-uscite), Fr: fasce riscaldanti.

L'impianto può essere diviso in tre sezioni:

alimentazione; qui sono situati i dispositivi di invio e misura dei flussi dei gas in ingresso al reattore;

reazione; in questa zona sono presenti il reattore (R) e il forno riscaldante (F);

analisi; microgascromatografo

I reagenti utilizzati per la reazione (propano, ossigeno ed elio) sono tutti gassosi e prima di essere inviati al reattore, vengono regolati mediante "mass flowmeters". Prima del reattore è inserito un flussimetro a bolle in parallelo per il controllo dei flussi alimentati.

Il reattore è di tipo tubolare a letto fisso ed opera in continuo a pressione atmosferica. E' costituito da un tubo di quarzo lungo 46 cm e con un diametro interno di 13 mm. Un setto di silicio all'interno del reattore

funge da supporto al catalizzatore permettendo al contempo, il passaggio del flusso dei gas.

Il reattore è inserito in un forno costituito da un blocco di materiale refrattario circondato da resistenze; il tutto è racchiuso in un cilindro di ottone ed è coibentato per isolare il più possibile dall'ambiente circostante.

Nel forno è inserita una guaina in acciaio inox, all'interno della quale si pone una termocoppia mobile in ferro/costantina che permette di impostare, tramite pannello di controllo, la temperatura di reazione voluta.

Anche nel letto catalitico viene introdotta una guaina analoga alla precedente, in cui un'altra termocoppia mobile consente di rilevare la temperatura di reazione.

I catalizzatori vengono caricati nel reattore in granuli con dimensioni comprese fra 0.64 e 0.85 mm (30-40 mesh), tali da permettere di trascurare la diffusione intraparticellare.

La linea in uscita dal reattore viene riscaldata in modo da sfavorire eventuali reazioni parassite come polimerizzazione o condensazione di gas in linea. La temperatura di esercizio è di 200°C all'interno delle linee, in uscita dal reattore e nel punto di prelievo.

La linea in uscita dal reattore è collegata direttamente al microgascromatografo, che autocampiona e analizza la corrente uscente.

I gas vengono analizzati in un sistema costituito da tre colonne di diverso tipo:

Modulo A: Plot Q: analisi C2 – C3 – CO₂.

Modulo B: OV - 1:Acido Acetico, Acido Acrilico, Acroleina, Formaldeide.

Modulo C:a) Precolonna Plot U

b)MS 5 A Plot : H₂ – O₂ - CO

Il carrier gas utilizzato è elio proveniente da bombola separata dalla linea di alimentazione.

Il rilevatore utilizzati in questo sistema di analisi è un TCD.

3.4) CONDUZIONE DELLE PROVE CATALITICHE

I catalizzatori vengono testati sull'impianto di laboratorio sia in coalimentazione, che in redox-decoupling (tecnica introdotta grazie all'apporto di ricerche già compiute presso i laboratori *Snamprogetti* di Milano), per simulare la reazione industriale in un reattore a letto fluidizzato circolante.

Coalimentazione (co-feed): è la condizione classica in cui vengono alimentati in continuo al reattore paraffina e ossidante. La miscela di reazione contiene il 20% di propano, il 20% di ossigeno ed il restante 60% di elio. Il flusso totale è di 54 ml/min, per le prove effettuate a tempo di contatto 2 s. La temperatura di reazione viene variata dai 350 ai 550°C.

Redox-decoupling: questa tecnologia prevede l'alimentazione della sola paraffina previa ossidazione del catalizzatore in aria alla temperatura di 550°C e a pressione atmosferica. La tecnica consiste di tre stadi che si succedono ciclicamente: il primo, della durata di 40 minuti, prevede l'ossidazione del catalizzatore in aria (54 ml/min, $\tau=2s$), nel secondo una corrente di elio (54 ml/min) elimina i residui di ossigeno non reagito e il terzo, vero e proprio stadio reattivo, prevede l'alimentazione della paraffina diluita in elio (20% di propano in elio, flusso totale di 54 ml/min).

I prodotti di reazione determinati in uscita dal reattore sono i seguenti:

- da reazione di deidrogenazione ossidativa: propilene, acqua.
- da reazione di cracking: metano, etano, etilene ed idrogeno (per quanto riguarda la formazione di idrogeno non si esclude anche la presenza di un contributo di deidrogenazione catalitica classica).
- da reazione di combustione di propilene e propano: monossido e biossido di carbonio e acqua.
- da reazioni di ossidazione parziale: prodotti ossigenati (acido acetico, acetone, acroleina, acido acrilico).

Inoltre vengono analizzati l'ossigeno ed il propano non convertiti.

Per le varie prove vengono calcolate:

Conversione del propano (X):

$$X_{C_3H_8} = \frac{V_{C_3H_8,in} - V_{C_3H_8,out}}{V_{C_3H_8,in}}$$

$V_{C_3H_8,in}$: percentuale volumetrica del propano in entrata al reattore.

$V_{C_3H_8,out}$: percentuale volumetrica del propano in uscita dal reattore.

Selettività (S_p) in propilene, CO, CO₂, leggeri, prodotti ossigenati:

$$S_p = \frac{(V_{P,out} - V_{P,in})/v_P}{(V_{C_3H_8,in} - V_{C_3H_8,out})/v_{C_3H_8}}$$

$v_{C_3H_8}$: coefficiente stechiometrico del propano

v_P : coefficiente stechiometrico del prodotto

$V_{p,in}$: percentuale volumetrica del prodotto in entrata al reattore

$V_{p,out}$: percentuale volumetrica del prodotto in uscita dal reattore

Bilancio al carbonio:

$$Bil C = \sum S_p$$

CAPITOLO 4: CARATTERIZZAZIONE

4.1) CATALIZZATORI A DIVERSO CONTENUTO DI V_2O_5 SUPPORTATI SU $\gamma-Al_2O_3$

Un parametro importante per i catalizzatori supportati è costituito dalla quantità di fase attiva depositata sul supporto. Tanto minore è la quantità di fase attiva, tanto maggiore sarà la possibilità di avere l'ossido disperso (fino al caso estremo di specie monomeriche isolate), e, quindi, la possibilità di ottenere una fase attiva generata dall'interazione metallo-supporto che avrà di conseguenza caratteristiche diverse da quelle dello stesso ione dell'ossido corrispondente. D'altra parte, una quantità di componente attivo troppo bassa porterà necessariamente ad un basso numero di centri attivi per unità di peso del catalizzatore (quindi ad un catalizzatore potenzialmente poco attivo), e ad un possibile contributo del supporto nella reazione.

In tabella 4.1 vengono elencati i campioni preparati mediante impregnazione di vanadio su allumina. I catalizzatori sono costituiti da quantità crescenti di vanadio identificati da un numero progressivo e dalla loro % in peso.

Tabella 4.1 Campioni utilizzati per le prove catalitiche.

Campione, n	% in peso V_2O_5
1	2
2	7
3	10
4	15

4.2) CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA

Misura dell'area superficiale

In tabella 4.2 sono riportati i valori di area superficiale per i campioni freschi utilizzati nelle prove catalitiche sia in condizioni di co-feed sia in condizioni redox-decoupling. Non si osservano differenze significative al variare della quantità di fase attiva.

Tabella 4.2 Area superficiale dei campioni

Campione, n	% in peso V_2O_5	Area superficiale, m^2/g
1	2	234
2	7	227
3	10	255
4	15	191

Caratterizzazione mediante diffrazione di raggi X

In figura 4.1 sono riportate le figure di diffrazione di raggi X dei campioni freschi al 10 % e 15% supportati su allumina.

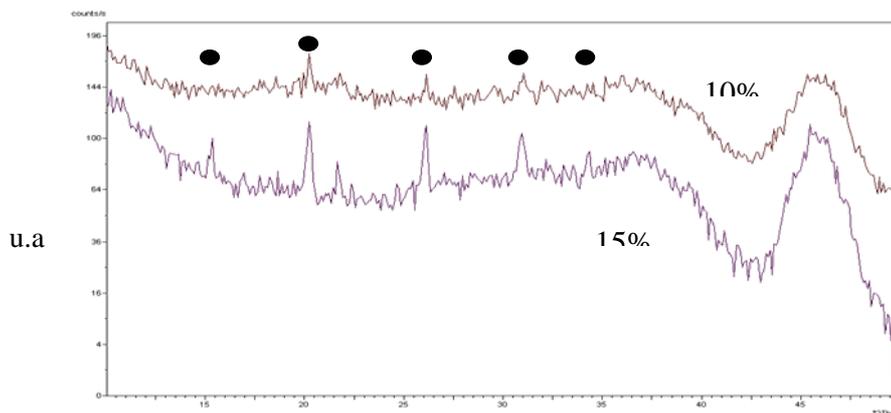


Figura 4.1: Diffrattogramma ai raggi X dei campioni freschi al 10 e 15% supportati su allumina. ● V_2O_5 .

Mediante un confronto dei riflessi con quelli contenuti nel data base JCPDS si può riscontrare la presenza di V_2O_5 in forma cristallina, questo non avviene per i campioni a minor contenuto di vanadio, probabilmente

perché è presente o in forme amorfe, o in specie isolate, o come monostrato, o come sistemi reticolari bidimensionali.

Caratterizzazione mediante spettroscopia Raman

Nelle figure 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 sono riportati gli spettri Raman dei campioni freschi al 15, 10, 7 e 2% di vanadio.

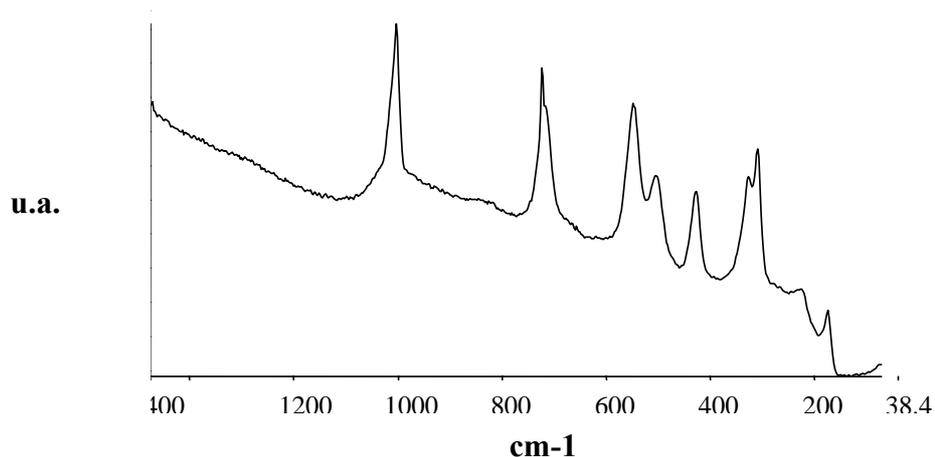


Figura 4.2: Spettro Raman del campione al 15% di vanadio su allumina.

Lo spettro del campione al 15% di vanadio su allumina presenta i picchi caratteristici della V_2O_5 cristallina. Il campione si presenta omogeneo in quanto le diverse aree in cui vengono effettuate le analisi presentano tutte lo stesso spettro con i picchi della V_2O_5 cristallina.

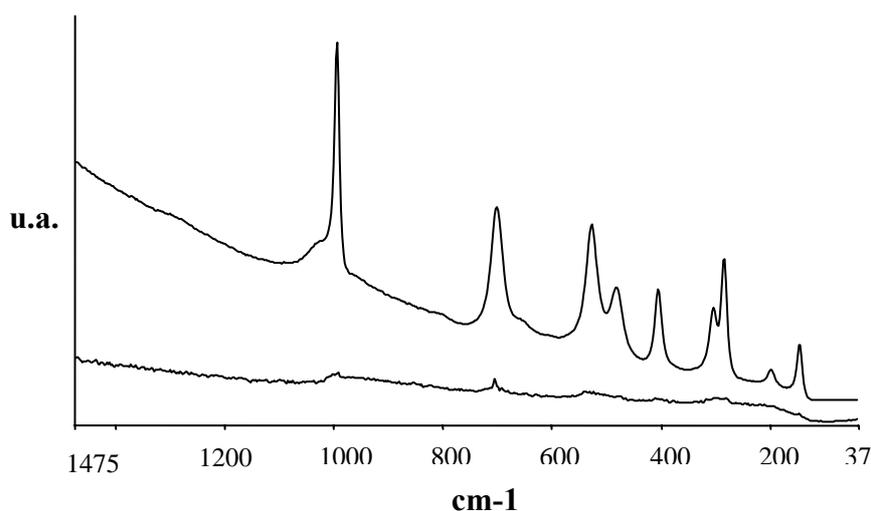


Figura 4.3: Spettro del campione al 10% di vanadio su allumina fresco.

Il campione come possiamo osservare dagli spettri, risulta disomogeneo, eseguendo l'analisi Raman su diversi punti del campione, si possono evidenziare zone nelle quali è presente V_2O_5 cristallina e zone nelle quali è presente una specie di vanadio che produce uno spettro simile a quello del vanadio disperso. Le due zone sono rilevabili già con un obiettivo a 50 ingrandimenti ad indicare una disomogeneità macroscopica con generazione, quindi, di domini omogenei di V_2O_5 o di vanadio disperso. Probabilmente il vanadio ha una certa tendenza a distribuirsi sulla superficie dell'allumina infatti per frequenze intorno a $940-950\text{ cm}^{-1}$ si osserva una spalla probabilmente attribuibile a sistemi di vanadio polimerico dispersi, ma ha una tendenza maggiore a legarsi con se stesso per dare reticoli omogenei di V_2O_5 .

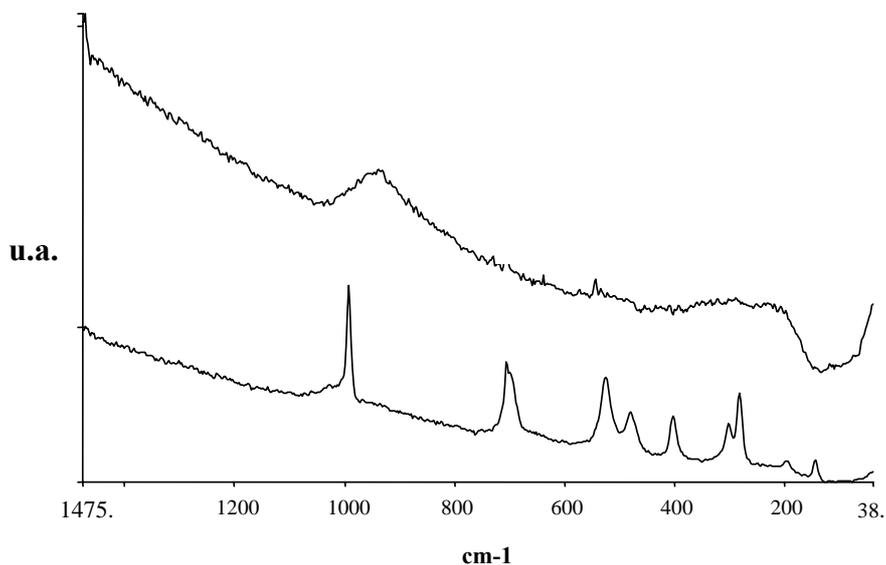


Figura 4.4: Spettri del campione fresco al 7% di vanadio su allumina.

Anche per il campione al 7% vengono effettuati spettri in diverse posizioni, che, come per il 10% presenta zone in cui è presente la V_2O_5 cristallina, di colore giallo arancione, e delle zone di colore tendente al grigio in cui è presente vanadio disperso, infatti anche in questo caso è presente una spalla attorno a 940 cm^{-1} attribuibile a vanadio polimerico.

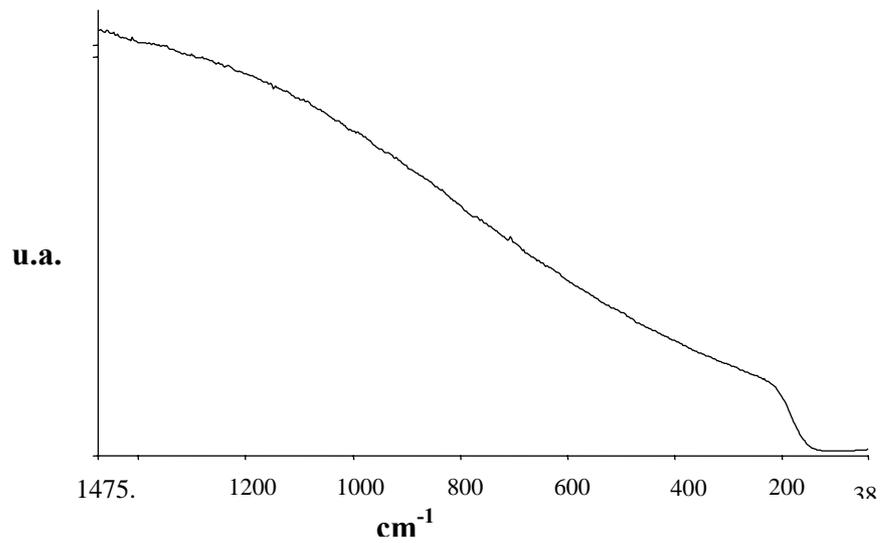


Figura 4.5: Spettro del campione fresco al 2% di vanadio su allumina.

Per il campione al 2% di vanadio, le interferenze del supporto generano una deriva del segnale per Raman shift più elevati rendendo difficoltosa l'identificazione dei segnali relativi ai possibili sistemi V-O presenti [32,33].

Caratterizzazione mediante spettroscopia a riflettanza diffusa

In figura 4.6 sono riportati gli spettri UV/VIS-DRS dei catalizzatori freschi supportati su allumina al 2, 7, 10, 15% di vanadio.

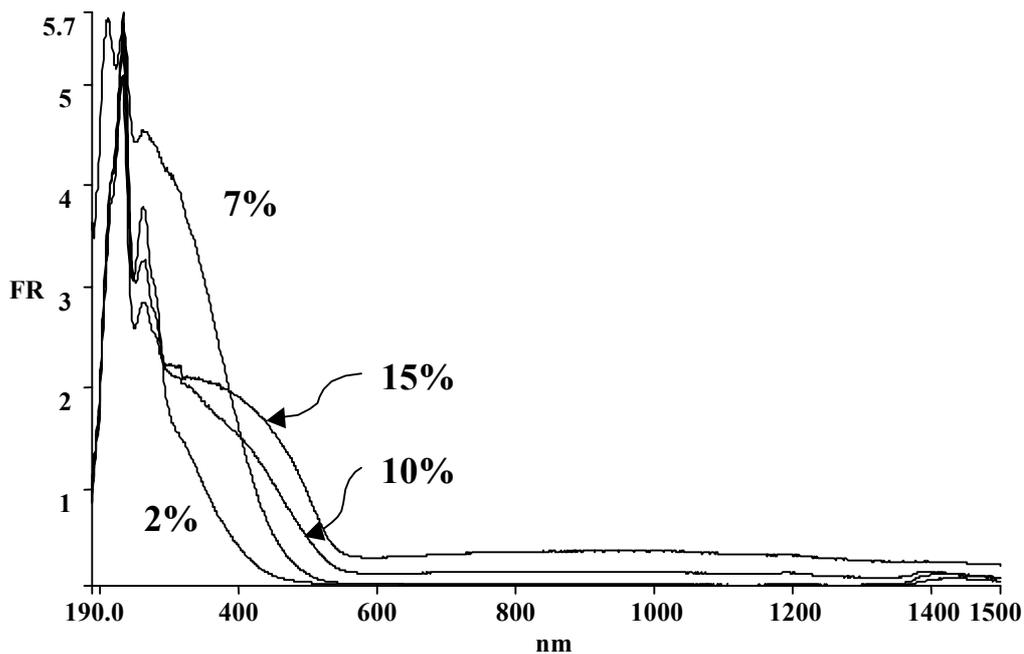


Figura 4.6: spettri UV/VIS dei catalizzatori freschi supportati su allumina.

Nella regione a più alta energia, le bande intorno a 220-280 nm, sono attribuibili al supporto, come evidenziato dallo spettro della sola Al_2O_3 che qui non è stato riportato. Le bande tra 420 nm ed i 480 nm, possono essere assegnate alle transizioni delle specie di V^{5+} coordinate ottaedricamente. La coppia di bande attorno intorno a 400 e 480 nm è caratteristica della fase cristallina di V_2O_5 . Nella regione alta dello spettro, le bande tra 625 e 770 nm sono attribuibili alle transizioni d-d del V^{4+} , tra 700 e 800 nm sono attribuibili al V^{4+} coordinato ottaedricamente [34,35,36].

Per il campione al 2%, oltre ai segnali relativi al supporto, è presente un segnale centrato intorno a 300 nm attribuibile a specie di V^{5+} coordinato tetraedricamente (probabilmente tetraedri di vanadio isolato). Nei campioni con il 10 e 15% di vanadio, abbiamo la comparsa di una nuova banda a circa 450 nm riscontrabile anche nella V_2O_5 cristallina e attribuibile a forme di vanadio coordinato ottaedricamente. Nella zona a bassa energia possiamo

vedere che, solo per i campioni con contenuto di vanadio > 10%, si verifica un innalzamento della linea di base a causa di transizioni d-d del V^{4+} .

Si può concludere quindi che i catalizzatori supportati su allumina, mostrano strutture di vanadio coordinato sia tetraedricamente che ottaedricamente. Da queste investigazioni è possibile dedurre che il vanadio sia presente come V_2O_5 , com'è confermato anche dall'XRD.

Caratterizzazione mediante riduzione e riossidazione in programmata di temperatura (TPR/O).

Per studiarne le proprietà ossidoriduttive, i campioni sono stati caratterizzati mediante TPR/O. Questa tecnica permette di studiare la riducibilità degli ioni metallici coinvolti in una reazione di tipo redox e la loro riossidabilità.

Nelle figure 4.7 e 4.9 sono riportati i profili di riduzione e riossidazione dei campioni freschi che hanno subito trattamento termico in aria a 550 °C. In figura 4.8 viene riportato il consumo di idrogeno contro la percentuale di ossido di vanadio su allumina per i catalizzatori freschi.

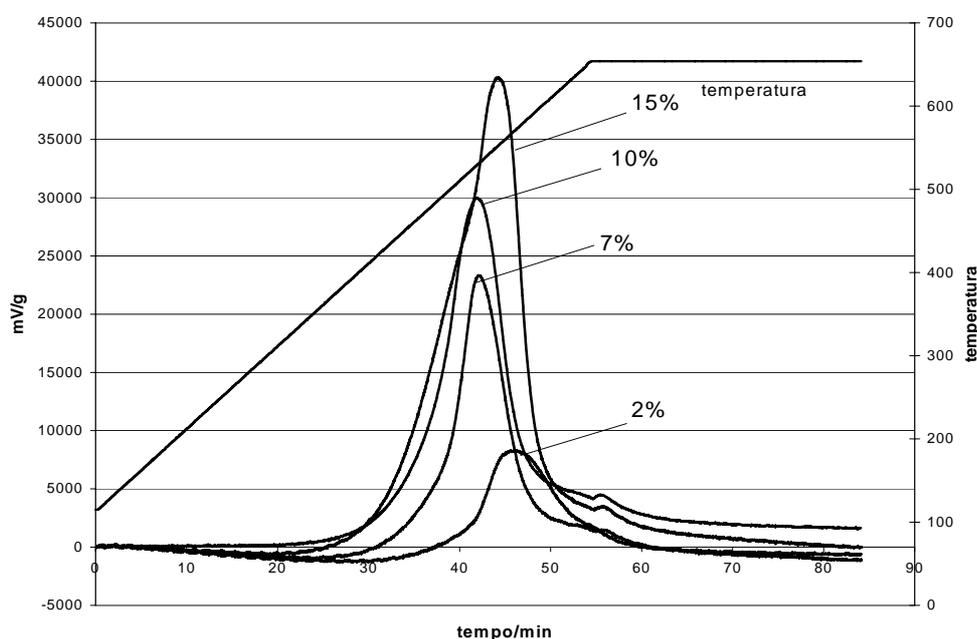


Figura 4.7 Profili di riduzione per i campioni freschi.

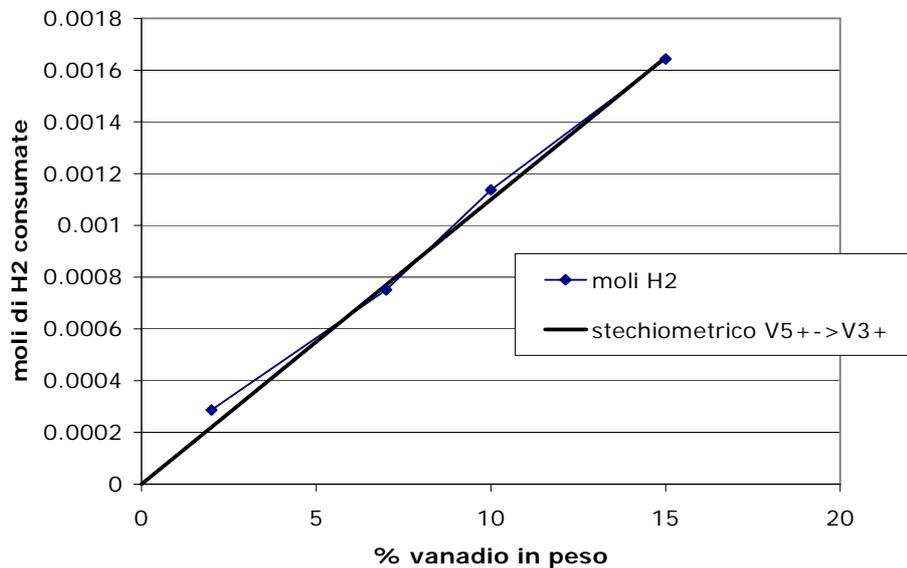


Figura 4.8: consumo di idrogeno contro la percentuale in peso di V_2O_5 su allumina per il catalizzatore fresco.

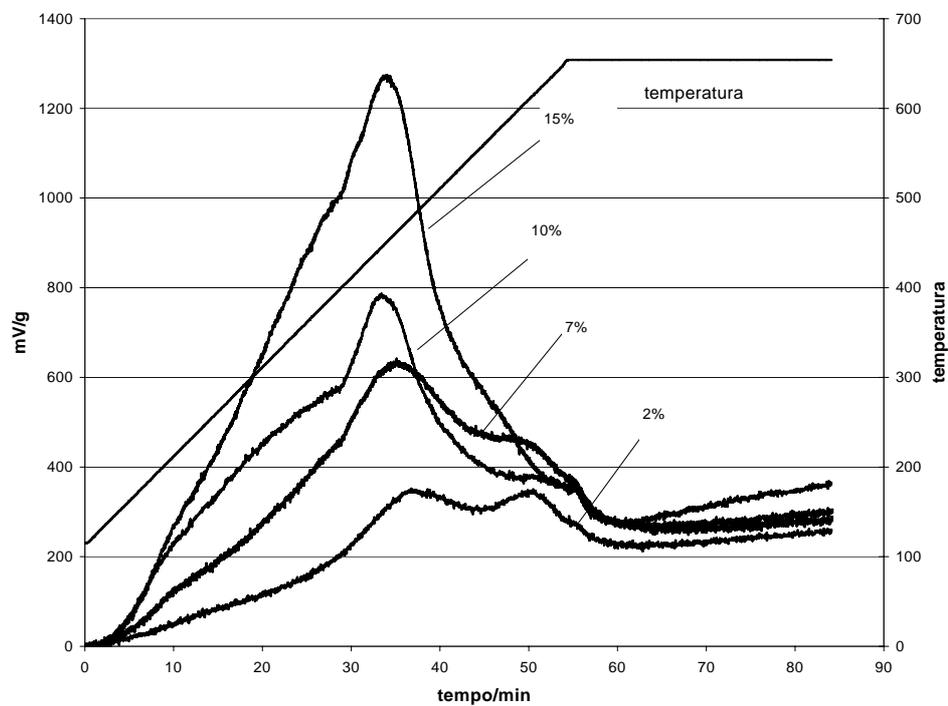


Figura 4.9: Profili di ri-ossidazione per i campioni freschi.

Dai profili di riduzione e di ri-ossidazione dei campioni 1-4 si osserva un picco di riduzione nei campioni 1-2, e un picco “satellite”, a più alta temperatura, nel caso dei campioni 3 e 4. Il primo picco è attribuibile alla riduzione dello ione V^{5+} presente nel monolayer, mentre il picco meno intenso è riconducibile alla riduzione di vanadio presente sotto forma di aggregati cristallini o microcristallini di ossido di vanadio [30]. L'intensità dei picchi di riduzione è proporzionale al contenuto di vanadio nel campione. Il campione di vanadio al 2% presenta una temperatura di riduzione superiore rispetto alle altre specie presenti, probabilmente il vanadio interagisce col supporto formando specie più difficilmente riducibili. Il profilo di riduzione del vanadio al 15% presenta oltre al picco principale un flesso, dovuto probabilmente alla riduzione di due specie differenti di vanadio: il monostato e la fase cristallina di V_2O_5 . Per quanto riguarda i profili di ri-ossidazione, i campioni 1 e 2, hanno un picco di ri-ossidazione a bassa temperatura, ed una seconda componente a temperatura più alta. Questo secondo picco è possibile assegnarlo alla ri-ossidazione dell'ossido di vanadio presente nella forma di aggregato cristallino o microcristallino. Il picco a bassa temperatura è invece attribuibile al monolayer di ossido di vanadio, cioè alle specie di vanadio interagenti col supporto. Nella figura 4.8, dove viene riportata la quantità di idrogeno consumata in funzione della percentuale di vanadio su allumina, è rappresentata la retta teorica del consumo di idrogeno nel caso in cui avvenga la riduzione da V^{5+} a V^{3+} (ovvero un salto di riduzione pari a $2 e^-$), si osserva come la quantità di idrogeno effettivamente consumata corrisponda a tale riduzione, questo significa che se il catalizzatore fresco si trova nel suo massimo stato di ossidazione nelle condizioni in cui operiamo la riduzione in programmata di temperatura, si riduce fino a V^{3+} .

Nelle figure 4.10 e 4.12 sono riportati i profili di riduzione e ri-ossidazione dei campioni scaricati a $550^\circ C$ dopo la co-alimentazione. Nella figura 4.11 viene riportato il consumo di idrogeno contro la percentuale di ossido di vanadio su allumina per i catalizzatori che hanno lavorato in co-alimentazione.

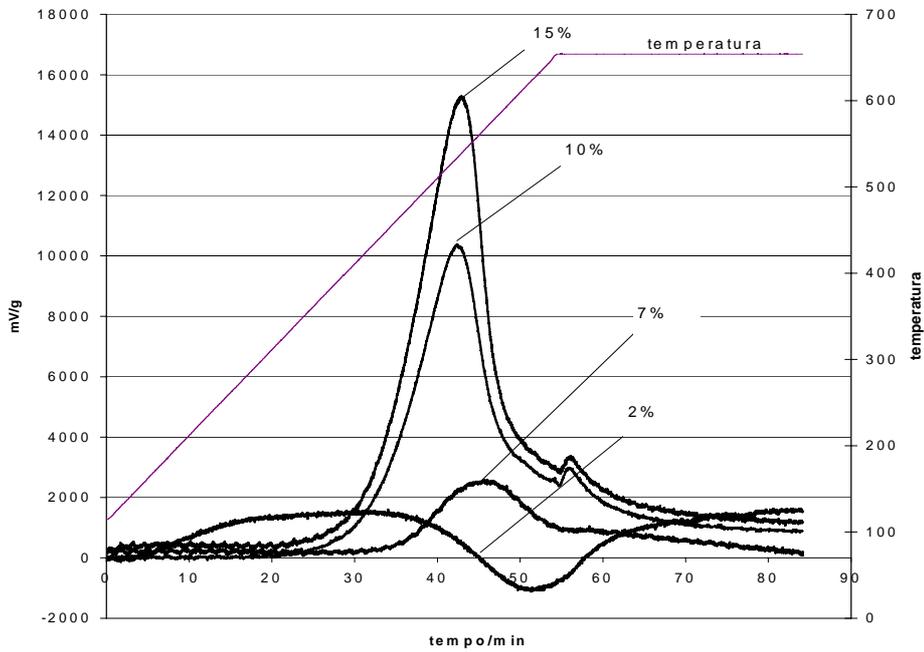


Figura 4.10: Profili di riduzione dei campioni scaricati a 550°C dopo co-alimentazione.

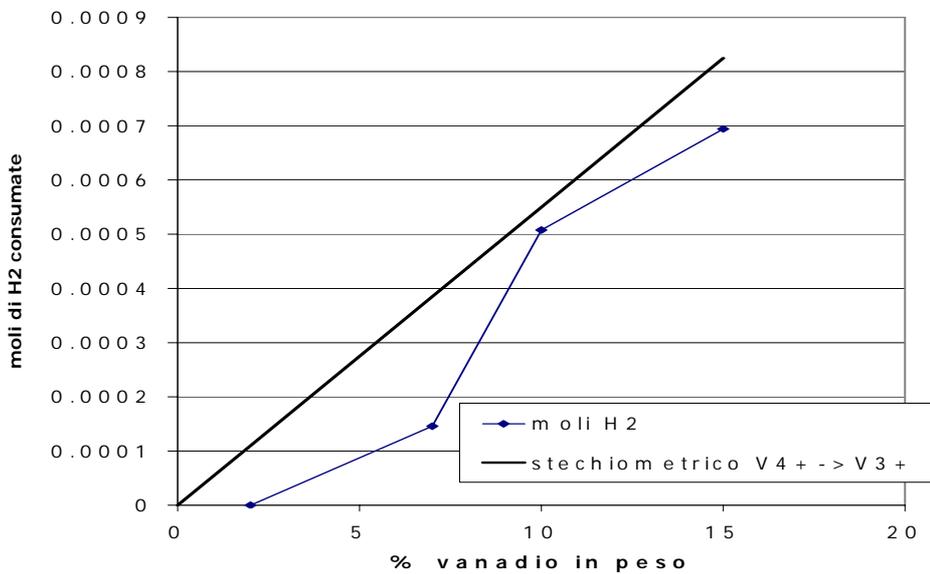


Figura 4.11: consumo di idrogeno contro la percentuale di vanadio per catalizzatori scaricati dopo la co-alimentazione.

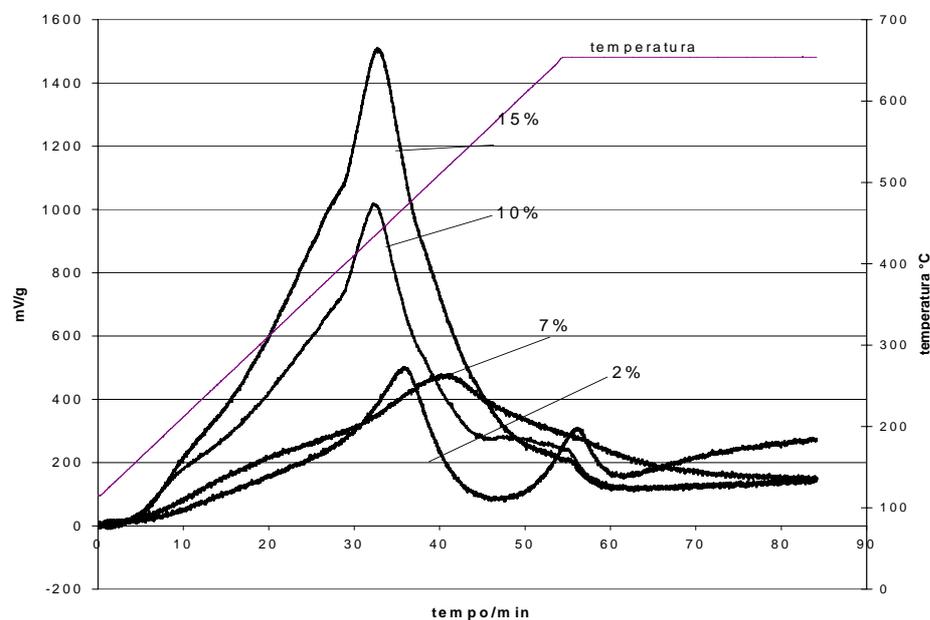


Figura 4.12: profili di riossidazione dei campioni scaricati a 550°C dopo co-alimentazione.

Da un confronto dei profili di riduzione e di riossidazione dei campioni scaricati dopo la reazione in co-alimentazione e quelli freschi, possiamo osservare come la quantità di idrogeno utilizzato per la riduzione del catalizzatore sia inferiore a quella utilizzata per ridurre il catalizzatore fresco. Questo indica che il catalizzatore durante la reazione a 550°C, incontra una miscela gassosa con caratteristiche riducenti, infatti a questa temperatura abbiamo già ampiamente consumato tutto l'ossigeno introdotto con l'alimentazione nei primi strati catalitici, mentre la quantità di propano nella corrente gassosa rimane rilevante. In queste condizioni la maggior parte del letto catalitico si trova in presenza di un sistema gassoso riducente, il catalizzatore lavora quindi in assenza di ossigeno perdendo la possibilità di riossidarsi come nel classico schema catalitico di tipo Mars Van Krevelen. I profili di ri-ossidazione presentano due picchi, più evidenti per i campioni al 10% e 15%, meno per quelli al 7% e 2%, sono dovuti probabilmente alla ri-ossidazione di 2 diverse specie di vanadio : V^{5+} e V^{3+} . Dal grafico del consumo di idrogeno per i catalizzatori a diverso contenuto di vanadio, risulta una quantità di idrogeno consumata minore rispetto a quella teorica necessaria per ridurre il V^{4+} a V^{3+} ; questo significa

che dopo aver lavorato in co-alimentazione non tutto il catalizzatore sia presente come V^{4+} ma potrebbe trovarsi in una forma più ridotta.

Nelle figure 4.13 e 4.15 sono riportati i profili di riduzione e di ri-ossidazione dei catalizzatori scaricati a $550^{\circ}C$ dopo la reazione in redox-decoupling. Nella figura 4.14 è riportato il consumo di idrogeno contro la percentuale di vanadio per i catalizzatori scaricati dopo aver lavorato in condizioni redox .

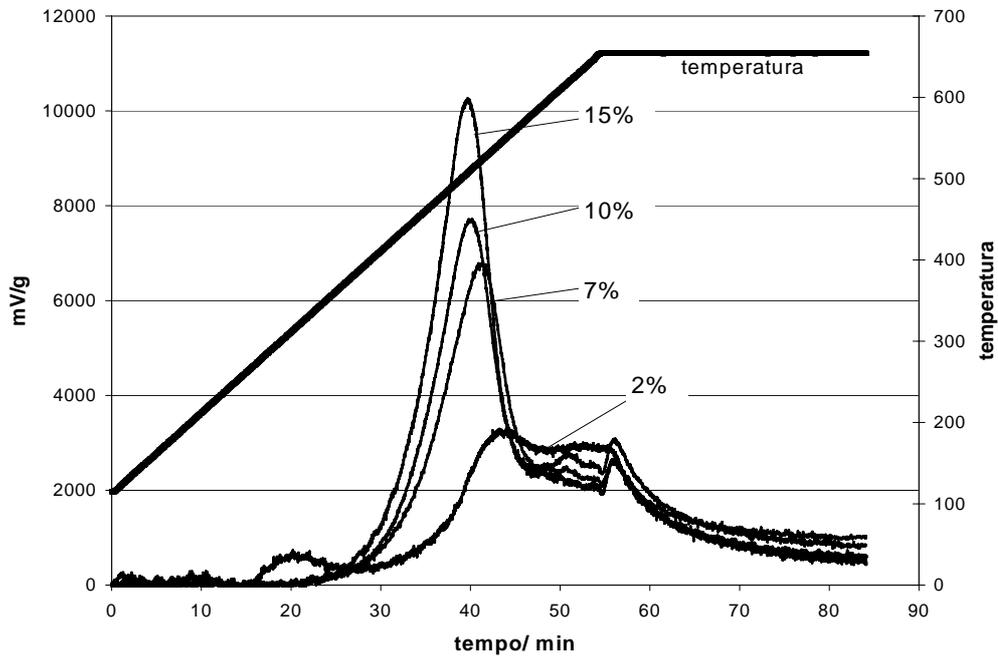


Figura 4.13: profili di riduzione dei catalizzatori scaricati a $550^{\circ}C$ dopo la reazione in redox-decoupling.

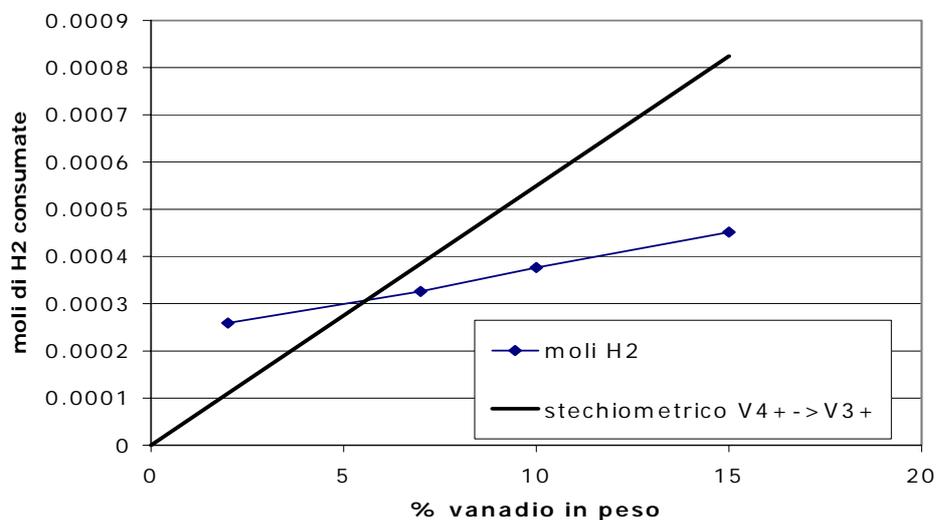


Figura 4.14 :consumo di idrogeno contro la percentuale di vanadio per i catalizzatori scaricati dopo la redox-decoupling.

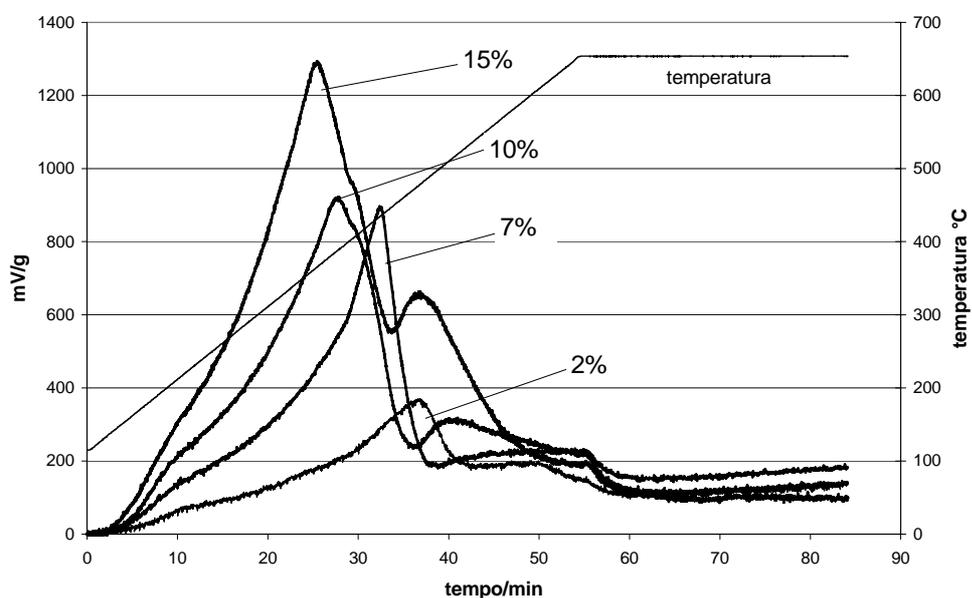


Figura 4.15: profili di ri-ossidazione dei catalizzatori scaricati a 550°C dopo reazione in redox decoupling.

Se confrontiamo i profili di riduzione dei campioni freschi e quelli dei campioni scaricati dopo la reazione in redox, possiamo osservare come la quantità di idrogeno utilizzato per la riduzione del catalizzatore dopo la redox sia inferiore a quella utilizzata per ridurre il catalizzatore fresco, inoltre, la quantità di idrogeno utilizzata, è minore anche di quella utilizzata per ridurre il catalizzatore scaricato dalle prove in co-alimentazione. Questo indica che il catalizzatore, lavorando in assenza di ossigeno per tutta la durata della reazione, risulta ancor più ridotto dal propano dei campioni che lavorano in co-alimentazione. Inoltre oltre al picco principale, vi è un altro picco di riduzione a temperature più alte, appartenente probabilmente ad una specie di vanadio più difficilmente riducibile. Anche i profili di riossidazione presentano due picchi, più evidenti per i campioni al 10% e 15%, meno per quelli al 7% e 2%, sono dovuti probabilmente alla riossidazione di 2 diverse specie di vanadio. Dal grafico in cui è riportato il consumo di idrogeno rispetto alla percentuale di vanadio per i catalizzatori a base di ossido di vanadio su allumina, possiamo notare come la retta del consumo di idrogeno abbia una pendenza diversa rispetto a quella del consumo teorico di idrogeno per ridurre il V^{4+} a V^{3+} . Questo probabilmente significa che il vanadio dopo aver lavorato in condizioni redox, non si presenta come V^{4+} ma in una forma più ridotta in quanto l'idrogeno consumato per la riduzione è inferiore a quella teorica per passare dal V^{4+} a V^{3+} , inoltre potrebbe accadere che non tutto il vanadio presente risulti accessibile a causa della deposizione di coke.

4.3) Catalizzatori a diverso contenuto di V_2O_5 supportati su SiO_2

Catalizzatori SNAM

Un parametro importante per i catalizzatori supportati è costituito dalla quantità di fase attiva deposita sul supporto. Tanto minore è la quantità di fase attiva, tanto maggiore sarà la possibilità di avere l'ossido disperso (fino al caso estremo di specie monomeriche isolate), e quindi la possibilità di ottenere una fase attiva con caratteristiche diverse da quelle dello stesso ossido corrispondente. D'altra parte, una quantità di componente attivo troppo bassa porterà necessariamente ad un basso numero di centri attivi per unità di peso del catalizzatore (quindi ad un catalizzatore poco attivo), e ad un contributo rilevante del supporto nella reazione.

In tabella 4.3 vengono elencati i campioni preparati mediante impregnazione di vanadio su silice. I catalizzatori sono costituiti da quantità crescenti di vanadio (espresso come % peso di V_2O_5).

Tabella 4.3 Campioni utilizzati per le prove catalitiche

Campione, n	% peso V_2O_5
1	2
2	7
3	10
4	15

4.3.1) Caratterizzazione chimico-fisica

Misura dell'area superficiale

In tabella 4.4 sono riportati i valori di area superficiale per i campioni freschi utilizzati nelle prove catalitiche sia in condizioni di co-feed sia in condizioni redox-decoupling. Non si osservano differenze significative al variare della quantità di fase attiva.

Tabella 4.4 Area superficiale dei campioni

Campione, n	% peso V_2O_5	Area superficiale, m^2/g
1	2	280
2	7	274
3	10	260
4	15	254

Caratterizzazione XRD

In figura 4.16 sono riportati i patternes di diffrazione ai raggi X dei campioni freschi.

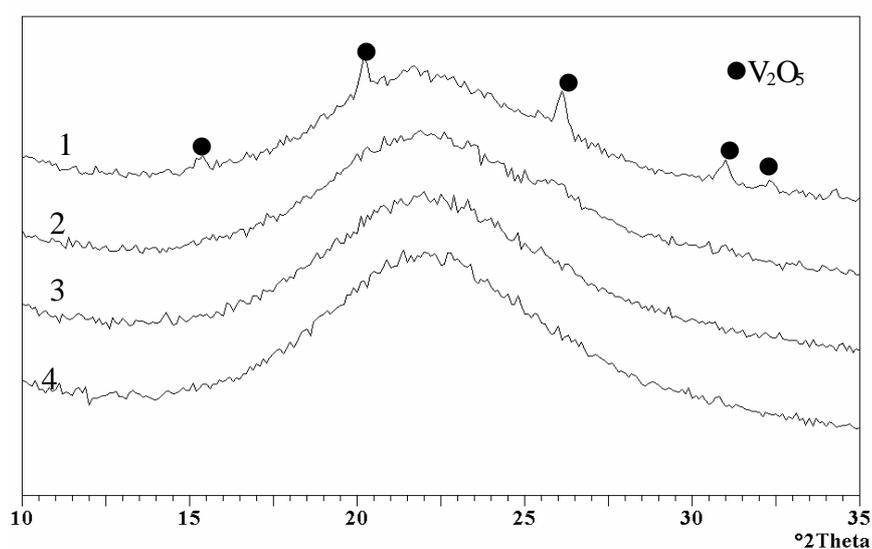


Figura 4.16: Diffratogramma ai raggi X dei campioni freschi

Il campione 1 è l'unico catalizzatore che mostra i riflessi della V_2O_5 cristallina. I campioni 2-4 mostrano solo i riflessi del supporto.

Di seguito sono riportati i diffrattogrammi dei campioni scaricati nelle diverse condizioni di reazione

- preox: scaricato dopo preossidazione in aria in reattore a 550°C , τ 2 s.
- Rid: scaricato ridotto dopo 15 minuti di reazione in redox-decoupling a 500°C τ 2 s.
- Riox: scaricato riossidato in aria a 550°C , τ 2 s dopo 15 minuti di reazione in redox-decoupling a 500°C τ 2 s.

In figura 4.17 sono riportati i patterns di diffrazione ai raggi X del campione al 15% V/SiO_2

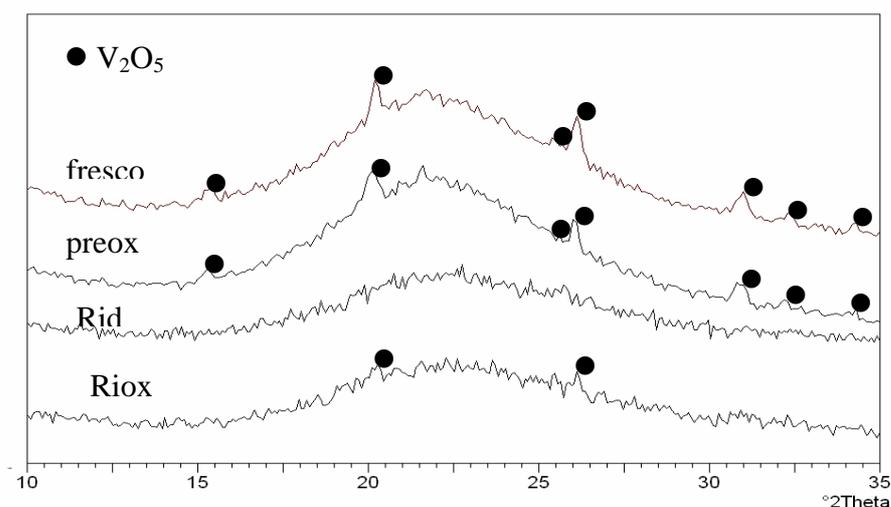


Figura 4.17: Diffrattogramma ai raggi X del campione 4

In figura 4.17 si può notare che tra i diffrattogrammi del campione fresco e quello preox non ci sono differenze, entrambi mostrano i riflessi della V_2O_5 cristallina. Questi non sono più presenti per il campione scaricato dopo la reazione in condizioni redox. Lo spettro del campione riossidato mostra meno riflessi di V_2O_5 cristallina, probabilmente perché la riossidazione non riesce a rigenerare la V_2O_5 cristallina.

In figura 4.18 sono riportati i patterns di diffrazione ai raggi X del campione al 10% V/SiO₂.

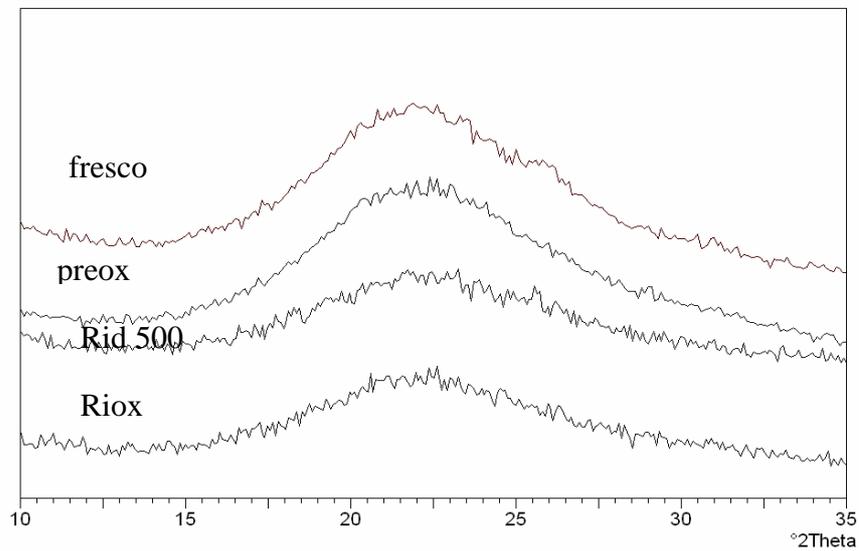


Figura 4.18 Diffrattogramma ai raggi X del campione 3.

In figura 4.19 sono riportati i patterns di diffrazione ai raggi X del campione al 6.83% V/SiO₂.

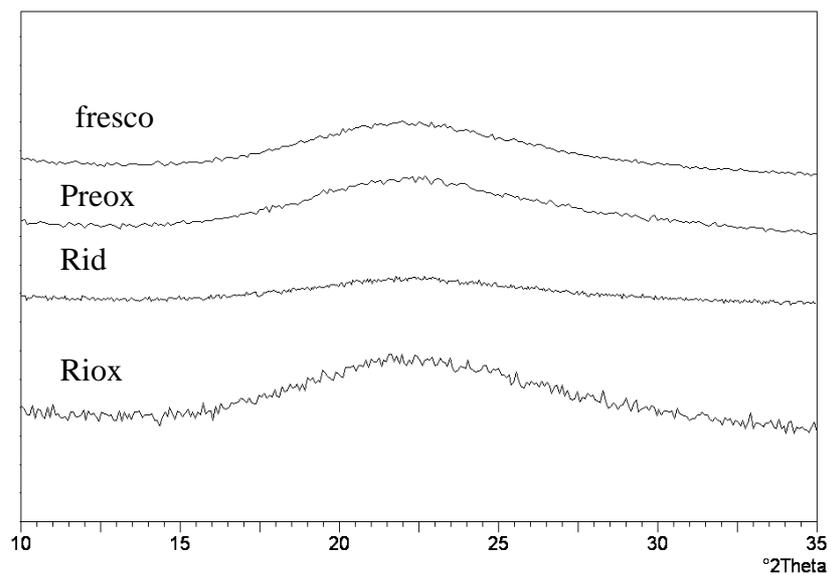


Figura 4.19: Diffrattogramma ai raggi X del campione 2.

In figura 4.20 sono riportati i patterns di diffrazione ai raggi X del campione al 2% V/SiO₂.

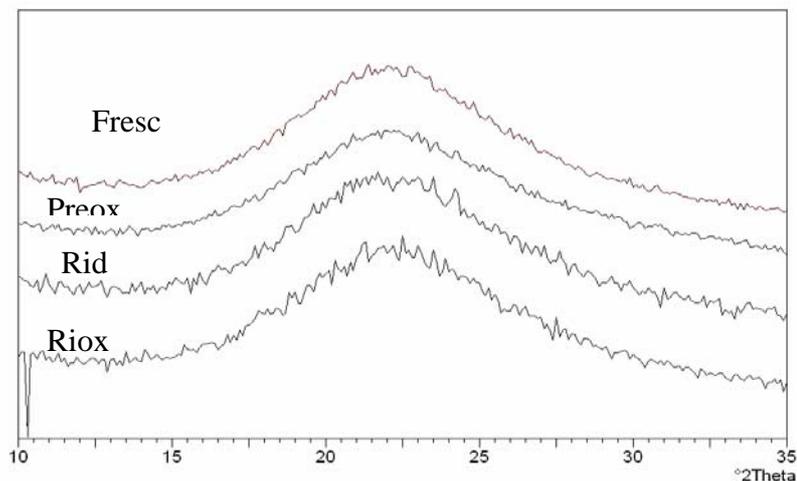


Figura 4.20: Diffratogramma ai raggi X del campione 1.

Nelle figure 4.18, 4.19, 4.20 che riportano i diffratogrammi dei campioni 2-4, si notano i soli riflessi del supporto per tutte le condizioni in cui è stato caratterizzato il catalizzatore

Caratterizzazione Raman

In figura 4.21 sono riportati gli spettri Raman dei campioni freschi.

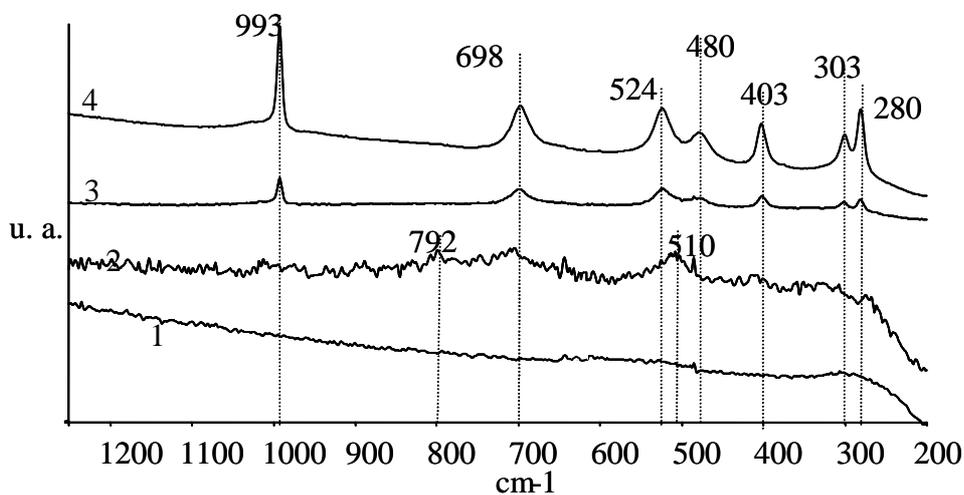


Figura 4.21 Spettri Raman dei campioni freschi

Dagli spettri Raman si rileva la V₂O₅ cristallina sui campioni 3 e 4, mentre per i campioni 1 e 2 sono presenti le sole bande del supporto

In figura 4.22 sono riportati gli spettri Raman del campione 4 (15 % V/SiO₂).

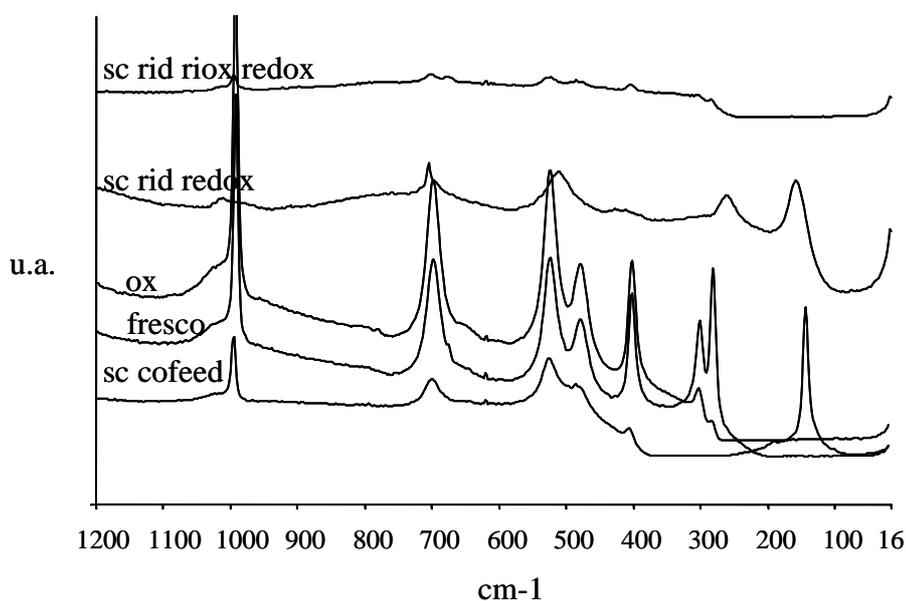


Figura 4.22: Spettri Raman del il campione 4.

Per il campione 4 possiamo vedere come il trattamento di ossidazione prima della reazione non cambi la struttura, mantenendo la presenza della V₂O₅ sulla superficie del campione.

Anche nel campione scaricato dalla coalimetazione abbiamo la presenza di V₂O₅ in discreta quantità (anche se il segnale si abbassa notevolmente).

Per i campioni scaricati dalla redox possiamo vedere una piccola quantità di V₂O₅ nel campione ossidato (confermata anche dalla diffrazione ai raggi X) mentre per il campione ridotto abbiamo uno spettro simile a quello della V₂O₄, anche se la scarsa risoluzione dei picchi e il fatto che quest'ultimi siano in posizioni praticamente sovrapposte a quelli della V₂O₅ non ci permette di indicare con precisione quale delle due speci sia effettivamente presente nel sistema.

In figura 4.23 sono riportati gli spettri Raman del campione 3 (10 % V/SiO₂).

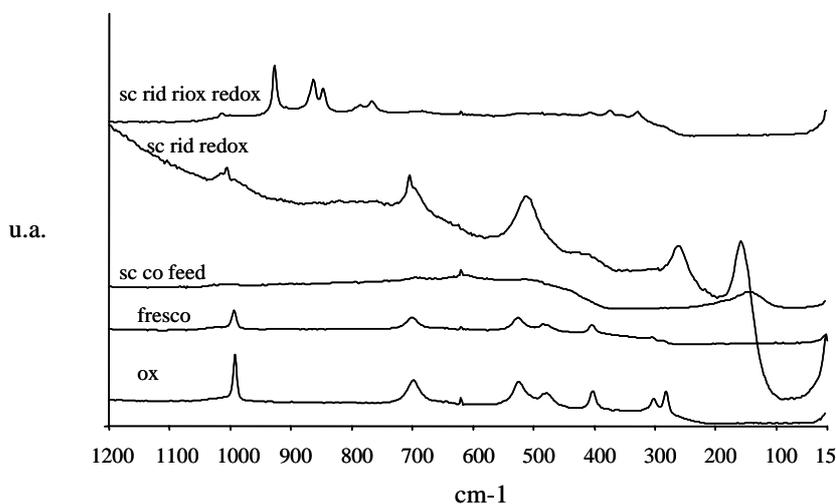


Figura 4.23: Spettro Raman del campione 3

Il campione 3 si comporta come il 4, i due infatti risultano simili, entrambi presentano V₂O₅ sia da campioni freschi che dopo ossidazione.

La reazione in coalimetazione fa sparire i segnali relativi alla V₂O₅, mentre li otteneva solamente con il campione 4.

Questo fenomeno può essere spiegato per entrambi i campioni con una eventuale idratazione della V₂O₅ in fase di reazione.

Per il campione ridotto in redox valgono le stesse considerazioni fatte per il campione precedente, ovvero non possiamo escludere la presenza di V₂O₄ ne di V₂O₅.

Per quanto riguarda il campione ridotto e poi ossidato vediamo la comparsa di picchi non attribuibili a specie di vanadio ossidate, ma che comunque possono indicare la formazione di sistemi polimerici di vanadio i quali hanno vibrazioni caratteristiche per i legami V-O-V all'interno della regione 920-860 cm⁻¹.

L'XRD per questo campione fasi cristalline e quindi da supporre che la formazione di sistemi polimerici avvenga in maniera amorfa o con la costruzione di struttura bidimensionali.

In figura 4.24 sono riportati gli spettri Raman del campione 2 (7 % V/SiO₂).

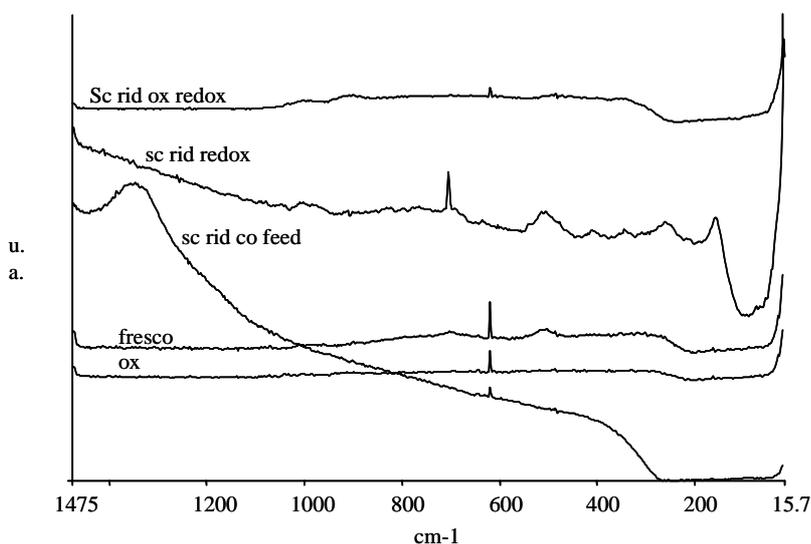


Figura 4.24: Spettro Raman del campione 2.

Gli spettri Raman per il campione 2 non mostra la presenza di V₂O₅ ne sul campione fresco ne in quello ossidato, indice di una buona dispersione del vanadio sulla superficie del supporto.

Lo scaricato dopo la coalimetazione continua a non presentare i picchi dovuti a fasi cristalline di ossidi di vanadio.

Si può riscontrare, però, un picco a circa 1330 cm⁻¹ caratteristico di depositi carboniosi di tipo granitico, probabilmente formati a causa della caratteristiche acide del supporto. Questo è indice che non tutta la superficie è stata ricoperta da vanadio e che parte della superficie del supporto è a contatto con i reagenti durante la reazione.

Il campione analizzato dopo la riduzione mostra, anche se molto deboli, bande che possono appartenere, come nel caso degli altri campioni, sia V₂O₅ che a V₂O₄ che però ci indicano che il vanadio ha subito una qualche riorganizzazione durante la reazione.

Il campione ridotto e riossidato mostra un profilo molto simile a quello del campione fresco con bande molto poco intense e allargate ad indicare la quasi amorficità del sistema.

In figura 4.25 sono riportati gli spettri Raman del campione 1 (2 % V/SiO₂).

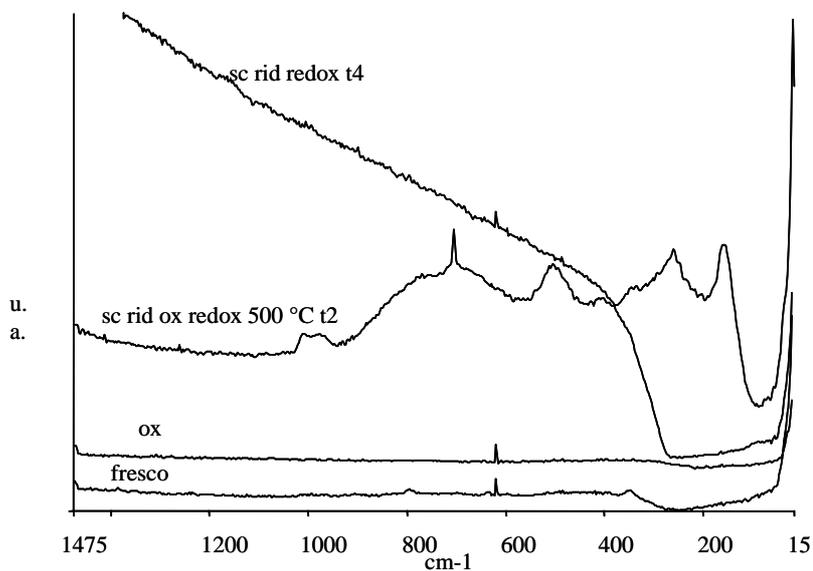


Figura 4.25: Spettro Raman del campione 1

Per il campione 1 possiamo vedere l'assenza di bande attribuibili a ossidi di vanadio per quanto riguarda il campione fresco e ossidato, mentre si notano bande attribuibili sia a V₂O₄ a V₂O₅ idrata per il campione ridotto e quindi riossidato.

Per quanto riguarda il campione ridotto non si riscontrano picchi dovuti a ossidi di vanadio, ma solo una costante deriva, probabilmente data dal supporto.

Caratterizzazione TPRO

Per studiare le proprietà ossidoriduttive, i campioni sono stati caratterizzati mediante tecnica TPR/TPRO. Questa tecnica permette di studiare la riducibilità degli ioni metallici coinvolti in una reazione di tipo redox e la sua riossidabilità.

In figura 4.26 sono riportati i profili di riduzione e ri-ossidazione dei campioni preossidati a 550 °C per 30 minuti.

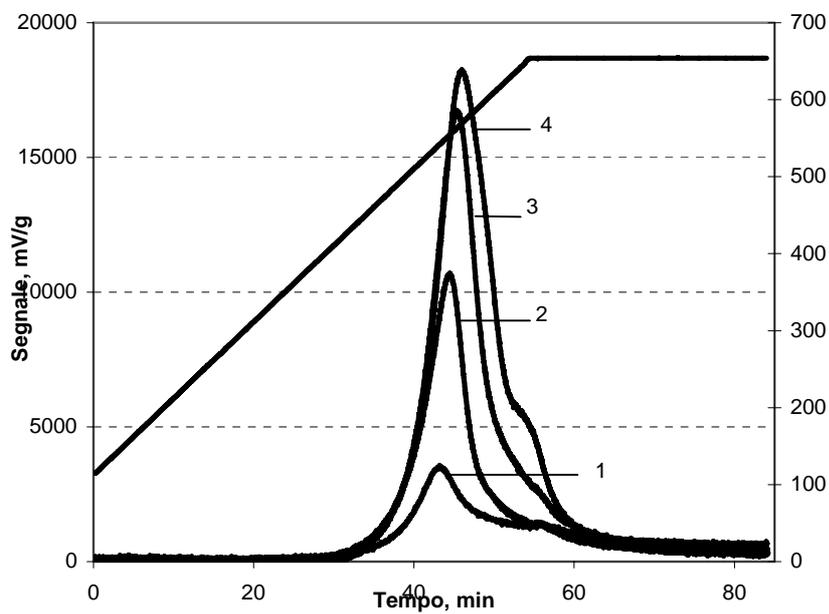


Figura 4.26: Profili di riduzione per i campioni freschi preossidati a 550°C per 30 minuti

In figura 4.27 sono riportati i profili di ri-ossidazione dei campioni preossidati a 550°C per 30 min.

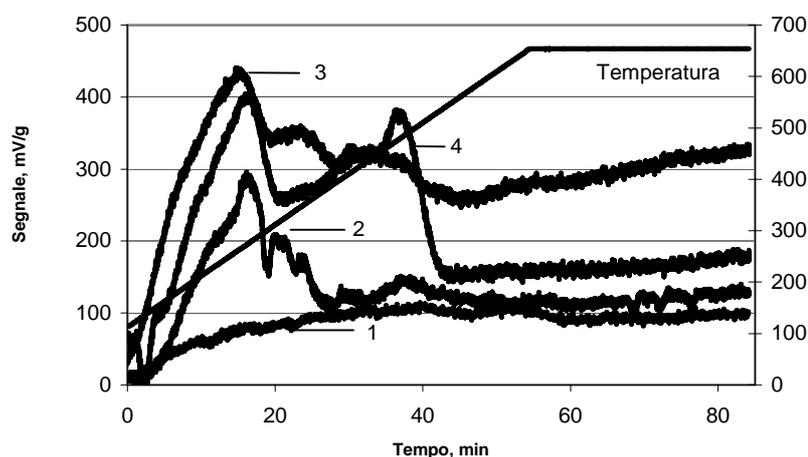


Figura 4.27: Profili di ri-ossidazione per i campioni freschi

Dai profili di riduzione e di ri-ossidazione dei campioni 1-4 si osserva un picco di riduzione nei campioni 1-3, e un picco “satellite”, a più alta temperatura, nel caso del campione quattro. Il primo picco è attribuibile alla riduzione dello ione V^{5+} presente nel monolayer, mentre il picco meno intenso è riconducibile alla riduzione di vanadio presente sotto forma di aggregati cristallini o microcristallini di ossido di vanadio [30]. Infatti il picco meno intenso coincide, come temperatura, col picco di riduzione osservato con V_2O_5 (campione 5). L'intensità dei picchi di riduzione è proporzionale al contenuto di vanadio nel campione. La temperatura di riduzione del vanadio si sposta progressivamente verso temperature superiori al crescere del contenuto di vanadio. La differenza di temperatura maggiore è tra i campioni 1-4 e il campione 5, pertanto, l'interazione tra silice e ossido di vanadio porta alla formazione di una specie più facilmente riducibile che non lo ione V^{5+} , e maggiore è il grado di dispersione della fase attiva, più facilmente riducibile è quella specie. Anche nel caso dei profili di ri-ossidazione, si osservano differenze significative tra i campioni 1-4 e il campione 5. Nel caso del campione 1, non si osserva un picco di ri-ossidazione netto. Per i campioni 2 e 3, si ha un picco di ri-ossidazione a bassa temperatura, ed una seconda componente a temperatura più alta, che diventa ben evidente nel caso del campione 4. Poiché questo secondo picco coincide con quello di ri-ossidazione dell'ossido di vanadio (campione 5), è possibile assegnarlo al vanadio presente nella forma di aggregato cristallino

o microcristallino. Il picco a bassa temperatura è invece attribuibile al monolayer di ossido di vanadio, cioè alle specie di vanadio interagenti col supporto.

Una differenza importante tra i campioni supportati e il campione 5 (evidenziabile nei profili TPRO) è l'assenza del picco di auto-riduzione (cessione di elettroni da O^{2-} a V^{5+} , con formazione di $0.5 O_2$ e V^{3+}) [30]. Questo si evidenzia come picco negativo nel caso del campione 5. Essendo infatti il ramo di riferimento del TCD costituito dalla miscela di ossigeno/argon utilizzato per la ri-ossidazione, una produzione di ossigeno da parte del solido porta ad un picco negativo. Come detto nel capitolo relativo alle prove di reattività, la auto-riduzione con formazione delle fasi di Magneli è un fenomeno spontaneo. L'assenza di questo picco nel caso dei campioni 1-4 indica che l'intersezione tra silice e vanadio (con la formazione del monolayer) lo stabilizza nella forma ossidata. D'altra parte, la auto-riduzione degli ossidi è fenomeno tipico degli ossidi bulk, in cui i fenomeni di semiconduzione e di migrazione ionica permettono le trasformazioni redox, accompagnate da fenomeni di modifiche e riarrangiamenti strutturali. La caratterizzazione mediante tecnica TPR/TPRO ha quindi evidenziato che l'ossido di vanadio nei campioni supportati è più facilmente riducibile e ri-ossidabile rispetto al campione 5. Pertanto, i dati ottenuti non possono giustificare l'osservazione.

CAPITOLO 5: RISULTATI E DISCUSSIONI

5.1) LA REATTIVITA' DEI CATALIZZATORI A BASE DI OSSIDO DI VANADIO SUPPORTATO SU γ - Al_2O_3 .

Condizioni di co-alimentazione.

In Tabella 5.1 vengono elencati i campioni preparati; essi contengono quantità crescenti di vanadio (espresso come % peso di V_2O_5).

Tabella 5.1. Campioni preparati, utilizzati per le prove di reattività.

Campione n,	% peso V_2O_5
1	2
2	7
3	10
4	15

Nei catalizzatori costituiti da ossidi metallici “supportati”, il ruolo del supporto non è soltanto quello di disperdere il componente attivo, in modo da aumentare l’area interfacciale tra il solido e la fase gas contenente i reagenti (in pratica, la fase attiva viene ad assumere la stessa area superficiale del supporto). Infatti il supporto può influenzare direttamente le caratteristiche della fase attiva, mediante una interazione chimica con essa. Questo tipo di interazione consiste essenzialmente nella formazione di un legame chimico tra il supporto e gli ioni della fase attiva, tramite ponti di tipo oxo. L’interazione chimica avrà maggiore influenza sulla reattività, e quindi sulle prestazioni, quanto maggiore è il grado di dispersione della fase attiva. Al limite, nel caso della formazione del cosiddetto “*monostrato*” (costituito in pratica da specie monomeriche, oligomeriche o polimeriche dell’ossido della fase attiva, con estensione a carattere quasi bidimensionale sulla superficie del supporto), la fase attiva possiede caratteristiche di reattività completamente differenti da quelle che avrebbe lo stesso ione metallico in un ossido non supportato. Risulta anche evidente che in funzione del tipo di supporto, e quindi della natura della interazione tra questo e la fase attiva, le caratteristiche di reattività del catalizzatore saranno diverse.

Un parametro importante è costituito dalla quantità di fase attiva depositata sul supporto; minore è questa, maggiore è la possibilità di avere l’ossido disperso (fino al caso estremo di specie “monomeriche” isolate), e quindi di ottenere una fase attiva con caratteristiche diverse da quelle dello stesso ione nell’ossido corrispondente.

Un esempio di reattività nella deidrogenazione ossidativa di propano, in condizioni di co-alimentazione, è illustrato nelle Figure 5.1 e 5.2, per il campione 3.

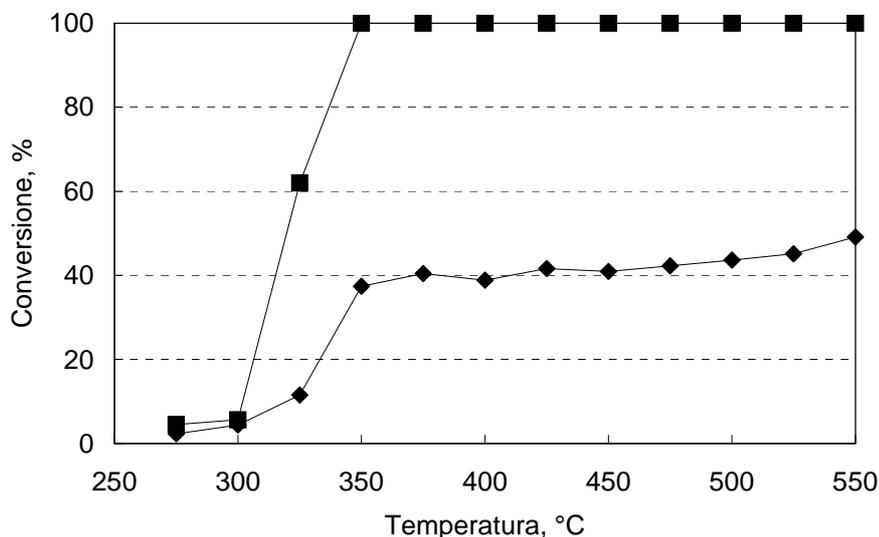


Figura 5.1. Conversione del propano (◆) e dell'ossigeno (■) in funzione della temperatura, in condizioni di co-alimentazione. Catalizzatore: campione 3.

La Figura 5.1 riporta la conversione di propano e di ossigeno in funzione della temperatura, mentre la Figura 5.2 riporta la selettività nei diversi prodotti. Il catalizzatore è molto attivo; si raggiunge infatti conversione totale di ossigeno, che in queste condizioni è reagente limitante, alla temperatura di 350°C. In corrispondenza, si raggiunge una conversione del propano pari al 38%. Ulteriori aumenti della temperatura portano ad un incremento (più modesto), della conversione del propano, fino ad un valore pari al 50% per una temperatura di 550°C. Questo aumento può essere dovuto ad un contributo di deidrogenazione del propano, che si somma a quello della deidrogenazione ossidativa. Il valore di conversione all'equilibrio del propano, a pressione atmosferica e T 550°C, è pari al 25%

La selettività a propilene diminuisce all'aumentare della temperatura fino a 350°C, con un corrispondente aumento nella formazione di CO e CO₂. Il comportamento è quindi quello tipico della deidrogenazione ossidativa, e corrisponde a quanto riportato in letteratura scientifica [9, 12]. Per temperature superiori a 350°C, tuttavia, la selettività a propilene torna ad aumentare, ed in corrispondenza si ha la comparsa di idrogeno tra i prodotti di reazione (assente a temperature inferiori a 350°C). E' quindi ovvio che

una parte del propilene viene prodotto mediante deidrogenazione, e che questa reazione può quindi essere quella responsabile dell'aumento di conversione ad alta temperatura (Figura 5.1). A bassa temperatura si ottiene anche acido acetico, come principale composto ossigenato; la sua selettività diminuisce all'aumentare della conversione, fino a diventare nulla.

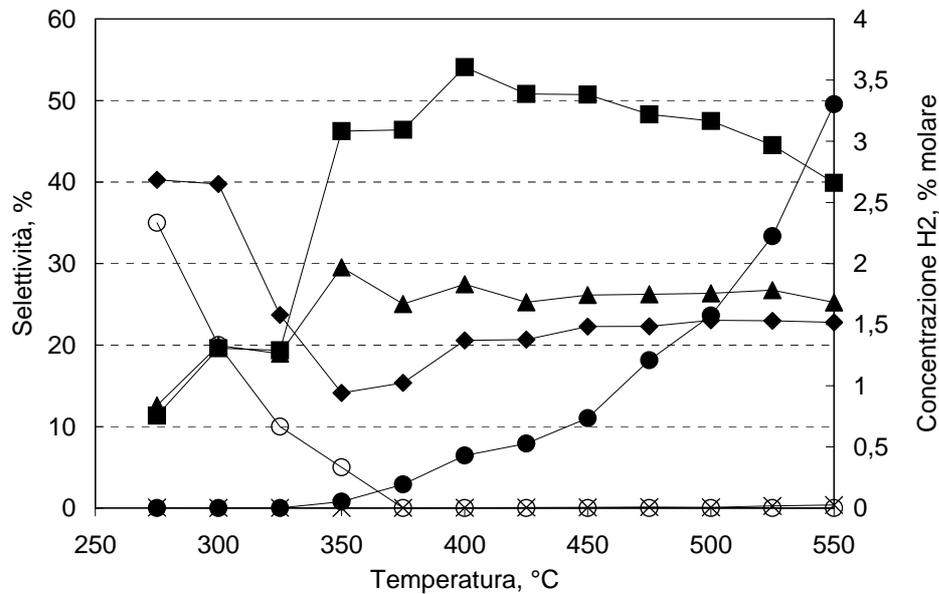


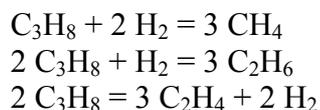
Figura 5.2. Distribuzione dei prodotti in funzione della temperatura, per la reazione di deidrogenazione ossidativa, in condizioni di co-alimentazione. Selettività a propilene (◆), monossido di carbonio (■), anidride carbonica (▲), idrocarburi leggeri (×), composti ossigenati (soprattutto acido acetico) (○). Concentrazione di H₂ in uscita dal reattore (●). Catalizzatore: campione 3.

La concentrazione di idrogeno a 550°C (3.2%) è superiore a quella di propilene (2.5%); pertanto, oltre alla reazione di deidrogenazione, è possibile il contributo di altre reazioni alla produzione di idrogeno, quali:

La gasificazione (steam-reforming) di propano: $C_3H_8 + 3 H_2O = 3 CO + 7 H_2$; questa reazione è tuttavia fortemente endotermica, e non si osservano sperimentalmente incrementi nella formazione di CO con la temperatura, tali da far pensare a un contributo rilevante di questa reazione. Lo stesso vale per il reforming secco di propano.

La reazione di water-gas-shift, WGS: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, reazione debolmente esotermica, reversibile. Non si osservano tuttavia aumenti nella formazione di CO₂ (e corrispondenti diminuzioni nella selettività a CO) che possano suggerire un contributo rilevante della WGS.

Reazioni di cracking a dare idrocarburi più leggeri:



Le prime due reazioni consumano idrogeno, ma la terza co-genera idrogeno. In effetti, la selettività a prodotti di cracking aumenta con la temperatura, e tra questi il prodotto principale è costituito da etilene. Tuttavia, la selettività a prodotti di cracking, a 550°C, è inferiore all'1%.

La formazione di coke (che si accumula sul catalizzatore, generando una situazione di non-stazionarietà); in effetti il bilancio al C, realizzato confrontando la composizione della corrente entrante e di quella uscente, e valutato numericamente dal raffronto tra conversione e somma delle rese, è inferiore al 100%. Questo costituisce probabilmente il contributo più importante (oltre alla deidrogenazione di propano) alla formazione di idrogeno.

In Figura 5.3 viene riportato il confronto della conversione di propano in funzione della temperatura, per i quattro campioni a contenuto crescente di vanadio. Si osserva una diminuzione della attività al diminuire del contenuto di ossido di vanadio per i campioni 1-3, testimoniata dallo spostamento della curva di conversione verso intervalli di temperatura sempre più alti; i campioni 3 e 4 possiedono una attività tra loro confrontabile. La conversione totale dell'ossigeno viene raggiunta a 470°C per il campione 1, a 425°C per il campione 2, a 350°C per i campioni 3 e 4. La Figura 5.4 confronta invece le selettività a propilene, in funzione della temperatura.

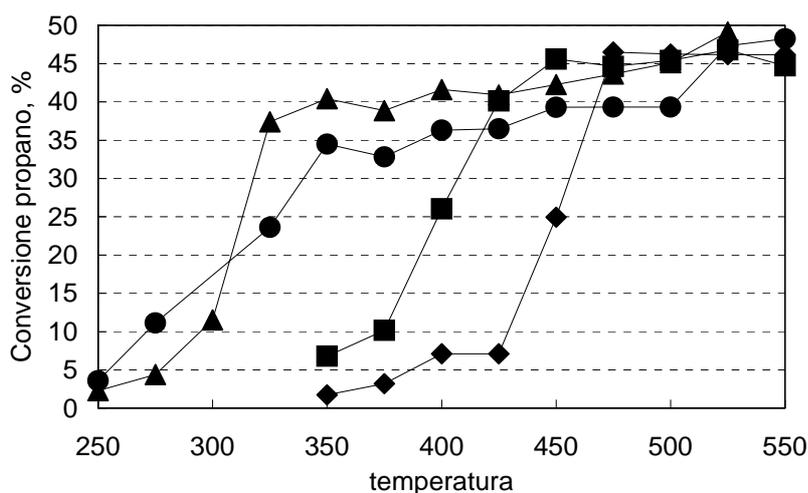


Figura 5.3. Conversione del propano in funzione della temperatura. Campione 1 (♦), 2 (■), 3 (▲), 4 (●).

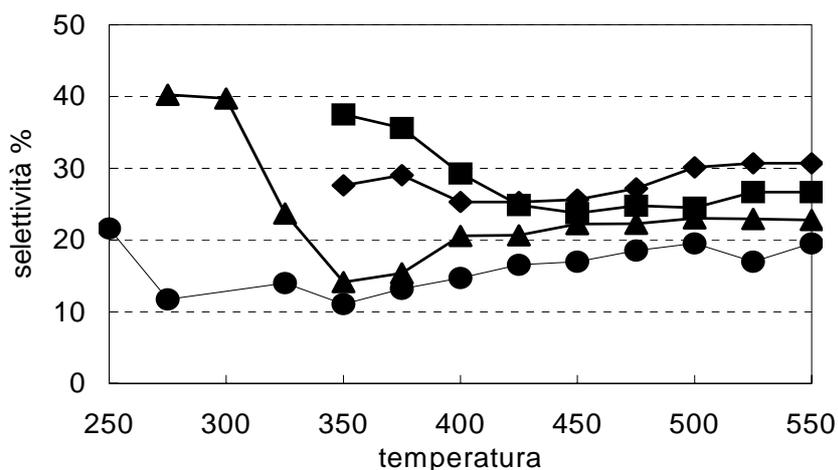


Figura 5.4. Selettività a propilene in funzione della temperatura. Campione 1 (♦), 2 (■), 3 (▲), 4 (●).

I campioni 2 e 3 evidenziano andamenti tra loro confrontabili (anche se in intervalli di temperatura diversi, a causa della diversa attività). In particolare, si nota una diminuzione della selettività a propilene all'aumentare della temperatura, fino al raggiungimento di un valore minimo, in coincidenza con la conversione totale dell'ossigeno; oltre questo punto, la selettività a propilene aumenta. Andamento simile si osserva per il campione 1, anche se la selettività a bassa temperatura è leggermente più bassa; all'aumentare della temperatura essa si mantiene approssimativamente costante. Anche per questo campione si ha comunque il contributo della deidrogenazione, ad alta temperatura. Nel caso del campione 4, a bassa temperatura (250-300°C) la selettività a propilene è molto bassa (10-20%), a causa della formazione prevalente di composti ossigenati (soprattutto acido acetico); all'aumentare della T e della conversione la formazione di ossigenati diminuisce, a favore della formazione di ossidi di carbonio. Anche in questo caso l'aumento di selettività a propilene, a $T > 350^{\circ}\text{C}$, è più modesto rispetto ai campioni 2 e 3.

La scala di selettività a propilene ad alta temperatura (da 450°C fino a 550°C) segue l'ordine inverso del contenuto di vanadio, e le differenze diventano più evidenti all'aumentare della temperatura. La Tabella 5.2 confronta le selettività nei diversi prodotti per i quattro catalizzatori, alla temperatura di 550°C.

Tabella 5.2. Distribuzione dei prodotti a 550°C (a conversione totale dell'ossigeno) in condizioni di co-alimentazione.

Prodotto, selett.%	Campione 1	Campione 2	Campione 3	Campione 4
propilene	30	27	23	20
CO	47	41	40	35
CO ₂	24	24	25	24
leggeri	0.1	0.3	0.3	0.4
Coke*	0	8	11	20
H ₂ , % mol.	2.5	2	3.3	4

*La selettività a coke è determinata indirettamente, come differenza a 100 della somma delle selettività negli altri prodotti (escluso H₂). Si assume quindi una situazione di non-stazionarietà (nell'ambito del tempo di realizzazione delle prove), corrispondente ad un accumulo di coke sul catalizzatore.

Si osserva che la maggior selettività a propilene del campione a minor contenuto di vanadio (campione 1) è dovuta non tanto ad una minor formazione di CO₂ (la cui selettività è simile per tutti i campioni), o a CO (la cui selettività, al contrario, diminuisce all'aumentare del contenuto di ossido di vanadio), quanto piuttosto ad una minor formazione di coke. La maggior selettività a coke nei campioni 3 e 4 spiega anche la maggior formazione di idrogeno. Pertanto, è possibile affermare che per contenuti maggiori di vanadio, e in condizioni di conversione totale dell'ossigeno (in condizioni cioè in cui solo una frazione del letto catalitico lavora in presenza di ossigeno in fase gas; maggiore è la temperatura di reazione, minore è questa frazione di letto catalitico), il vanadio catalizza la formazione di coke con maggiore efficienza.

Un ulteriore aspetto riguarda gli andamenti delle selettività in CO e CO₂ in funzione della temperatura. In Figura 5.2 (relativa al campione 3) si nota che la selettività a CO diminuisce progressivamente, all'aumentare della temperatura per $T > 400^{\circ}\text{C}$; medesimo comportamento, ancora più accentuato, si nota per il campione 4 (Figura 5.5), mentre nel caso del campione 2 la diminuzione della selettività a CO è modesta, e nel campione 1 essa al contrario evidenzia un leggero aumento.

Ad una diminuzione della selettività a CO, per i campioni 3 e 4, non corrisponde un aumento nella concentrazione di CO₂ (anzi, al contrario si osserva una leggera diminuzione), per cui si può escludere un contributo della WGS. L'unica variazione importante riguarda l'aumento nella formazione di coke. L'unica possibile interpretazione per questi dati è un contributo derivante dalle seguenti reazioni:

$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ (reazione di idrogenazione del CO, o reazione inversa della gasificazione o reforming del coke); reazione esotermica reversibile;

$\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (metanazione, o reazione inversa del reforming del metano), fortemente esotermica; essa però è improbabile, sia perché non si osserva un aumento di metano, sia perché ad alta T è semmai favorito il reforming, endotermico.

Si può escludere la reazione di Boudart: $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, perché non si osserva un aumento nella formazione di CO_2 .

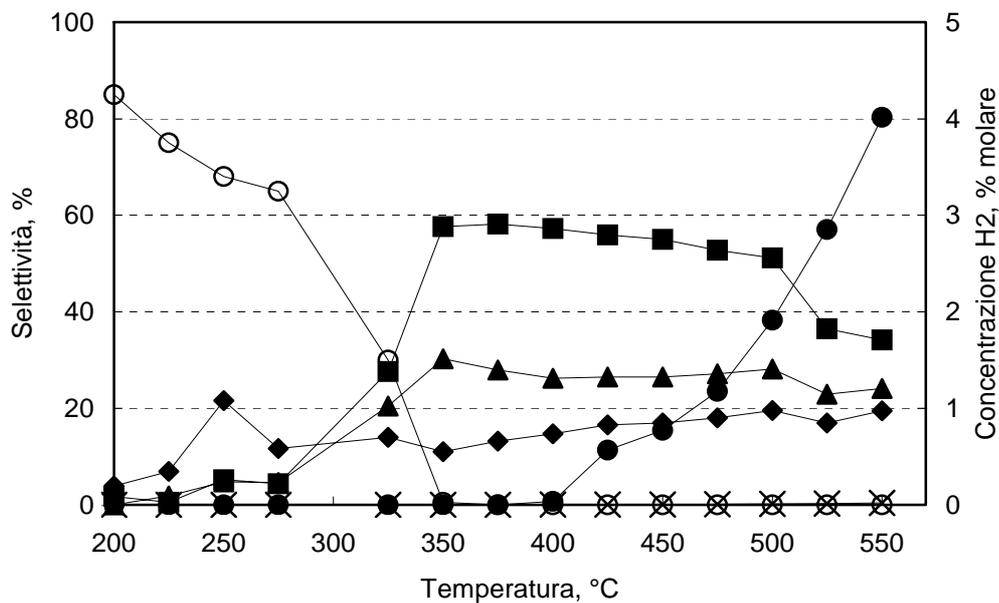


Figura 5.5. Selettività nei prodotti in funzione della temperatura, per la reazione di deidrogenazione ossidativa, in condizioni di co-alimentazione. Propilene (◆), monossido di carbonio (■), anidride carbonica (▲), idrocarburi leggeri (×), composti ossigenati (soprattutto acido acetico) (○). Concentrazione di H_2 in uscita dal reattore (●). Catalizzatore: campione 4.

Pertanto, la presenza di elevate quantità di ossido di vanadio genera delle specie particolarmente attive nella formazione di coke. E' da notare che la reazione suddetta consuma idrogeno, che però viene anche formato mediante altre reazioni.

I comportamenti dei campioni, tra loro differenti sia a bassa che ad alta temperatura, sono probabilmente dovuti alle diverse specie attive che si formano sulla superficie del catalizzatore, in funzione del contenuto di ossido di vanadio. Nel caso del campione 4, contenente il 15% di ossido di vanadio, basse temperature favoriscono la formazione di composti ossigenati, mentre alte temperature favoriscono la formazione di coke, in

condizioni di conversione completa dell'ossigeno (Figura 5.5). Bassi contenuti vanadio (campione 1), invece, portano a campioni caratterizzati da bassa attività catalitica. Pertanto, i catalizzatori che offrono prestazioni migliori in condizioni di co-alimentazione sono quelli che hanno un contenuto di vanadio "intermedio" (riferendosi ai campioni di Tabella 1, un contenuto pari a circa il 10%), in corrispondenza del quale si ha una attività elevata (che permette di lavorare a temperature più basse), e una buona selettività a propilene sia a bassa che ad alta conversione dell'ossigeno, in virtù di una minor formazione di composti ossigenati (a bassa T) e di una minor formazione di coke (ad alta T).

E' importante notare che il 10% di ossido di vanadio corrisponde approssimativamente alla quantità che in letteratura viene indicata come quella necessaria per avere il completamento del cosiddetto "*monostrato*", quando il valore di area superficiale del supporto è circa pari a 200-220 m²/g [37]. Quindi, quantità crescenti di ossido di vanadio, fino al completamento del monostrato, portano ad un aumento della attività catalitica (in virtù dell'aumento del numero di centri attivi), e influenzano marginalmente la distribuzione dei prodotti. Quantità di ossido di vanadio ancora superiori, con probabile formazione di V₂O₅ "bulk", non aumentano ulteriormente l'attività, e soprattutto influenzano negativamente la distribuzione dei prodotti

5.2) LA REATTIVITA' DEI CATALIZZATORI A BASE DI OSSIDO DI VANADIO SUPPORTATO SU $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Condizioni redox

In Figura 5.6 viene riportato, per il campione 3, l'andamento della conversione e della selettività nei diversi prodotti in funzione del tempo di reazione, cioè del tempo durante il quale il catalizzatore rimane a contatto con la corrente costituita da propano diluito (stadio 4, di riduzione). I valori sono istantanei, sono cioè quelli misurati per un tempo definito nell'ambito di una operazione non-stazionaria; pertanto, essi differiscono nel tempo, mentre invece nel caso della operazione in co-alimentazione (che corrisponde ad una situazione di stazionarietà) i valori ovviamente sono i medesimi se misurati in corrispondenza di tempi diversi.

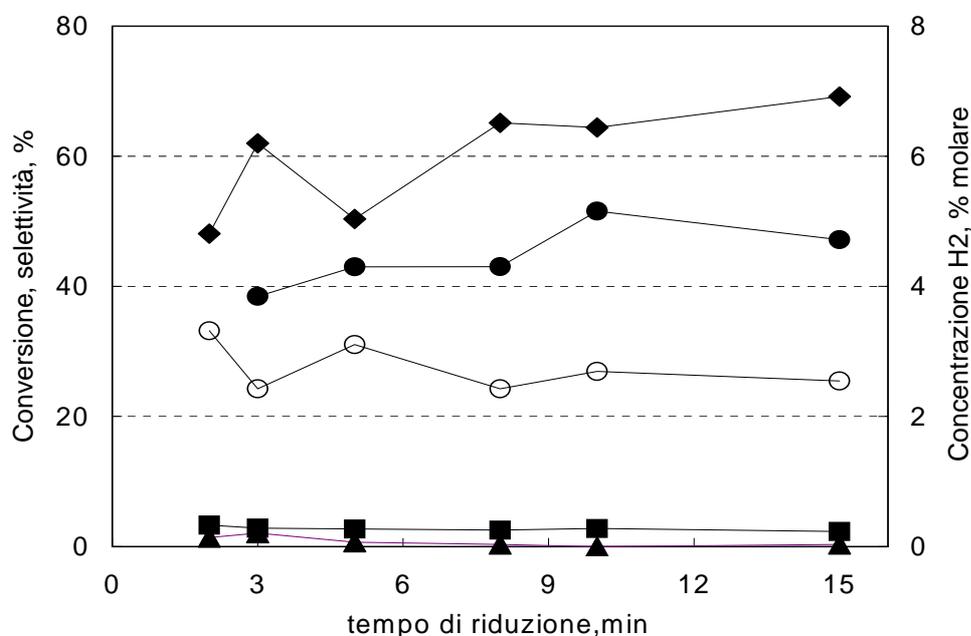


Figura 5.6. Conversione e selettività nei prodotti in funzione del tempo di reazione durante il semi-ciclo di riduzione, in condizioni redox. Conversione di propano (○), selettività a propilene (◆), monossido di carbonio (■), anidride carbonica (▲). Concentrazione di H₂ in uscita dal reattore (●). Catalizzatore: campione 3.

E' possibile fare le seguenti considerazioni:

La conversione del propano diminuisce da un valore iniziale pari al 33%, fino al 25%; per tempi superiori a circa 10 minuti, la conversione si

stabilizza su questo valore. Questo è dovuto al fatto che all'inizio del tempo di riduzione l'ossido di vanadio è nel suo massimo stato di ossidazione (essendo stato pre-trattato in aria a 550°C), e quindi possiede la massima attività. Al crescere del tempo di reazione, la cessione di ossigeno ionico per la formazione dei prodotti, e la corrispondente cessione di elettroni dal reagente all'ossido di vanadio, causa la progressiva riduzione ed impoverimento di ossigeno dell'ossido, con conseguente diminuzione del potere ossidante. Tuttavia, quest'ultimo non si annulla; questo significa che probabilmente al contributo ossidativo si sostituisce progressivamente quello di deidrogenazione, che diventa prevalente nel caso del catalizzatore ridotto. Il valore di conversione del 25% corrisponde quindi a quello ottenuto per deidrogenazione del propano, catalizzata da ossido di vanadio ridotto.

La conversione mostra un andamento non stabile; questo è dovuto al fatto che alcune delle analisi (quelle per tempi di reazione pari a 2, 5 e 10 min) sono state fatte nel corso di una prima prova di riduzione, mentre gli altri punti (a 3, 8 e 15 min) durante una seconda prova, successiva al trattamento intermedio di ri-ossidazione. E' quindi possibile che il primo ciclo di riduzione alteri le caratteristiche del catalizzatore, e che la successiva ri-ossidazione non ne ripristini in realtà le condizioni originali.

Per quanto riguarda i prodotti, si notano i seguenti andamenti:

La selettività a CO₂ e CO è molto bassa, e diminuisce all'aumentare del tempo, a confermare la progressiva diminuzione del potere ossidante del catalizzatore. Tuttavia, mentre la selettività al primo prodotto diventa nulla dopo circa 10 minuti, quella a CO si stabilizza intorno ad un valore pari a circa il 2%. Andamento simile a quello del CO ha la produzione di idrocarburi leggeri. Vi è quindi un contributo alla formazione di CO che avviene anche sul catalizzatore ridotto, e che non implica il trasferimento di ossigeno dal solido. Le reazioni possibili sono: (i) la reverse WGS: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (reazione debolmente endotermica), che potrebbe essere favorita rispetto alla WGS in queste condizioni (cioè sul catalizzatore ridotto) dalla assenza di acqua, co-prodotto della reazione di combustione a CO₂ e di deidrogenazione ossidativa di propano; (ii) la gasificazione (o reforming) di coke o di un idrocarburo, che però ovviamente richiede la presenza di vapor d'acqua e di condizioni più drastiche, essendo queste reazioni fortemente endotermiche.

La selettività a propilene mostra valori altalenanti, dovuti al problema sopra esposto, ma evidenzia comunque una tendenza in leggera crescita all'aumentare del tempo di reazione (dal 50%, valore iniziale, al 70%, valore ottenuto dopo 10-15 minuti). Questo è riconducibile ancora una volta alla presenza dei due diversi contributi per la sua formazione

(deidrogenazione ossidativa all'inizio, e poi deidrogenazione). La selettività è comunque alta, superiore a quella ottenuta in condizioni di co-alimentazione; è tuttavia necessario considerare che la conversione è relativamente bassa (il valore istantaneo più alto è pari al 33%), e quindi il contributo delle reazioni consecutive di combustione è inferiore. Inoltre, parte del propilene viene prodotto mediante deidrogenazione, soprattutto sul catalizzatore ridotto. Un confronto completo tra le due operazioni (co-alimentazione e redox) viene fatto nel capitolo seguente.

La concentrazione di idrogeno aumenta leggermente in funzione del tempo di reazione, a conferma dell'aumento del contributo deidrogenativo rispetto a quello ossidativo. Sorprende tuttavia che la concentrazione di H_2 sia così alta anche per tempi di riduzione bassi. Poiché è possibile escludere un contributo esclusivamente deidrogenativo con il catalizzatore ossidato (se non altro perché si forma CO_2 , e perché la conversione diminuisce progressivamente, a indicare che comunque il solido agisce come ossidante), questo suggerisce la presenza di altre reazioni che portano alla formazione di H_2 . Come nel caso delle prove in co-alimentazione, contributi possono derivare dalla formazione di coke e di idrocarburi leggeri. In effetti, il bilancio al C si mantiene piuttosto basso, compreso tra il 50 e il 70%, nel corso di tutto l'arco di tempo dello stadio di riduzione, e non sembra essere particolarmente condizionato dal fatto che il catalizzatore sia ossidato (per tempi di reazione brevi), o ridotto (per tempi più lunghi).

La Figura 5.7 confronta i valori di conversione del propano e di selettività a propilene per i campioni 2-4, in funzione del tempo di reazione. L'attività dei campioni 3 e 4 è simile, superiore a quella del campione 2. L'andamento anomalo del campione 2, che al contrario degli altri catalizzatori mostra dapprima una leggera diminuzione e poi un netto aumento della conversione, è spiegabile tenendo conto dei seguenti aspetti: (i) il campione 2 è molto meno attivo dei campioni 3 e 4 (come evidenziato anche dalle prove in co-alimentazione), per cui la sua conversione iniziale è bassa; (ii) la deidrogenazione catalitica, che dà il maggior contributo alla trasformazione del propano, è probabilmente all'equilibrio termodinamico, e tutti i catalizzatori ridotti sono sufficientemente attivi da arrivare a questo valore di equilibrio.

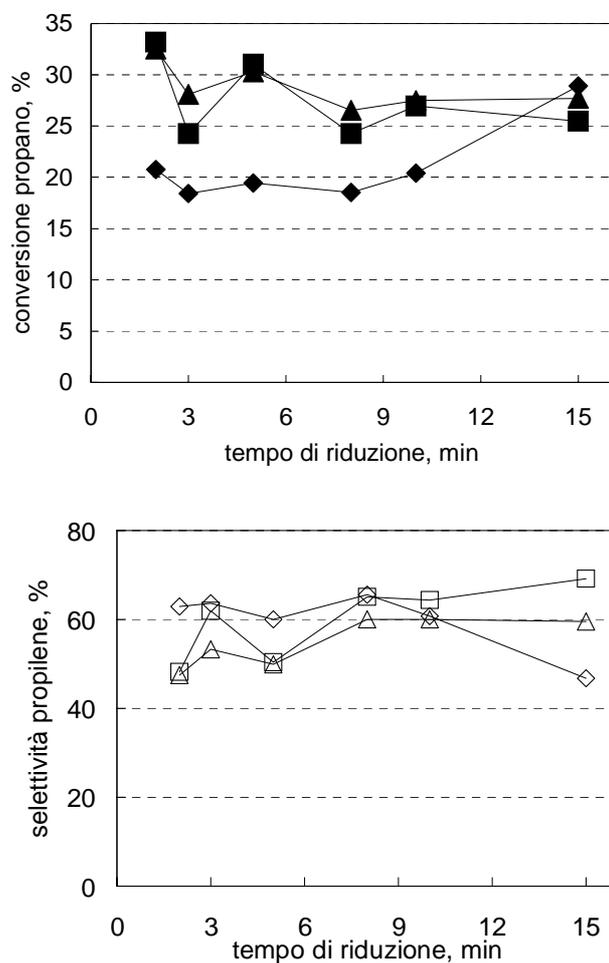


Figura 5.7. Conversione del propano (sopra, simboli pieni) e selettività a propilene (sotto, simboli vuoti) in funzione del tempo di reazione, in condizioni redox. Campione 2 (◆), campione 3 (■), campione 4 (▲).

Per quanto riguarda la formazione di propilene, anche il campione 4, come il 3, mostra un incremento di selettività all'aumentare del tempo di reazione, a causa dell'aumento del contributo della deidrogenazione. Diverso è l'andamento del campione 2; per tempi di reazione brevi mostra una selettività pari a circa il 60%, che però poi diminuisce.

Il confronto tra le selettività nei diversi prodotti, ottenute in corrispondenza del tempo di reazione più lungo per i campioni 2-4, è riportato in Tabella 5.3.

Tabella 5.3. Distribuzione dei prodotti a 550°C, con i diversi catalizzatori, in condizioni redox, per tempi di reazione di 15 min. La conversione è per tutti i campioni compresa tra 25 e 30%.

Prodotto, selett.%	Campione 2	Campione 3	Campione 4
propilene	47	70	60
CO	1.5	2	2
CO ₂	0.5	0	0
leggeri	0.93	2	2
Coke*	50	26	36
H ₂ , % mol.	3.3	4.8	5.2

*La selettività a coke è determinata indirettamente, come differenza a 100 della somma delle selettività negli altri prodotti (escluso H₂).

Si osserva che la maggiore differenza tra i tre campioni riguarda la formazione di coke, nettamente superiore nel caso del campione 2; quindi la minor selettività a propilene in queste condizioni è dovuta principalmente alla formazione di coke. E' quindi probabile che nel campione 2 il minor contenuto di ossido di vanadio renda una parte della superficie dell'allumina non ricoperta dalla fase attiva; essa può quindi favorire la formazione di coke tramite meccanismi di tipo acido-catalizzato. Questo però non avviene per tempi di reazione brevi (anzi, il campione 2 è il più selettivo a propilene).

In conclusione, il catalizzatore che dà le migliori prestazioni, anche in condizioni redox, è il campione 3, avente una quantità di ossido di vanadio approssimativamente corrispondente al monostrato. E' infatti il campione che unisce ad una elevata attività catalitica, la migliore selettività a propilene.

5.3) CONCLUSIONI SULLA REATTIVITA': IL CONFRONTO TRA CONDIZIONI DI CO-ALIMENTAZIONE E CONDIZIONI REDOX.

Un confronto tra le due condizioni va realizzato prendendo in considerazione: (i) valori di conversione tra loro confrontabili (quindi valori relativamente bassi, perché in condizioni redox non è stato possibile ottenere conversioni superiori al 35%), e (ii) per le condizioni redox, le selettività in propilene ottenute per tempi di reazione brevi, in modo da potere escludere il contributo della deidrogenazione (volendo realizzare un confronto che sia effettivamente sulla deidrogenazione ossidativa, in presenza ed in assenza di ossigeno molecolare). Il confronto viene fatto in Tabella 5.4, per i campioni 2-4. E' evidente il vantaggio conseguibile in

termini di selettività a propilene quando si utilizzano le condizioni redox; la differenza è imputabile soprattutto alla minor formazione di ossidi di carbonio. Quindi, è possibile affermare che, in accordo con quelli che erano gli obiettivi per le prove realizzate in condizioni redox, l'assenza di ossigeno molecolare permette di abbassare drasticamente il contributo delle reazioni di combustione.

D'altra parte, l'assenza di O₂ implica anche una elevata selettività a coke. Questo suggerisce che lo ione ossigeno dell'ossido di vanadio non è in grado di trasformare propano e propilene ad ossidi di carbonio (e questo costituisce il principale vantaggio delle condizioni redox), ma non è nemmeno in grado di bruciare i precursori del coke e impedirne la formazione. Il coke rappresenta un sotto-prodotto indesiderato, poiché deve essere comunque rimosso per combustione, con produzione di CO₂. Inoltre, la combustione del coke nello stadio di ri-ossidazione aumenta considerevolmente il calore di reazione sviluppato, con possibili innalzamenti della temperatura nella particella di catalizzatore. Questo può anche costituire la causa della modifica delle caratteristiche del catalizzatore dopo il primo ciclo di riduzione, e la ri-ossidazione intermedia (Figura 5.6). Elevate temperature locali possono favorire fenomeni di ricristallizzazione, migrazione dello ione vanadio nel reticolo dell'allumina, etc.

Tabella 5.4. Confronto della selettività a propilene in condizioni di co-alimentazione e in condizioni redox.

Campione	Co-alimentazione		Sel., %	Redox	
	Conv., %	T, °C		Conv., %	Sel., %
2	26	405	29	21	62
3	37*	350	14	33	48
4	35*	350	13	33	47

* conversione totale dell'ossigeno

La caratterizzazione dei catalizzatori mediante tecnica TPR

La tecnica TPR può essere utilizzata per analizzare la riducibilità delle specie attive presenti; infatti è possibile mettere in relazione la capacità di ossidazione dell'idrogeno molecolare con quella di ossidazione del propano (stadio 4 nel meccanismo redox MVK); se questo è lo stadio cineticamente determinante della reazione di deidrogenazione ossidativa, allora l'informazione ottenuta dalla prova di riducibilità con H₂ è correlabile all'attività catalitica. La "capacità" di ossidare l'idrogeno è legata a due fattori, (i) il numero di centri attivi per unità di peso o di area specifica di catalizzatore, e (ii) la reattività intrinseca dei centri attivi. La prima caratteristica è valutabile dall'intensità del picco di riduzione (che

corrisponde all'intensità del segnale del TCD, proporzionale alla quantità di idrogeno consumato), mentre la seconda dalle caratteristiche del picco di riduzione quali (i) la temperatura del massimo, (ii) la temperatura di onset, cioè di inizio del picco.

In Figura 5.8 vengono riportati i profili di riduzione dei campioni; in Figura 5.9 viene invece riportato il consumo totale di idrogeno, calcolato dalla integrazione del profilo di riduzione. Si osserva che il campione 1 possiede un picco di riduzione poco intenso, con massimo a circa 570°C. Nel campione 2 il picco, più intenso, si sposta verso temperature inferiori, sia per quanto riguarda la temperatura massima che quella di inizio, a indicare una maggiore riducibilità dell'ossido di vanadio. Nel caso del campione 3, il picco ha inizio a temperatura ancora inferiore, e massimo coincidente con quello del campione 2. Tuttavia, la T di massimo del picco dipende anche dalla quantità di specie riducibile (a parità di riducibilità intrinseca, una maggiore quantità di specie riducibile sposta il massimo del picco verso temperature superiori), per cui in campioni aventi diverse quantità di ossido di vanadio, il confronto più corretto è quello sulla base della temperatura di inizio picco.

Infine, nel caso del campione 4 la T di inizio picco coincide con quella del campione 3; si nota però la presenza di due contributi differenti, uno coincidente con il picco osservato nei campioni 2 e 3, ed uno a T più alta (quindi corrispondente ad una specie più difficilmente riducibile). In questo caso è quindi possibile ipotizzare la presenza di due specie diverse di ossido di vanadio.

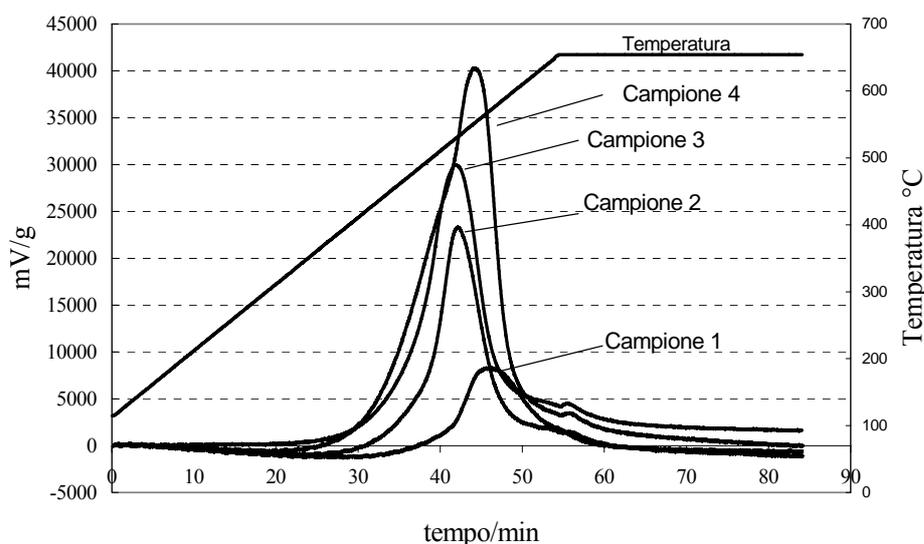


Figura 5.8. Profili di riduzione TPR per i campioni 1-4 (normalizzati rispetto al peso di campione).

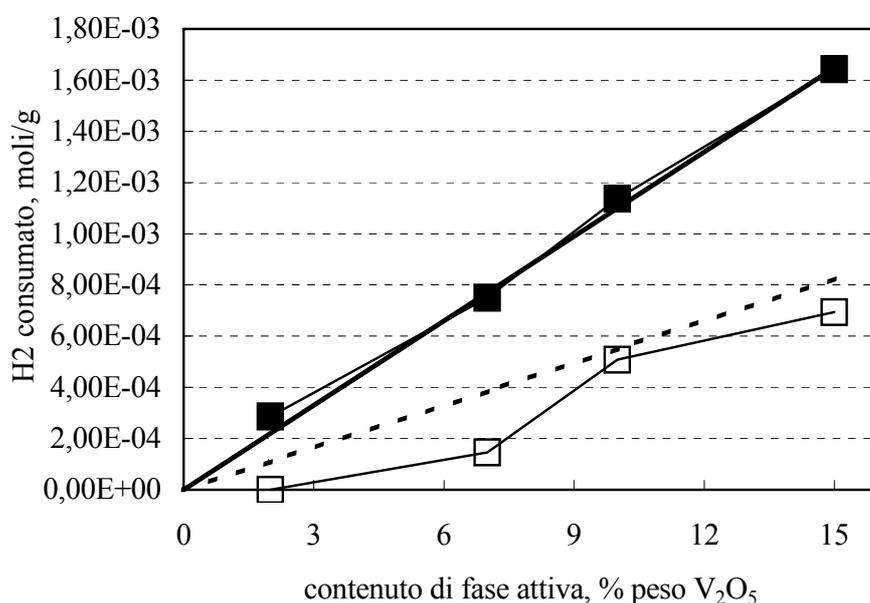


Figura 5.9. Moli di H_2 consumate in funzione del contenuto di ossido di vanadio nei campioni freschi (prima di reazione) (■), e nei campioni scaricati a $550^\circ C$, dopo le prove in co-alimentazione (□). Consumo stechiometrico per $V^{5+} \rightarrow V^{3+}$ (—), e per $V^{4+} \rightarrow V^{3+}$ (---).

Sulla base anche di quanto riportato in letteratura scientifica [37, 38], i dati sono interpretabili assumendo che per basse quantità di ossido di vanadio (campione 1) si ha una specie dispersa, isolata, costituita da una unità $(VO_6)^{n-}$ (con V in coordinazione ottaedrica) o da una unità $(VO_4)^{n-}$ (in coordinazione tetraedrica), in cui uno o più atomi di ossigeno sono condivisi con ioni Al^{3+} (ponti oxo Al-O-V). Questa specie è caratterizzata da una riducibilità “bassa” (se confrontata con quella dei campioni a maggior contenuto di ossido di vanadio). Nei campioni 2 e 3, la formazione e il completamento del monostrato corrispondono alla formazione di una specie polivanadato, in cui le unità non sono più isolate, ma legate tra loro tramite ponti oxo V-O-V. Questa specie è maggiormente riducibile di quella isolata. Infine, nel campione 4 (e probabilmente in piccola parte anche nel campione 3), oltre al polivanadato si forma anche ossido di vanadio di tipo “bulk”. Per quanto riguarda lo stato di ossidazione del vanadio in queste specie, la Figura 9 evidenzia il confronto tra la quantità di idrogeno consumato e la quantità teorica per la riduzione di V^{5+} a V^{3+} . Si nota la corrispondenza tra le due rette; pertanto lo ione V è presente come V^{5+} , e viene ridotto dal trattamento fino a V^{3+} .

La caratterizzazione conferma che i dati di reattività del campione 4 sono interpretabili assumendo la formazione addizionale di una specie di ossido di vanadio diversa da quella che forma il monostrato. Inoltre, l'aumento di attività catalitica, osservato all'aumentare della quantità di vanadio, è dovuto non solo all'aumento del numero di centri attivi per unità di peso del catalizzatore, ma anche alla generazione di una specie più facilmente riducibile. Una volta completato il monostrato, ulteriori quantità di ossido di vanadio non incrementano ancora la attività, probabilmente a causa della minor attività intrinseca dell'ossido "bulk" rispetto a quello disperso (infatti, nel profilo TPR del campione 4 il picco di riduzione a T più alta è attribuibile all'ossido di vanadio "bulk").

Un ulteriore confronto riportato in Figura 5.9 riguarda i consumi di idrogeno dai profili di riduzione dei campioni scaricati dopo le prove in co-alimentazione, ed in particolare dopo la prova ad alta temperatura (in condizioni di conversione completa dell'ossigeno). La quantità di idrogeno consumato è nettamente inferiore rispetto ai catalizzatori freschi (cioè, prima delle prove catalitiche); il confronto con il consumo stechiometrico per la riduzione di V^{5+} a V^{3+} e di V^{4+} a V^{3+} indica che l'ossido di vanadio si trova in uno stato di ossidazione medio molto basso, inferiore a 4+. Si conferma quindi quanto ipotizzato sulla base delle prove di reattività; in condizioni di co-alimentazione, ma di consumo totale dell'ossigeno, lo stato di ossidazione medio del vanadio è molto basso. Esso probabilmente varia lungo il letto catalitico, nella direzione di moto del fluido, in corrispondenza del progressivo consumo dell'ossigeno.

5.4) CONCLUSIONI

Sono stati studiati sistemi costituiti da ossido di vanadio disperso su allumina, quali catalizzatori per la deidrogenazione ossidativa di propano a propilene, sia in condizioni di co-alimentazione, che in condizioni redox. Le prestazioni in condizioni di co-alimentazione sono fortemente dipendenti dal contenuto di vanadio, e dalla temperatura di reazione. Le prestazioni migliori, in termini di conversione e selettività, e quindi di resa, sono ottenute per un contenuto di vanadio che corrisponde approssimativamente al monostrato, cioè alla copertura completa del supporto con polivanadato (V^{5+}). La ossidazione del propano include diverse reazioni, il cui contributo relativo è funzione della temperatura di reazione, e della conversione dell'ossigeno, reagente limitante. Per elevate conversioni di ossigeno, reazioni quali la deidrogenazione del propano e la formazione di coke diventano preponderanti rispetto alla deidrogenazione ossidativa. Elevati contenuti di vanadio, superiori alla quantità necessaria per la formazione del monostrato, peggiorano le prestazioni, a causa del contributo importante della formazione di coke, in condizioni di conversione totale dell'ossigeno.

In condizioni redox si può raggiungere una selettività a propilene superiore, a parità di conversione, rispetto alla co-alimentazione; questo avviene a prescindere dal contenuto di vanadio, ma anche in questo caso le prestazioni migliori si ottengono in corrispondenza della formazione del monostrato. La formazione di ossidi di carbonio è nettamente inferiore rispetto alla co-alimentazione, ma la formazione di coke è elevata.

CAPITOLO 5: RISULTATI E DISCUSSIONI

5.5) LA REATTIVITA' DI V_2O_5 IN CONDIZIONI DI CO-ALIMENTAZIONE: LA DETERMINAZIONE DELLO SCHEMA DI REAZIONE

I risultati delle prove con l'ossido di vanadio come catalizzatore, realizzate in co-alimentazione dei reagenti, sono riportati in Figura 5.10 e in Figura 5.12. In particolare, vengono mostrati i valori di conversione del propano e dell'ossigeno, e i valori di selettività nei diversi prodotti in funzione del tempo di contatto, alla temperatura di 450°C. Le prove in funzione del tempo permettono di determinare lo schema di reazione, e quindi di valutare la natura delle diverse reazioni presenti, al variare della conversione. Per ogni prova, è stata utilizzata una quantità diversa di catalizzatore, in modo da potere mantenere costante la portata volumetrica in alimentazione, ed evitare quindi eventuali problemi dovuti a differenze nel tipo di regime fluidodinamico, tipicamente riscontrabili quando si varia la velocità lineare della corrente fluida (per esempio, variazione dello stadio cinematicamente determinante, con instaurazione di un controllo diffusivo interparticellare per basse velocità lineari).

I prodotti identificati sono propilene, acido acetico, monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno (per questo prodotto viene riportata la % molare nella corrente in uscita), oltre a tracce di acido acrilico e acroleina; l'acqua, coprodotto delle reazioni di ossidazione, non è stata invece analizzata. Un prodotto che non viene rilevato è il coke, perché si accumula progressivamente sul catalizzatore. E' possibile avere una valutazione indiretta della selettività a coke realizzando un bilancio atomico applicato al reattore (confronto tra atomi di C entranti e quelli uscenti). In pratica, un bilancio inferiore a 100 indica che il catalizzatore sta accumulando coke (nell'ipotesi che tutti i prodotti di reazione contenenti carbonio vengano rilevati, e ne sia valutata correttamente la concentrazione). Il coke è un prodotto che si forma in condizioni non-stazionarie, in quanto il suo accumulo progressivo sul catalizzatore (con conseguente variazione nel tempo delle caratteristiche del catalizzatore stesso) si interrompe dopo un periodo iniziale; quindi in condizioni stazionarie la sua formazione dovrebbe essere praticamente nulla. E' possibile distinguere due diverse zone, per intervalli differenti di tempo di contatto τ , in corrispondenza delle quali la natura e la quantità dei prodotti è diversa:

1. Nell'intervallo compreso tra τ 0 e 0.5 s, la conversione del propano e dell'ossigeno aumentano, fino al raggiungimento della conversione totale di quest'ultimo (che costituisce il reagente limitante della

reazione). In queste condizioni il prodotto prevalente è costituito da acido acetico, la cui selettività iniziale è pari a circa 30%, mentre la selettività a propilene è inizialmente pari a circa il 25%. All'aumentare della temperatura la selettività ad acido acetico e quella a propilene diminuiscono rapidamente, mentre aumenta la formazione di anidride carbonica e di monossido di carbonio, la cui selettività complessiva (CO_x) raggiunge il 70% per τ 0.5 s. In questo intervallo, pertanto, il comportamento è tipico dei catalizzatori di ossidazione selettiva, in cui i prodotti di ossidazione parziale vengono ottenuti con buone selettività (ma con rese molto basse) solo a bassa conversione. Inoltre, non si osserva la formazione di idrogeno molecolare.

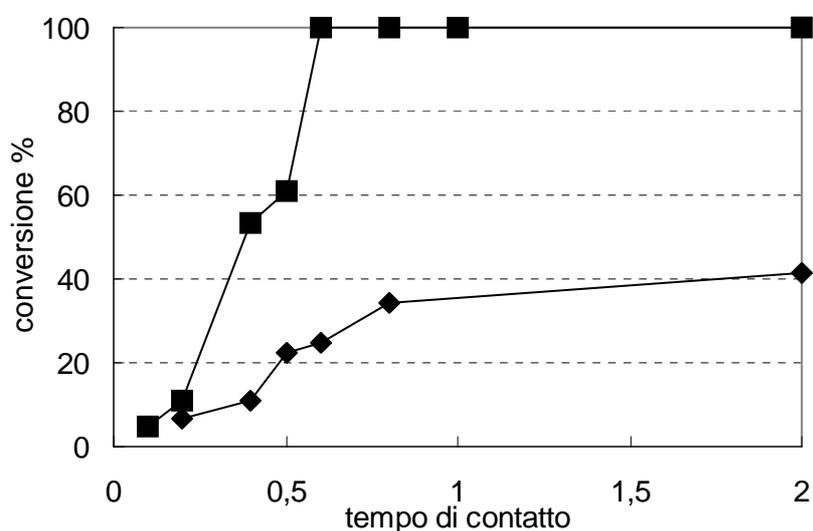


Figura 5.10. Risultati delle prove di reattività di V_2O_5 in funzione del tempo di contatto. Simboli: conversione del propano (■), conversione dell'ossigeno (◆). Temperatura 450°C.

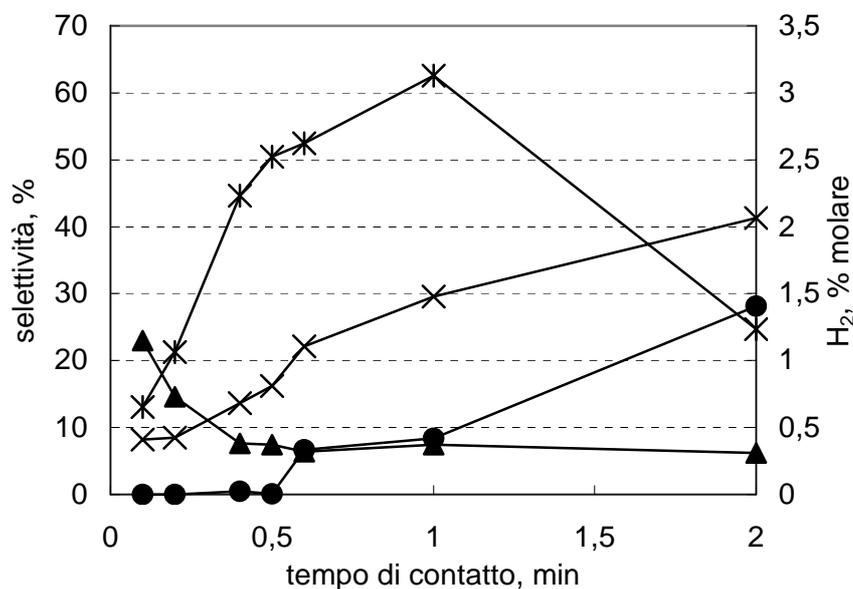
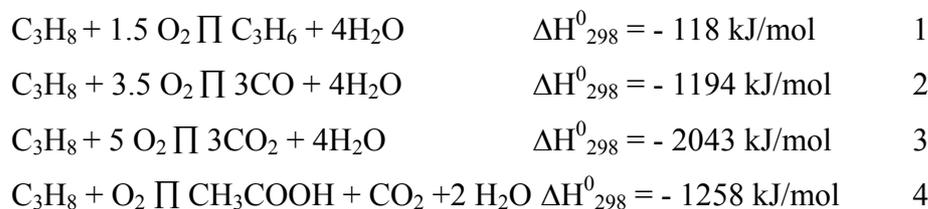


Figura 5.11. Risultati delle prove di reattività di V_2O_5 in funzione del tempo di contatto. Simboli: selettività a propilene (▲), a CO (*), a CO_2 (×). Concentrazione (% molare) di H_2 nella corrente in uscita (●).

Le principali reazioni, a bassa conversione del propano, sono quindi le seguenti:



2. Per tempi di contatto superiori a 0.5 s, si osserva (i) la comparsa dell'idrogeno molecolare, (ii) un aumento ulteriore della selettività a CO e CO_2 fino a $\tau = 1$ s, (iii) una diminuzione della selettività a CO per $\tau > 1$ s, e (iv) un aumento netto della formazione di idrogeno e CO_2 . La selettività a propilene si mantiene pressoché costante (inferiore al 10%). Non si osservano prodotti ossigenati (acido acetico o altri); il bilancio al C diminuisce all'aumentare del tempo di contatto (ma si mantiene comunque superiore all'80%), a indicare la probabile formazione di coke. E' importante notare che la quantità di idrogeno molecolare che si forma, per valori di τ compresi tra 0.5 e 1 s, corrisponde alla quantità di propilene prodotta, per cui si può ipotizzare che in condizioni in cui buona parte del catalizzatore opera in assenza di ossigeno in fase gas (poiché esso viene convertito completamente nella parte iniziale del reattore), il contributo alla

formazione del propilene derivi sostanzialmente dalla deidrogenazione dell'alcano.



Per tempi inferiori a 0.5 s, al contrario, l'assenza di idrogeno molecolare può essere dovuta o al fatto che il meccanismo di formazione di propilene è di deidrogenazione ossidativa (con co-formazione diretta di acqua), oppure che l'eventuale idrogeno co-prodotto viene ossidato ad acqua. Diversa è la situazione per tempi superiori a 1 s. In questo caso la quantità di idrogeno prodotta è largamente superiore alla quantità di propilene, per cui esso viene formato anche da reazioni differenti; per esempio, è possibile la deidrogenazione del propano a coke.

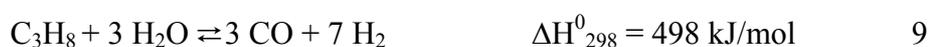


Una ulteriore osservazione è che la diminuzione di selettività a CO, per $\tau > 1$ s, corrisponde all'aumento di selettività a CO₂, e che l'aumento della quantità di idrogeno prodotta corrisponde all'aumento della quantità di anidride carbonica. Poiché è improbabile che la formazione di anidride carbonica derivi dalla combustione di CO, essendo l'ambiente di reazione in difetto di ossigeno molecolare, è possibile che gli andamenti osservati siano riconducibili alla reazione di water-gas shift.



La reazione di WGS è utilizzata per produrre idrogeno, e avviene a temperature comprese fra 250 e 550°C, a seconda del tipo di processo; i catalizzatori normalmente utilizzati industrialmente sono a base di Fe e Cr, o Cu.

Altre reazioni che potrebbero giustificare l'elevata formazione di idrogeno sono:



I reforming (reazioni 9e 10 sono tuttavia termodinamicamente favoriti a temperature più alte di quelle da noi utilizzate (700°C e oltre). La reazione di CPO (ossidazione parziale catalitica di metano a CO e idrogeno, reazione 8) oltre a richiedere la presenza di O₂, porta alla co-formazione di CO e H₂, prodotti che quindi dovrebbero avere andamento tra loro simile; al contrario si osserva che per una diminuzione della selettività a CO si ha un aumento

della formazione di H_2 . In conclusione, è possibile affermare che i contributi più importanti alla formazione di idrogeno sono dati dalle deidrogenazioni (a propilene e a coke), e dalla reazione di WGS.

Un aspetto interessante che emerge dai dati delle Figure 5.10 e 5.12 è che la reazione di WGS (reazione consecutiva su CO) avviene esclusivamente in condizioni di conversione completa di ossigeno, in cui cioè non è presente O_2 in fase gas. Se si trattasse di una reazione influenzata esclusivamente dalla conversione del reagente (come avviene tipicamente per le reazioni consecutive), essa dovrebbe avvenire già per tempi di contatto inferiori ad 1 s, sia perché in queste condizioni sono presenti tutti i componenti che danno luogo a quella reazione (CO ed H_2O), sia perché la conversione è già tale da potere rendere cinematicamente rilevante, secondo lo schema classico delle reazioni consecutive, qualunque reazione di tipo consecutivo. Pertanto, è probabile che l'occorrenza della WGS non sia tanto legata alla cinetica della reazione, quanto piuttosto alle caratteristiche del catalizzatore. In effetti, è probabile che in condizioni di carenza di ossigeno in fase gas (per tempi superiori a τ 0.5 s), l'ossido di vanadio sia presente non come V_2O_5 , ma come sub-ossido, in cui lo stato di ossidazione del vanadio è inferiore a 5+. Questo come conseguenza sia della azione riducente del propano, sia del fatto che ad alta temperatura il pentossido di vanadio tende spontaneamente a perdere O_2 e a formare le cosiddette fasi di Magneli, in cui lo ione vanadio può essere presente in diversi stati di ossidazione:

$$V^{5+}O_{2.5} \rightarrow V^{(5-n)+}O_{2.5-0.5n} + n/2 O_2 (g) \text{ (dove } n \text{ è compreso tra } 0 \text{ e } 2; \text{ se intero si ottengono ossidi stechiometrici, in caso contrario si hanno ossidi non stechiometrici)}$$

Un ambiente povero di ossigeno in fase gas favorisce ulteriormente la auto-riduzione dell'ossido di vanadio.

Al fine di confermare l'ipotesi sopra detta, il catalizzatore è stato caratterizzato dopo ognuna delle prove catalitiche mediante diffrazione di raggi X (Figura 5.12)

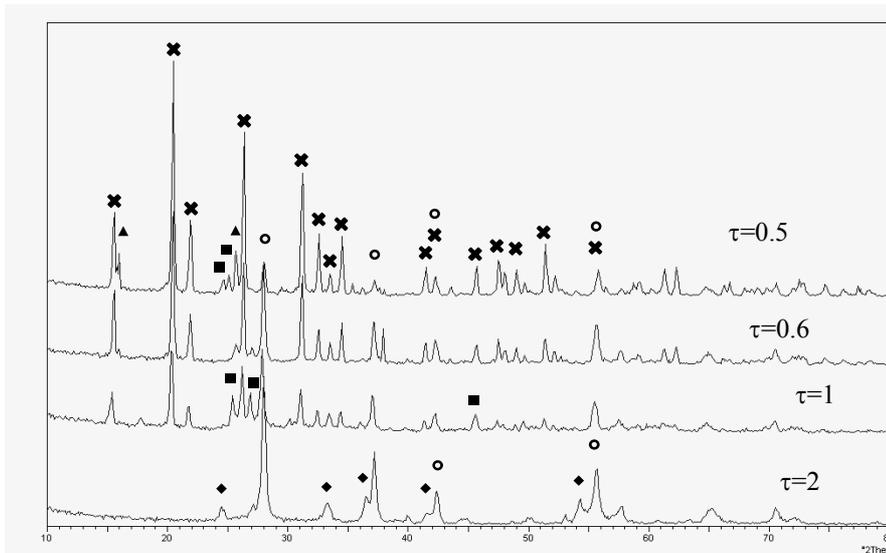


Figura 5.12. Pattern di diffrazione di raggi X di V_2O_5 dopo reazione per tempi di contatto di 0.5, 0.6, 1.0 e 1.2 s. Simboli: \times V_2O_5 (JCPDS-ICDD file 72-0598); \blacklozenge V_2O_3 (JCPDS-ICDD file 84-0317); \bullet VO_2 (JCPDS-ICDD file 72-0514); \blacksquare V_3O_7 (JCPDS-ICDD file 27-1318); \blacktriangle V_6O_{13} (JCPDS-ICDD file 27-1318).

La caratterizzazione ha evidenziato che i catalizzatori scaricati dopo le prove realizzate in condizioni di tempo di contatto tale da non convertire completamente O_2 ($\tau < 0.5$ s), presentano il pattern di diffrazione tipico di V_2O_5 . Al contrario, i campioni scaricati dopo le prove ad alto tempo di contatto (cioè per condizioni che portano a conversione totale dell'ossigeno) presentano il pattern di V_2O_3 . I campioni che hanno subito reazione a tempi di contatto intermedi, presentano un pattern costituito dalla miscela di VO_2 e di ossidi non stechiometrici aventi stato di ossidazione del vanadio intermedio. La formazione di ossidi diversi può quindi spiegare l'occorrenza di diverse reazioni (deidrogenazione ossidativa, deidrogenazione, WGS) nelle diverse condizioni esaminate.

5.6) IL CONFRONTO DI REATTIVITA' TRA V_2O_5 E CATALIZZATORI A BASE DI OSSIDO DI VANADIO SUPPORTATO SU SILICE

In Tabella 5.5 vengono elencati i campioni preparati mediante impregnazione di ossido di vanadio su silice. I catalizzatori sono costituiti da quantità crescenti di vanadio (espresso come % peso di V_2O_5). Il campione 5 è lo stesso utilizzato nelle prove descritte nel capitolo precedente (Figure 10-12).

Tabella 5.5. Campioni preparati e utilizzati per le prove di reattività

Campione n,	% peso V_2O_5	Area superficiale, m^2/g
1	2	280
2	6.8	274
3	10	260
4	15	254
5	100	8

Il ruolo del supporto, nei catalizzatori “supportati”, può essere semplicemente quello di disperdere il componente attivo, in modo da aumentare l’area interfacciale tra il solido e la fase gas contenente i reagenti (in pratica, la fase attiva viene ad assumere la stessa area superficiale del supporto), e quindi in definitiva il numero di centri attivi, oppure può essere molto più complesso, e influenzare direttamente le prestazioni catalitiche in termini di distribuzione dei prodotti. Questo può avvenire o mediante un contributo diretto del supporto nella reazione (per esempio, catalizzando le reazioni di tipo acido, quando esso possiede caratteristiche di questo tipo e quando presenta una certa frazione della propria superficie a diretto contatto con la fase reagente), oppure mediante una interazione chimica con gli elementi della fase attiva, con conseguente modifica delle caratteristiche di questa. Questo tipo di interazione consiste essenzialmente nella formazione di un legame chimico tra il supporto e gli ioni della fase attiva, tramite ponti di tipo oxo.

L’interazione chimica avrà maggiore influenza sulla reattività, e quindi sulle prestazioni, quanto maggiore è il grado di dispersione della fase attiva; al limite, nel caso della formazione del cosiddetto “*monostrato*” (costituito in pratica da specie monomeriche, oligomeriche o polimeriche dell’ossido della fase attiva, con estensione a carattere quasi bidimensionale sulla superficie del supporto), la fase attiva possiede caratteristiche di reattività completamente differenti da quelle che avrebbe lo stesso ione metallico in un ossido avente estensione di tipo tridimensionale, organizzato cioè in microcristalli o cristalli dispersi sul supporto. In questo caso, quindi, la deposizione della fase attiva (l’ossido di vanadio) su un supporto costituisce

un metodo per modificarne la reattività; risulta anche evidente che in funzione del tipo di supporto, e quindi in funzione della natura della interazione tra questo e la fase attiva, le caratteristiche di reattività del catalizzatore saranno diverse. Inoltre, un parametro importante è costituito dalla quantità di fase attiva depositata sul supporto; tanto minore è la quantità di fase attiva, tanto maggiore sarà la possibilità di avere l'ossido disperso (fino al caso estremo di specie monomeriche isolate), e quindi maggiore sarà la possibilità di ottenere una fase attiva con caratteristiche diverse da quelle dello stesso ione nell'ossido corrispondente. D'altra parte, una quantità di componente attivo troppo bassa porterà necessariamente ad un basso numero di centri attivi per unità di peso del catalizzatore (quindi ad un catalizzatore poco attivo), e ad un contributo rilevante del supporto nella reazione.

In Figura 5.13 vengono confrontati i valori di conversione in funzione della temperatura per i campioni 1-5, in condizioni di co-alimentazione. In Figura 5.14 viene riportato il confronto di selettività in propilene.

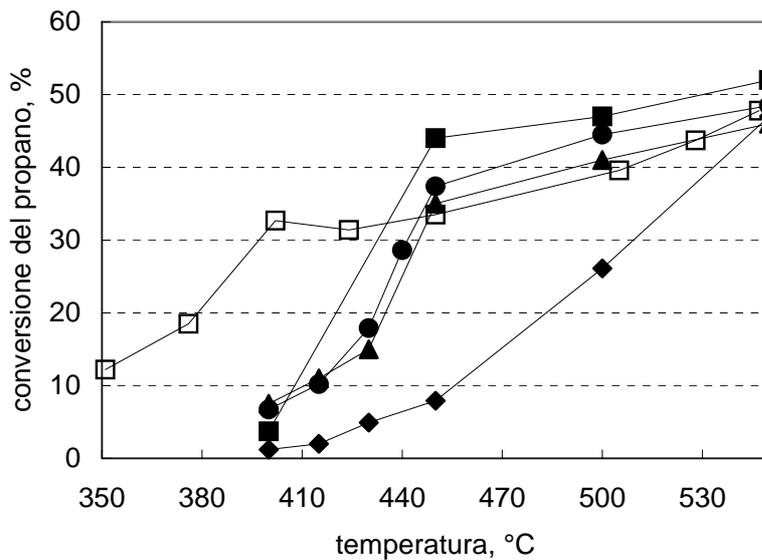


Figura 5.13. Conversione del propano in funzione della temperatura, in condizioni di co-alimentazione. Tempo di contatto 2 s. Catalizzatori: campione 1 (◆), 2 (■), 3 (▲), 4 (●) e 5(□, V₂O₅).

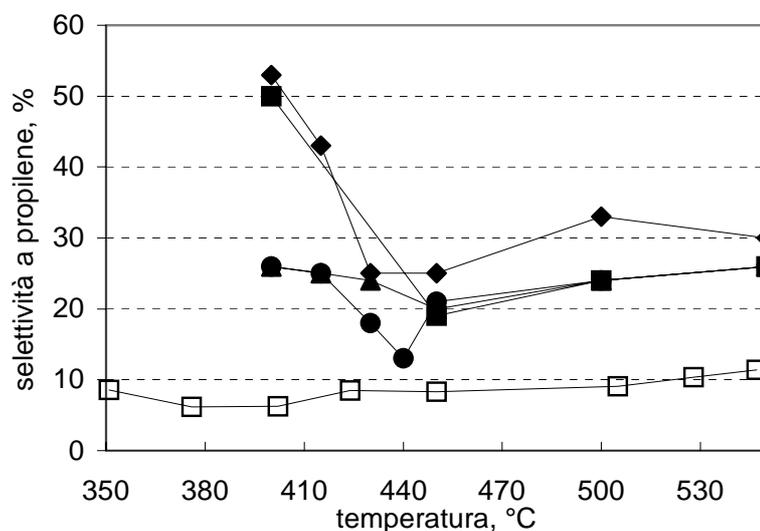


Figura 5.14. Selettività a propilene in funzione della temperatura, in condizioni di co-alimentazione. Tempo di contatto 2 s. Catalizzatori: campione 1 (◆), 2 (■), 3 (▲), 4 (●) e 5(□, V₂O₅).

Si osserva che tra i campioni supportati (campioni 1-4) un aumento del contenuto di vanadio porta ad un aumento della attività catalitica solo nel caso dei campioni 1 e 2, mentre per i campioni 2, 3 e 4 l'attività è simile. Questo significa che quantità di ossido di vanadio superiori al 7% non portano ad un aumento del numero di centri attivi, cioè ad un miglioramento del grado di dispersione. Questo è probabilmente dovuto alla formazione di aggregati tridimensionali di ossido, con una conseguente minor disponibilità di centri attivi; per esempio, nel caso del campione 4 è stata rilevata mediante diffrazione la presenza di cristalli di V₂O₅.

Per quanto riguarda la selettività in propilene, i campioni aventi un minor contenuto di vanadio risultano essere quelli maggiormente selettivi, e tutti i campioni supportati sono più selettivi dell'ossido di vanadio tal quale. La maggior selettività, per i campioni 1 e 2, corrisponde ad una minor formazione di composti ossigenati; la selettività ad ossidi di carbonio è invece inferiore nei catalizzatori a maggior contenuto di vanadio. In corrispondenza della conversione totale dell'ossigeno, la resa più alta in propilene si ottiene col campione 1 (resa 13.5%). L'andamento della selettività in funzione della temperatura, con la presenza di un minimo in corrispondenza della temperatura a cui si raggiunge conversione totale dell'ossigeno, è dovuto al sovrapporsi di due diverse contributi per la formazione di propilene. A bassa temperatura, nell'intervallo in cui la conversione dell'ossigeno non è totale, il meccanismo è quello di

deidrogenazione ossidativa; in questa zona, un aumento di temperatura porta ad una diminuzione di selettività a causa dell'aumento della formazione di ossidi di carbonio. Non si osserva inoltre la formazione di H_2 . Per temperature superiori a quella in cui si ha conversione totale dell'ossigeno, invece, si osserva la formazione di idrogeno, e un contributo importante alla formazione di propilene deriva quindi dalla deidrogenazione catalitica. In queste condizioni, i diversi campioni esibiscono la medesima selettività a propilene, a conferma del fatto che il meccanismo è differente a quello operante a bassa temperatura, ed è meno influenzato dalle caratteristiche del catalizzatore. La produzione di idrogeno è inferiore nel campione 1, a causa della maggiore disponibilità di ossigeno (a $550^\circ C$ la conversione dell'ossigeno non è ancora completa).

I dati indicano quindi che è possibile conseguire maggior selettività a propilene (e, ad alta conversione, anche la resa più elevata) quando il vanadio è disperso sulla superficie del supporto. Questo fenomeno è riconducibile al concetto di "*site isolation*", formulato in relazione a diverse reazioni di ossidazione selettiva [29], secondo il quale la dispersione dei centri attivi rende cineticamente meno importanti quelle reazioni, siano esse di tipo consecutivo su un prodotto o di tipo parallelo su un reagente, che implicano un maggior coinvolgimento di centri ossidanti (e quindi il trasferimento di un maggior numero di elettroni e di un maggior numero di ioni ossigeno). Infatti, la probabilità che un reagente o un prodotto trovi nelle immediate vicinanze altri centri attivi, con i quali attuare ulteriori cicli ossidoriduttivi, diminuisce all'aumentare del grado di dispersione dei centri attivi stessi. Il contrario avviene ovviamente nei catalizzatori in cui i centri attivi sono aggregati in clusters o microcristalli, come è appunto per i catalizzatori a maggior contenuto di ossido di vanadio, o per l'ossido di vanadio tal quale.

Altre differenze nelle prestazioni di V_2O_5 e dei campioni a base di ossido di vanadio supportato.

In Figura 5.15A vengono riportati i valori di conversione del propano e dell'ossigeno in funzione della temperatura per il campione 4, mentre nella Figura 5.15B viene riportato l'andamento relativo alle selettività nei diversi prodotti, e la concentrazione dell'idrogeno nella corrente in uscita dal reattore. Oltre agli andamenti già discussi, relativi alla conversione di propano e alla selettività a propilene, è possibile osservare i seguenti aspetti:

1. Nella zona di temperatura compresa tra 400 e 440-450°C, fino cioè alla conversione totale dell'ossigeno, si osserva la formazione di prodotti ossigenati (soprattutto acido acetico e piccole quantità di acido acrilico), oltre che di propilene ed ossidi di carbonio. Un aumento di temperatura, in questo intervallo, porta ad una netta diminuzione nella selettività ad acido acetico e a propilene, e all'aumento nella formazione di monossido di carbonio e anidride carbonica. Prevalgono quindi le reazioni di combustione rispetto a quelle di ossidazione parziale.

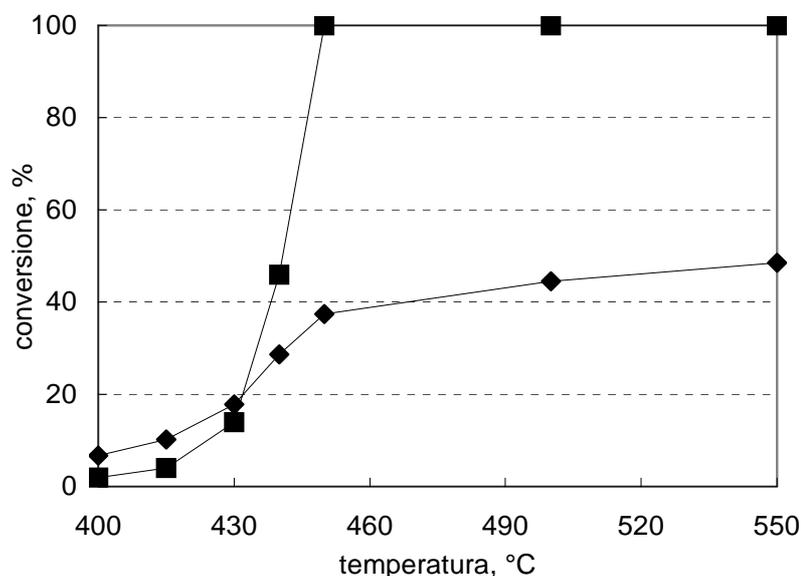


Figura 5.15A: conversione del propano (▲) e dell'ossigeno (■) in funzione della temperatura.

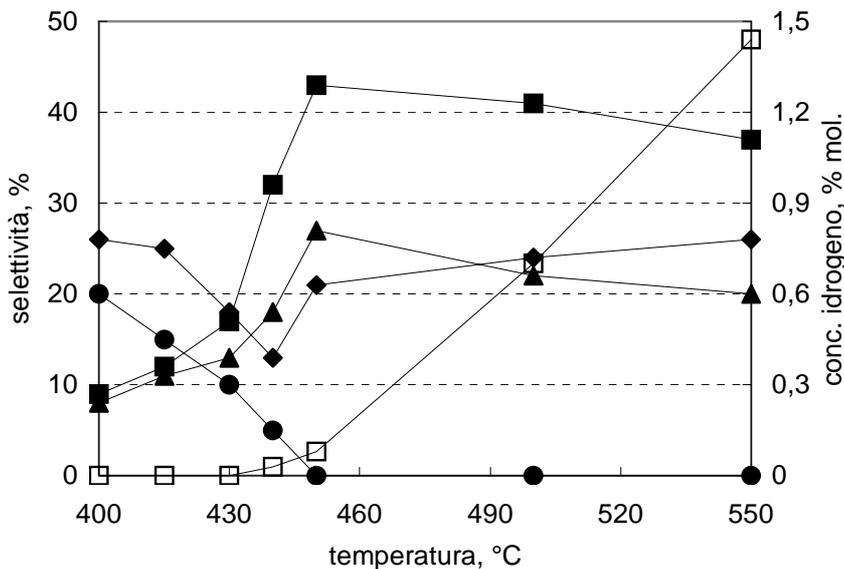


Figura 5.15B: selettività a propilene (▲), a monossido di carbonio (■), ad anidride carbonica (▲), ad ossigenati (soprattutto acido acetico) (●), e concentrazione dell'idrogeno (□), in funzione della temperatura di reazione. Catalizzatore: campione 4.

Per temperature superiori a 440-450°C, oltre al già discusso aumento nella selettività a propilene (con aumento della concentrazione di idrogeno, indicazione di un contributo di DH nella formazione dell'olefina), e all'assenza di acido acetico, si osserva la progressiva diminuzione nella formazione di CO e di CO₂ all'aumentare della temperatura. Questo è spiegabile tenendo conto del fatto che all'aumentare della temperatura, pur non variando la conversione dell'ossigeno, aumentano sia la conversione del propano che la selettività a propilene (a causa del contributo di DH nella frazione di letto catalitico in cui non vi è più ossigeno), per cui la selettività ai prodotti di combustione diminuisce (pur non variandone la produttività). Tuttavia, è importante notare che nel caso della V₂O₅ è stato osservato in passato un effetto completamente diverso della temperatura sulla distribuzione dei prodotti [31]; tale effetto è poi stato da me confermato con le prove in funzione del tempo di contatto (Figura 5.11). In particolare, il contributo della reazione di WGS portava ad un aumento nella selettività a CO₂ e nella formazione di H₂ (con aumento quasi equimolare), e ad una corrispondente diminuzione nella selettività a CO. Tale contributo non esiste nel caso del campione 4 (come pure non è stato osservato per alcuno dei campioni supportati). Esistono quindi delle differenze tra le caratteristiche dei campioni 1-4 e quelle del campione 5, tali da portare ad un comportamento catalitico nettamente differente.

Poiché lo studio della reattività del campione 5 aveva evidenziato che il grado di riduzione dell'ossido di vanadio gioca un ruolo importante nella formazione di CO_2 ed H_2 mediante WGS, il campione 4 è stato caratterizzato dopo reazione in condizioni di completa conversione dell'ossigeno. Sorprendentemente, esso ha evidenziato caratteristiche del tutto simili a quelle del medesimo campione dopo trattamento termico in aria preliminare (cioè prima di essere utilizzato per la reazione). Per esempio, in Figura 5.16 vengono confrontati i profili TPR (riduzione con H_2 in rampa di temperatura programmata) del campione 4, prima e dopo reazione. Questa tecnica misura il consumo di idrogeno da parte del campione, e quindi fornisce informazioni sulla riducibilità degli ossidi metallici.

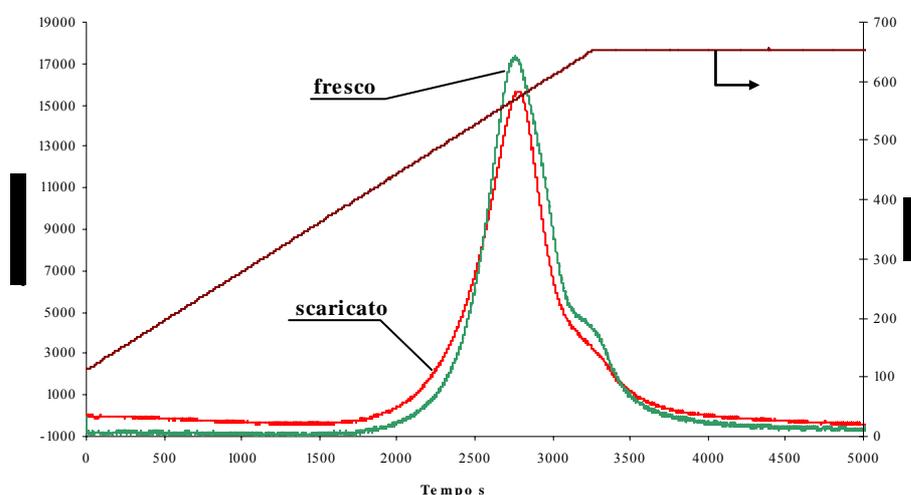


Figura 5.16. Profili di riduzione TPR con H_2 diluito del campione 4, fresco (dopo trattamento termico in aria ma prima delle prove di reattività), e dopo reazione.

Si osserva che i profili di Figura 5.16 sono tra loro simili; questo significa che il consumo di idrogeno è nei due casi, confrontabile, e che quindi lo stato di ossidazione del vanadio nel catalizzatore non viene modificato durante reazione, anche se la reazione viene condotta in assenza di ossigeno molecolare. E' pertanto evidente che l'interazione con il supporto stabilizza il vanadio; nelle condizioni di reazione, anche in assenza di ossigeno molecolare, le specie attive mantengono lo stato di ossidazione iniziale, cioè quello che si ottiene dopo il trattamento termico in aria. Il consumo di idrogeno delle prove TPR corrisponde alla riduzione di V_2O_5 a V_2O_3 , e quindi si può assumere che tale stato di ossidazione corrisponde a quello di V^{5+} . Queste prove dimostrano quindi la sostanziale differenza tra i

campioni 1-4 e il campione 5. Nei campioni supportati, la mancata formazione di specie di vanadio ridotto spiegano l'assenza della reazione di WGS; al contrario, le specie presenti sono in grado di catalizzare la DH del propano a propilene e idrogeno.

In conclusione, le prove hanno evidenziato che in assenza di ossigeno molecolare l'ossido di vanadio presente sotto forma di monossido nei catalizzatori supportati non subisce riduzione da parte del propano nelle condizioni di reazione (mentre al contrario viene ridotto in presenza di idrogeno molecolare diluito, come dimostrato dalle prove TPR). In quest'ultimo caso, le condizioni a cui viene realizzata la riduzione sono differenti da quelle di reazione, sia per quanto riguarda la temperatura (nelle prove TPR i campioni mostrano il picco di consumo di idrogeno, e quindi di riduzione del vanadio, con massimo a temperatura nettamente superiore a 500°C), sia nel tipo di riducente utilizzato; queste differenze spiegano il diverso comportamento.

La reattività in condizioni di redox-decoupling

In Figura 5.17 viene riportato, come esempio, il comportamento catalitico del campione 4 in funzione del tempo di riduzione, per le prove realizzate in condizioni di redox-decoupling (si veda la parte sperimentale per la descrizione del protocollo operativo). Vengono riportati i valori di conversione istantanea di propano e di selettività a propilene ed ossidi di carbonio ($\text{CO} + \text{CO}_2$), oltre al valore del bilancio al C (la cui differenza a 100 costituisce la selettività a coke), e la concentrazione di idrogeno. E' importante ricordare che poiché durante la reazione il catalizzatore opera in assenza di ossigeno molecolare (che viene al contrario alimentato dopo la conclusione del ciclo di riduzione), all'aumentare del tempo di riduzione il catalizzatore viene via via sempre più ridotto, perché cede il proprio ossigeno reticolare per produrre propilene mediante ODH, ed ossidi di carbonio. Per tempi di riduzione crescenti, quindi, la selettività ad ossidi di carbonio diminuisce progressivamente (poiché diminuisce l'ossigeno disponibile nel catalizzatore), e aumenta la formazione di idrogeno e coke (diminuisce il bilancio al C), a indicare che per la formazione di propilene si passa progressivamente da un meccanismo di ODH (per brevi tempi di riduzione, quindi con un catalizzatore ancora ossidato), ad un meccanismo di DH.

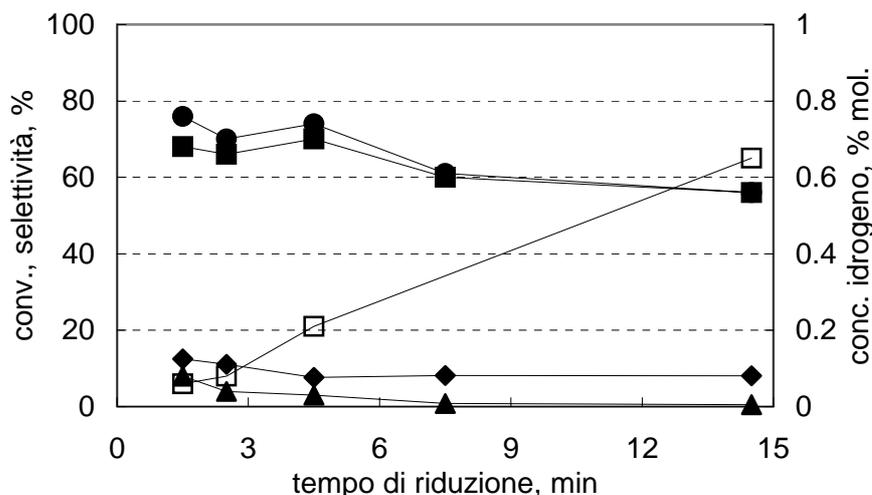


Figura 5.17. Effetto del tempo di riduzione sulla conversione del propano (\blacklozenge), sulla selettività a propilene (\blacksquare) e ad ossidi di carbonio (\blacktriangle), sul bilancio al C (\bullet), e sulla concentrazione di idrogeno in uscita dal reattore (\square). T 500°C, tempo di contatto del gas 2 s. Catalizzatore: campione 4.

Esiste tuttavia una differenza sostanziale tra il campione 5 e i campioni supportati, che ne conferma le diverse caratteristiche di reattività. Mentre il campione 5 esibisce una netta diminuzione di conversione all'aumentare del tempo di riduzione (ma al contempo una conversione iniziale molto elevata), nel caso del campione 4 (e degli altri campioni supportati), la diminuzione è inferiore, ad indicare che (i) la quantità di ossigeno ionico che può venire ceduto a formare propilene o ossidi di carbonio è piccola, e (ii) il contributo della DH alla formazione di propilene è elevato, anche per bassi tempi di riduzione. A conferma di ciò, la selettività a propilene è relativamente indipendente dal tempo di riduzione (pari a circa il 60%), la selettività ad ossidi di carbonio è sempre molto bassa (e diminuisce all'aumentare del tempo di riduzione), e il bilancio al C è pari al 60-70% (diminuisce leggermente all'aumentare del tempo di riduzione), ad indicare che la formazione di coke è non trascurabile anche per il catalizzatore ossidato.

Gli altri campioni supportati esibiscono un andamento, in condizioni di redox decoupling, sostanzialmente simile a quello del campione 4. In Figura 5.18 vengono riportate le conversioni del propano e le selettività a propilene in funzione del tempo di riduzione. Come per le prove in co-alimentazione, il campione 1 è meno attivo dei campioni 3-4 (che hanno

conversione e diminuzione di questa col tempo simile tra loro), e tutti i campioni supportati hanno attività nettamente inferiore a quella di V_2O_5 (campione 5). Nel caso del campione 1, la diminuzione relativa di conversione è molto bassa, essendo la quantità di ossigeno disponibile piccola; pertanto il contributo della deidrogenazione è prevalente. Infine, tutti i campioni mostrano selettività a propilene tra loro simile, relativamente indipendente dalla conversione; per brevi tempi di riduzione si osserva anche la formazione di ossidi di carbonio, che poi vanno scomparendo all'aumentare del tempo. Il sottoprodotto principale è costituito da coke, soprattutto per bassi contenuti di vanadio e per tempi di riduzione lunghi.

Nelle Figure viene riportato anche il valore di conversione e selettività ottenuto in condizioni di co-alimentazione (il punto è stato posizionato in corrispondenza del tempo di riduzione nullo). Il valore è stato ricavato dai dati delle Figure 5.13 e 5.14, in corrispondenza di una conversione pari a quella ottenuta in condizioni di redox-decoupling con il catalizzatore ossidato (cioè, per il tempo di riduzione più basso). In questo modo è possibile fare un confronto in condizioni di iso-conversione, in corrispondenza cioè del medesimo contributo per le reazioni consecutive. E' necessario però ricordare che le conversioni ottenute in condizioni redox sono inferiori a quelle ottenute alla medesima temperatura, 500°C , in condizioni di co-alimentazione; il confronto tra i due tipi di operazione deve essere perciò fatto per temperature differenti. Inoltre il confronto è fatto in condizioni in cui il meccanismo di formazione del propilene è prevalentemente di tipo ossidativo; per tempi di riduzione più lunghi, il meccanismo è soprattutto di tipo deidrogenativo, per cui la selettività a propilene risulta superiore a quella ottenuta alla medesima conversione in condizioni di co-alimentazione.

Il confronto di Figura 5.18 evidenzia che in condizioni redox è effettivamente possibile conseguire selettività a propilene superiori rispetto alla operazione in co-alimentazione. Questo avviene con tutti i catalizzatori supportati, a prescindere dal contenuto di vanadio. Lo svantaggio della operazione in redox-decoupling, d'altra parte, è costituito dalle basse conversioni raggiungibili (nelle condizioni di reazione utilizzate), e quindi dalla bassa resa a propilene ottenibile.

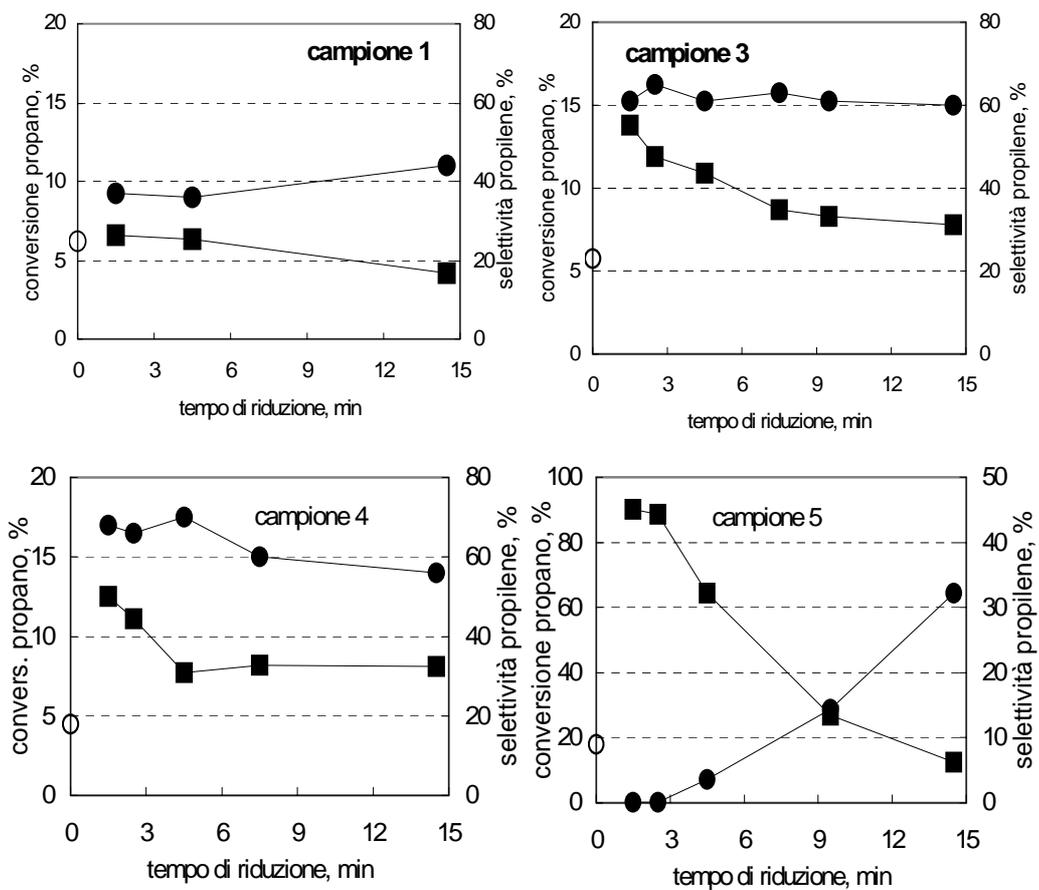


Figura 5.18. Effetto del tempo di riduzione sulla conversione del propano (■) e sulla selettività a propilene (●) per i campioni supportati. T 500°C, tempo di contatto del gas, 2 s. I simboli vuoti (○) sono i valori di selettività ottenuti in condizioni di co-alimentazione (tempo di contatto 2 s).

5.7) CONCLUSIONI

Nel corso del lavoro è stata studiata la reattività di catalizzatori a base di ossido di vanadio, tal quale e supportato su silice, nella deidrogenazione ossidativa di propano a propilene, sia in condizioni di co-alimentazione che in condizioni di redox-decoupling, alternando la corrente di propano e di aria. Particolare attenzione è stata dedicata allo studio della reattività dell'ossido di vanadio tal quale, in condizioni di co-alimentazione. V_2O_5 è attivo, ma non selettivo, nella deidrogenazione ossidativa di propano; inoltre, in condizioni in cui vi è consumo totale di ossigeno in fase gas, catalizza la reazione di WGS. I catalizzatori supportati sono più selettivi nella formazione di propilene; l'ossido di vanadio, quando disperso nella forma di "monostrato" sopra il supporto, è stabilizzato nello stato di ossidazione più elevato. Questa peculiarità lo rende inattivo nella reazione di WGS, anche in condizioni di conversione totale dell'ossigeno.

In condizioni di redox-decoupling, si osserva un netto aumento della selettività a propilene per tutti i catalizzatori supportati; tuttavia, le conversioni ottenute sono basse, a causa del basso contenuto di ossigeno ionico disponibile per l'attivazione di propano, quando questo viene alimentato in assenza di ossigeno molecolare.

CAPITOLO 6: RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Ulmann's Chemical Encyclopedia, Vol A22, p. 211
- [2] www.petrochemistry.net
- [3] World Chemical Outlook 17, 2001, pag 25-53
- [4] c&en june 25, 2001
- [5] Petroleum Technology Quarterly 2001, pag. 132
- [6] M. Bashin, J. McCain, B. Vora, T. Imai, P. Pujado Appl. Catal. A: Gen., 221 (2001) 397-419
- [7] J. Mouliyn, M. Makkee, A. van Diepen, Chemical Process Technology, John Wiley & Sons, 2001
- [8] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Kluwer Academic, 2001
- [9] E. Mamedov, V. Cortes Corberan Appl. Catal. A: Gen., 127 (1995) 1-40
- [10] F. Cavani, F. Trifirò, Catal. Today, 36 (1997) 431-439
- [11] P. Arpentier, F. Cavani, F. Trifirò, The tecnology of catalytic oxidation, Technip, 2001
- [12] F. Cavani, F. Trifirò, Catal. Today, 24 (1995) 307-313
- [13] G.C. Bond, S.F. Tahir, Appl. Catal.,71 (1991) 1
- [14] F. Barbieri, D. Cauzzi, F. de Smet, M. Devillers, P. Moggi, G. Predieri, P. Ruiz, Catal. Today, 61 (2000) 353-360
- [15] J. Le Bars, J.C. Vedrine, A. Aurox, B. Pommier, G.M. Pajonk, J. Phys. Chem., 96 (1992) 2217
- [16] X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo, B. Delmon, J. Catal. 148 (1994) 56-67
- [17] M. A. Chaar, D. Patel, H. H. Kung, J. Catal, 109 (1988) 463-467
- [18] L. Owens, H.H. Kung, J. Catal., 144 (1993) 202-213
- [19] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, Appl. Catal. A: Gen., 157 (1997) 3-22
- [20] M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, Surf. Science, 454-456 (2000) 41-44

- [21] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 1998, cap. 22, pagg 981-982
- [22] S. Bordoni, F. Cavani, F. Trifirò, La Chim e l'Ind., 74 (1992) 194-209
- [23] S. S. Bhardwaj, L. D. Schmidt, J. Catal. 155, (1995) 403-413 (1995)
- [24] K. Kochloefl in Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp Eds, Wiley-VCH, Weinham, Germany, vol. 4, 1997, 1831-1843
- [25] H. Heinemann in Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp Eds, Wiley-VCH, Weinham, Germany, vol. 4, 1997, 2074
- [26] C.B. Wang, G. Deo, I.E. Wachs, J. Catal 178 (1998), 640-648
- [27] G. T. Went, C.J. Len, A. T. Bell, J.Catal, 134, (1992), 479-491
- [28] N. Ballarin, F. Cavani, M. Ferrari, R. Catani, U. Cornaro, J. Catal, 213 (2003) 95-102
- [29] R.K. Grasselli, Topics Catal. 15 (2001) 93-101
- [30] S. Annibali, F.Cavani, A. Guerrini, B. Panzacchi, F. Trifirò, C. Fumagalli, R. Lenza, G. Mazzoni Catal Today, 78 (2003), 117-129
- [31] C. Cortelli, "Studio di catalizzatori per deidrogenazione ossidativa di propano con tecnologia Redox", Tesi di laurea in Chimica Industriale, Università degli Studi di Bologna, A.A. 2001/2002
- [32] Burcham, Deo, Gao, Wachs, Topics in Catalysis 11/12(2000)85-100
- [33] M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami, J.Phys.Chem.1983,87,761-768
- [34] G. Busca, G. Centi, L. Marchetti, F. Trifirò, Langmuir 1986,2,568-577

- [35] Catana, Rao, Weckhuysen, Der Voort, Vansant, Schoonheydt, *J.Phys.Chem. B* 1998,102,8005-8012
- [36] Eon, Olier, Volta, *J.Cat*, 145,318,1994
- [37] A. Khodakov, B. Olthof, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.*, 181(1999) 205
- [38] K. Chen, A. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.*, 209 (2002) 35

PARTE II : IDROGENO

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1.1) POLITICA ENERGETICA: Panorama energetico mondiale

“Energy is the very lifeblood of today’s society and economy” [1]

Il mercato energetico è in continua evoluzione. Nel 1850 la fonte energetica primaria era il legno, sostituito poi dal carbone nel primo '900. Nel secondo dopoguerra è aumentato il consumo di petrolio, fino ad essere la fonte energetica predominante ai giorni nostri.

Il petrolio ha molte problematiche associate, che attualmente spingono il mercato a cercare alternative, come l'utilizzo di gas naturale. Il nucleare, visto negli anni '60 come la soluzione del problema energetico, si è dimostrato a lungo termine poco sostenibile e largamente impopolare, anche se alcuni studiosi lo ritengono ancora un punto chiave per rivoluzionare il settore energia, in particolar modo per l'Italia [2].

Il problema globale dell'energia è, secondo fonti autorevoli [3], a un punto di svolta. Il mercato in crescita (considerando che 1.6 miliardi di persone devono ancora diventare, al giorno d'oggi, consumatori di elettricità/energia), lo sviluppo dei paesi emergenti, l'aumento delle importazioni di energia da parte dei paesi OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) e in particolare l'Italia, le emissioni di inquinanti e gas serra (green house gases, GHG) in crescita, i cambiamenti climatici, la predominanza di mercato dei combustibili fossili e il prezzo del petrolio oltre i 50 \$/barile (in crescita) prospettano una rivoluzione nel settore.

La soluzione del problema energia/trasporti, non è stata al momento individuata chiaramente. Miglioramento dell'efficienza energetica, sequestro della CO₂, energia nucleare “pulita”, fonti rinnovabili, biomasse, idrogeno e celle a combustibile sono le sfide del futuro. Nessuna delle alternative è la soluzione definitiva del problema, cioè un approvvigionamento sufficiente e sostenibile. Inoltre nessuna ricerca garantisce il raggiungimento degli obiettivi del progetto. Per questo l'impegno in ricerca e sviluppo corre parallelamente in tutti questi ambiti, per una diversificazione delle risorse e per avere maggiori probabilità di successo. L'idrogeno è uno dei più importanti tra i punti elencati, perché è l'unica opzione per il trasporto in grado di ottenere l'obiettivo zero emissioni.

La politica di sviluppo energetico necessaria al cambiamento deve lavorare su due livelli, nel breve e nel lungo termine, soprattutto perché svolte

radicali non sono applicabili a un mercato da 10376 Mtoe (milioni di tonnellate equivalenti di petrolio).

	Riserve (mld barili eq. petrolio)	Riserve/Produzione (anni)	% delle riserve per area geografica
Petrolio	1028	37	Medio Oriente 75%
Gas naturale	994	66	Europa Orientale 39% Medio Oriente 35%
Carbone	5098	227	Europa 30% Asia-Pacifico 29%
Scisti bituminosi	4000		Canada 40% Russia 35%

Tabella 1.1 Le riserve di materie prime fossili [4]

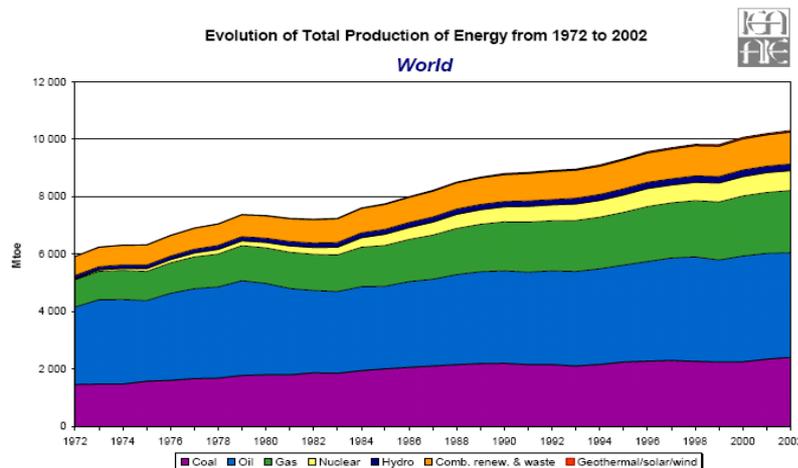


Fig. 1.1 Assetto energetico mondiale (IEA)

Nel breve termine l'High Level Group individua come promettenti le nuove tecnologie di sfruttamento dei combustibili fossili: ad esempio la gassificazione del carbone con elevata efficienza. L'obiettivo successivo è produrre energia da fonti diverse dal petrolio, preferibilmente di provenienza europea e in particolare rinnovabili. Le fonti rinnovabili possono produrre idrogeno da H₂O, e in fase di utilizzo produrre nuovamente H₂O, senza CO₂, CO e NO_x, creando un ciclo energetico completamente sostenibile; al giorno d'oggi l'idrolisi ha efficienze troppo basse (30-40% nel ciclo elettricità idrogeno elettricità [5]) per essere applicata fuori da alcuni settori di nicchia.

Nel lungo termine la produzione energetica si deve muovere verso uno sviluppo sostenibile. Lo sviluppo sostenibile è definito dalle Nazioni Unite come quel tipo di sviluppo che soddisfa i bisogni primari attuali senza compromettere le capacità delle generazioni future di soddisfare i propri bisogni. Un'economia basata interamente sull'idrogeno, per applicazioni stazionarie, trasporti, applicazioni industriali, ecc. prospetta uno scenario di questo genere. Questo ambizioso obiettivo richiede innovazione, ricerca e sviluppo su due fronti principali: la produzione di idrogeno e il suo utilizzo.

Il sistema idrogeno

L'idrogeno non è una fonte energetica primaria, al contrario di petrolio, gas naturale, nucleare, eolico e solare, ma un vettore energetico. Serve per rendere disponibile energia dove e quando serve e deve essere prodotto[11].

I punti di forza di un sistema energetico basato sull'idrogeno sono:

Flessibilità di produzione. L'idrogeno si può ricavare da fonti fossili, nucleare, rinnovabili, biomasse, elettrolisi, processi industriali, ecc.

Flessibilità di utilizzo. Può essere utilizzato nella produzione di energia elettrica, trasporti, utilizzi industriali, utilizzi residenziali, ecc.

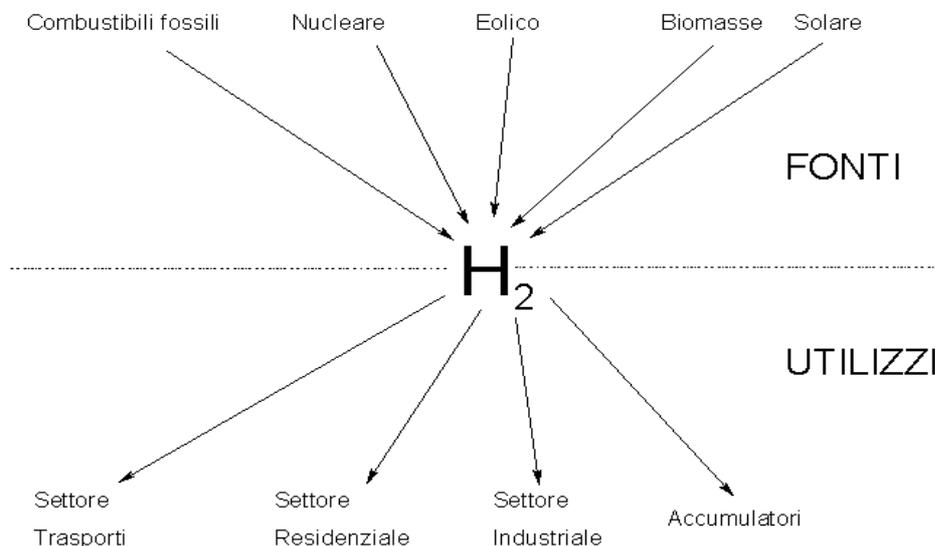


Fig. 1.2 Flessibilità del sistema idrogeno

- ✓ Se abbinato a celle a combustibile, si realizza un sistema di trasporto a zero emissioni.

- ✓ Se abbinato alla sequestrazione di CO₂, è possibile sfruttare le grandi risorse di carbone senza l'attuale impatto ambientale.
- ✓ E' pienamente integrabile con la generazione elettrica distribuita.
- ✓ E' la soluzione dei problemi di bassa efficienza degli accumulatori per tutte le sorgenti rinnovabili discontinue (solare, eolico, ecc.)

La produzione di idrogeno da fonti non rinnovabili velocizza (relativamente) la costruzione del sistema: la tecnologia a partire da combustibili fossili è più matura e vicina all'applicazione, mentre lo sviluppo del rinnovabile, con l'obiettivo zero emissioni, è più lontano.

Per contro alcuni studiosi criticano la scelta di investire nell'idrogeno. L'argomento principale è che la bassa efficienza nel processo di produzione e rifornimento dell'idrogeno (in particolare la fase di compressione a bordo di veicoli) riduce l'efficienza energetica totale fino a valori inferiori a quelli delle tecnologie attuali, e che le prospettive di sviluppo sono limitate [6]. Attualmente l'efficienza del processo di sintesi di idrogeno attraverso steam reforming del metano ha efficienza attorno all'80% [5].

Fuel Cell (FC) [7]

I sistemi energetici esistenti hanno un problema molto rilevante: più del 60% dell'energia viene dispersa, sia nelle applicazioni stazionarie, sia nell'utilizzo per il trasporto. L'efficienza delle macchine termiche è limitata (ciclo di Carnot).

$$\eta = (T_1 - T_2) / T_1$$

T₁ = Temperatura max

T₂ = Temperatura min

Ad esempio una turbina che opera tra i 50 e i 400°C, ha un'efficienza minore o uguale al 52%.

Le FC lavorano con efficienze dirette ad energia elettrica tra il 40 e il 60%. Con i sistemi ad alta temperatura si può lavorare a cicli combinati ed arrivare fino al 70%. Inoltre si può recuperare il calore aumentare ulteriormente le prestazioni, con efficienze complessive dell'85%.

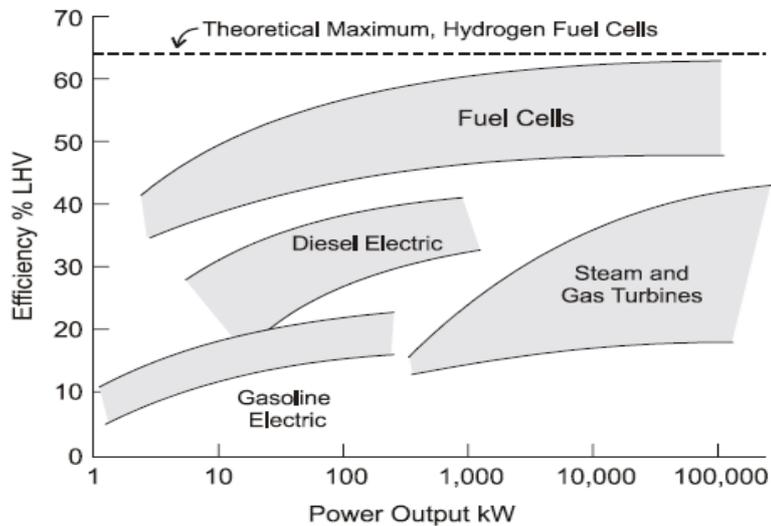
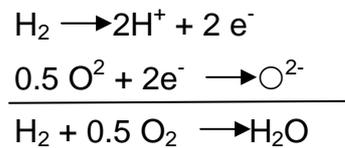


Fig. 1.3 Confronto di efficienza tra tecnologie

Le FC hanno anche ottime prestazioni dal punto di vista ambientale. I processi attuali di produzione energetica sono seguiti da abbattimento degli inquinanti prodotti, mentre le FC non generano inquinanti, e sono quindi meno energeticamente dispendiose nella fase di clean-up delle correnti uscenti, contribuendo ad aumentare l'efficienza complessiva.

Principi di funzionamento delle FC

Le celle a combustibile sono apparecchiature elettrochimiche che funzionano con il principio delle celle galvaniche. Si sfrutta una reazione redox, tipicamente:



facendo avvenire le semireazioni sulle due pareti di una membrana elettrolitica in grado di trasportare ioni. Il flusso di elettroni dall'anodo al catodo viene utilizzato direttamente come energia elettrica per alimentare motori (trasporti), reti di distribuzione (centrali) o altre apparecchiature: cellulari, computer portatili, reti domestiche, ecc.

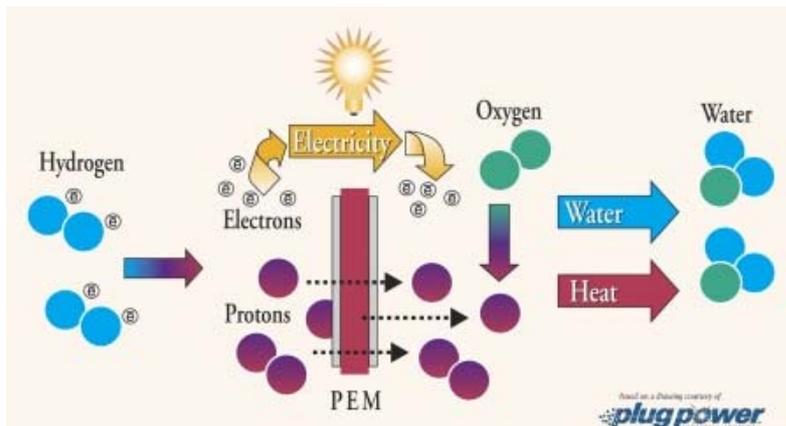


Fig. 1.4 Schema di funzionamento delle celle a combustibile

Tecnicamente il sistema è costituito da un materiale elettrolitico, rivestito dai due lati da sottili elettrodi porosi, che fungono da catalizzatori per la reazione di ossidazione all'anodo e la reazione di riduzione al catodo. All'anodo viene alimentato il combustibile, p.e. idrogeno, e al catodo l'ossidante, p.e. ossigeno. Contrariamente alla classica pila il contenuto energetico non si esaurisce nel tempo, ma combustibile e ossidante sono alimentati in continuo, per cui non è più necessario nessun processo di ricarica.

La singola cella produce una differenza di potenziale tra 0.5 e 0.9V e diverse celle vengono montate in serie in uno "stack" per generare i voltaggi comunemente utilizzati, mentre per incrementare la corrente si aumenta l'area superficiale.

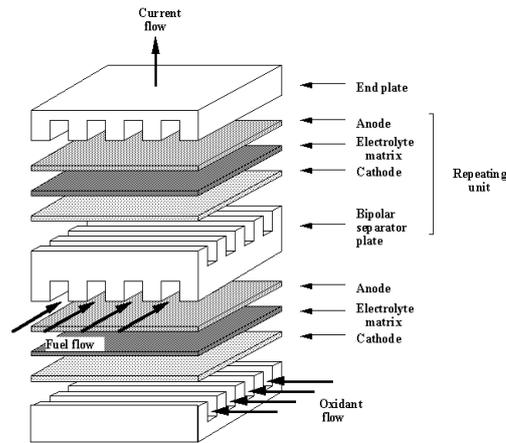


Fig. 1.5 Stack elettrochimico

Come sottoprodotto le FC generano calore, acqua allo stato liquido o vapore, eventualmente CO₂ in quei sistemi che alimentano combustibile fossile e fanno il reforming internamente. Le FC lavorano senza combustione e senza parti meccaniche in movimento, ottenendo efficienze due o tre volte maggiori dei sistemi a combustione interna.

I vantaggi delle FC rispetto alle tecnologie tradizionali sono:

1. maggiore efficienza
2. bassa/zero emissione di inquinanti
3. inquinamento acustico minimo
4. riduzione delle emissioni di GHG (Green House Gases)
5. “catena corta” nel processo di conversione di energia chimica in energia elettrica
6. flessibilità di utilizzo

- **CAPITOLO 2: UTILIZZI DELL'IDROGENO IN RAFFINERIA E IN INDUSTRIA [8][9]**

I principali consumatori di idrogeno sono le raffinerie. Nei processi di desolforizzazione e hydrotreating dei carburanti vengono consumati annualmente circa 18 milioni di tonnellate di idrogeno, pari al 45% della produzione mondiale. Fino a pochi anni fa le raffinerie producevano idrogeno in eccesso, sottoprodotto dei processi di aromatizzazione. Le nuove legislazioni in tema di emissioni degli autoveicoli impongono nuove formulazioni dei carburanti, per avere un minor contenuto di benzene/aromatici e composti solforati. Le raffinerie hanno quindi potenziato i processi di idrodesolforizzazione, idrodenitrogenazione e dearomatizzazione, tutti processi che consumano grandi quantità di idrogeno e ridotto i processi di aromatizzazione (platforming), che producono grandi quantità di idrogeno. Il bilancio dell'idrogeno in raffineria si è quindi ribaltato.

L'altro principale consumatore di idrogeno è l'industria di sintesi dell'ammoniaca e in minore quantità altri settori industriali come l'industria elettronica, l'industria metallurgica della ricottura dell'acciaio, l'industria alimentare di idrogenazione di grassi e oli e settori di nicchia, per esempio l'utilizzo aerospaziale come propellente [10].

- **Idrotrattamenti (HT)**

Sono definiti idrotrattamenti i processi di trattamento delle correnti di raffineria con idrogeno, in differenti condizioni di temperatura e pressione, finalizzate ad abbattere il tenore di componenti come azoto, zolfo, metalli, olefine, aromatici in benzine, diesel e cherosene. Questi componenti devono essere rimossi perché sono fonti di inquinamento oppure veleni per i catalizzatori di post-combustione (marmitte catalitiche di seconda o terza generazione). Gli stessi processi sono necessari anche a monte di altri processi di raffineria, come idrocracking, reforming e crack catalitico, i cui catalizzatori sono soggetti ad avvelenamento e conseguente disattivazione da parte di correnti non trattate.

Le reazioni presenti nei processi di idrotrattamento sono varie, idrogenolisi e idrogenazione per la rimozione di eteroatomi e reazioni di idrogenazione di doppi legami o di molecole aromatiche. Sono comunque tutte reazioni che non comportano grandi variazioni di dimensioni delle molecole.

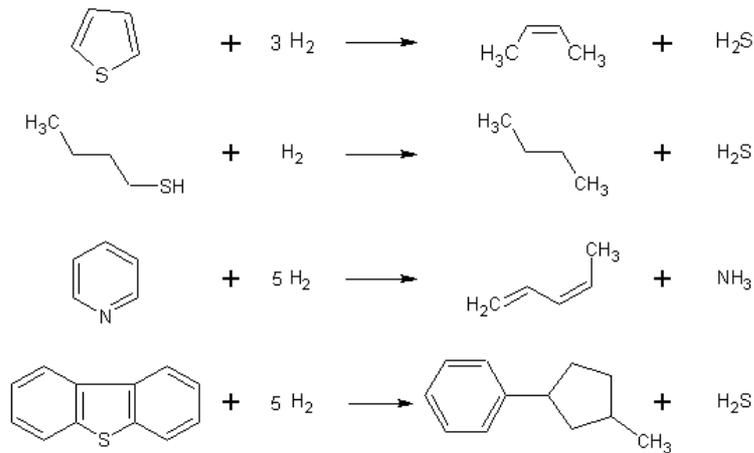


Fig. 2.1 Esempi di reazioni nel processo di idrotattamento

• **Idrocracking (HC)**

E' uno dei processi di valorizzazione delle frazioni pesanti del petrolio. Nel passato queste frazioni venivano utilizzate direttamente come oli combustibili, ma oggi che il mercato degli oli combustibili si è molto ridimensionato, le raffinerie cercano di massimizzare la resa a combustibili pregiati. I processi per questo scopo sono termici (visbreaking e coking) oppure catalitici. Il principale processo catalitico, l'idrocracking, sfrutta reazioni di idrogenazione e cracking catalitico su molecole pesanti, globalmente esotermiche, per abbassare il peso molecolare medio della frazione e produrre, come molecola target, idrocarburi saturi del range C₄-C₁₀ (benzine), C₁₂-C₁₅ (jet fuel) o C₁₀-C₁₆ (diesel).

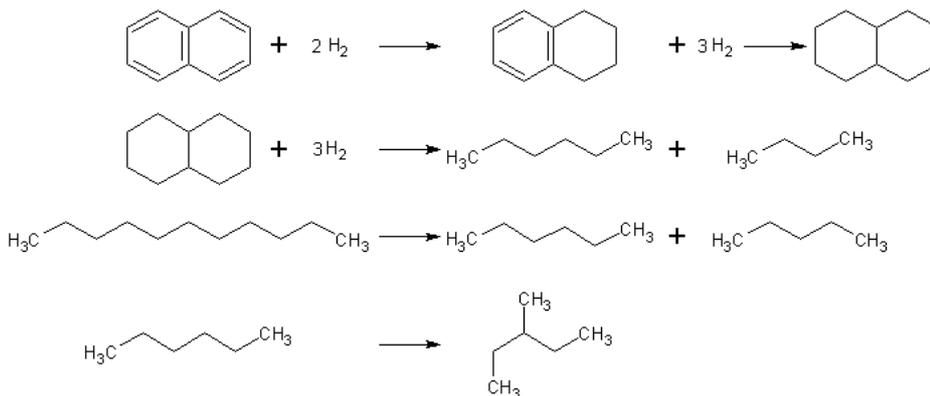


Fig. 2.2 Esempi di reazioni nel processo di idrocracking

L'idrocracking comporta anche reazioni di idrotattamento spinto, producendo combustibili estremamente "puliti", molto richiesti dal mercato. Per questo viene inserito in tutti i nuovi schemi di riassetto delle raffinerie.

Il catalizzatore, NiMoS, NiWS o Pt supportato su silicoallumina amorfa, è un esempio di catalizzatore polifunzionale: possiede sia siti acidi che di idrogenazione, allo scopo di realizzare reazioni di cracking delle grosse molecole e contemporaneamente idrogenare i prodotti insaturi che si formano. Il prodotto è un mix di molecole paraffiniche, a bassissimo contenuto di eteroatomi.

2.1) PRODUZIONE DI IDROGENO

L'attuale mercato dell'idrogeno è di 40 milioni di tonnellate/anno. Il 95% della produzione proviene da combustibili fossili, principalmente gas naturale, il 5% viene prodotto in altri modi, in prevalenza elettrolisi per soluzioni speciali di piccola dimensione.

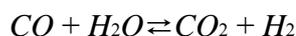
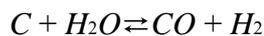
Il gas naturale è la materia prima principale per la produzione di idrogeno da combustibili fossili [11]. Poiché il metano è una molecola molto stabile, deve essere processata a temperature molto elevate, superiori a 700 K (spesso vicine a 1100 K), per avere buone rese.

Steam reforming [12]

Lo steam reforming è il principale processo per la produzione di idrogeno. Questo processo nasce nei primi anni del 1900, quando viene sviluppata la sintesi diretta dell'ammoniaca, con la richiesta di grandi quantità di idrogeno e azoto a basso costo.



In quel momento l'idrogeno veniva prodotto dal gas d'acqua.



per sostenere la forte endotermicità della reazione si alimentava alternativamente aria e vapore sul carbone incandescente. Dopo purificazione dalla CO₂ il gas uscente era ricco di idrogeno e azoto, e alimentava direttamente la sintesi di ammoniaca. Nelle aree dove era disponibile metano venne sviluppato il processo di steam methane reforming, più conveniente per il maggior rapporto H/C rispetto al carbone e per la minore quantità di sottoprodotti.



Le prime applicazioni (BASF/Standard Oil) valorizzavano gli off-gas di raffineria, altrimenti bruciati in torcia.

Il reattore è costruito un fascio tubiero riempito di catalizzatore, posto in una fornace dove brucia un combustibile per alimentare calore alla reazione fortemente endotermica.

Il gas naturale viene pretrattato per rimuovere: liquidi, sospensioni solide, composti solforosi e cloro.

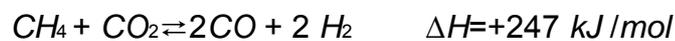
Il design del processo di steam reforming dipende molto dall'utilizzo finale del prodotto (sintesi NH₃, metanolo, Fischer-Tropsch, raffineria, fuel cells, metallurgia). Ad esempio per la sintesi dell'ammoniaca il processo è in due

stadi: steam reforming seguito da un reattore di WGS (HTS). Per preparare combustibile da fuel cells servono due ulteriori stadi: WGS spinta (LTS) e ossidazione selettiva di CO (PROX).

La reazione di steam reforming (reazione 2.5), è fortemente endotermica, favorita ad alte temperature e basse pressioni. Il problema principale è la formazione di coke, che si osserva su tutti i catalizzatori. E' possibile sfavorire questo fenomeno con l'utilizzo di un eccesso di H₂O. Inoltre l'H₂O in quantità superiori allo stechiometrico sposta equilibrio verso i prodotti. Negli impianti reali si utilizza un rapporto di alimentazione CH₄/H₂O tra 3 e 3.5.

CO₂ reforming [13]

Il biossido di carbonio può sostituire l'H₂O nella reazione di reforming.



Gli aspetti interessanti nell'applicazione industriale di questa reazione sono due. Dal punto di vista ambientale si può consumare CO₂ come reagente: in un certo senso si tratta di valorizzazione della CO₂ in prodotti finali ad elevato contenuto energetico. In secondo luogo il prodotto è gas di sintesi con un rapporto H₂/CO pari a 1, molto utile per modificare il rapporto in uscita a uno steam reformer, fino al valore necessario alle sintesi successive, senza bisogno di ricorrere a water gas shift. Se la reazione viene condotta in alimentazione di CH₄ e CO₂, senza inerte, il prodotto termodinamicamente favorito è il coke, per cui bisogna trovare catalizzatori che ne sfavoriscano la formazione. Ad esempio la formazione di coke usando Ni si può evitare con l'utilizzo di metalli nobili, che non producono solidi carboniosi. Attualmente è un processo in fase di ricerca.

Catalytic Partial oxidation [13]

Anche se l'idrogeno è attualmente prodotto quasi esclusivamente per steam reforming, altri impianti (Texaco e Shell) lavorano per ossidazione parziale del metano non catalizzata (NC-POM).



Una miscela di ossigeno e gas naturale, preriscaldata, viene iniettata in un bruciatore. La temperatura da raggiungere nel corpo del bruciatore, necessaria per la totale conversione di metano è nell'ordine di 2000K. Tuttavia reazioni endotermiche successive, come lo steam reforming, abbassano la temperatura di uscita a 1300-1400K. Il rapporto O₂/CH₄ stechiometrico è 0.5, ma negli impianti si lavora con un rapporto vicino a 0.7. Dal punto di vista economico il processo NC-POM è vantaggioso rispetto a SMR, perchè esotermico e molto più semplice reattoricamente,

anche se bisogna considerare i costi associati alla produzione di ossigeno da alimentare puro. Lo svantaggio principale è la formazione di residui carboniosi per cracking termico del metano, per cui il bruciatore deve essere periodicamente sottoposto a lavaggio. Inoltre le alte temperature richiedono materiali ad elevata resistenza, andando a incidere notevolmente sugli investimenti necessari.

L'applicazione della catalisi a questo processo (POM) [14][15][16][17][18] è da anni studiata intensamente. Lavorare a temperature più basse, con catalizzatori selettivi nella formazione di CO e idrogeno, prevenendo la formazione di composti carboniosi, realizzerebbe un processo a costi inferiori e maggiore efficienza energetica rispetto allo SMR. Inoltre il rapporto H₂/CO prodotto è pari a 2, adatto alle applicazioni del syngas attualmente in crescita: Fischer-Tropsch e sintesi del metanolo.

Auto Thermal Reforming [11][19]

Il processo ATR è basato sull'alimentazione contemporanea di gas naturale, acqua e ossigeno al reattore. Il sistema di reazioni che avvengono è la combinazione di ossidazione parziale non catalitica e steam reforming.

Il reattore può essere seguito dai processi di WGS, PrOX, ecc [20].

L'alimentazione viene mandata a un bruciatore dove avviene ossidazione parziale. La corrente risultante passa in una seconda zona, dove un letto fisso di nickel supportato catalizza le reazioni di reforming. La zona del bruciatore raggiunge i 2200 K, fornendo tutto il calore necessario alla successiva equilibratura. Il problema principale del processo è la deposizione di coke nei tubi di uscita, che porta a problemi di scambio termico, perdite di carico e danneggiamento della struttura.

Water gas shift (WGS) [12][21]

La reazione di water gas shift:



La formazione dei prodotti è termodinamicamente favorita alle basse temperature, ma in fase omogenea gassosa la reazione è cineticamente limitata.

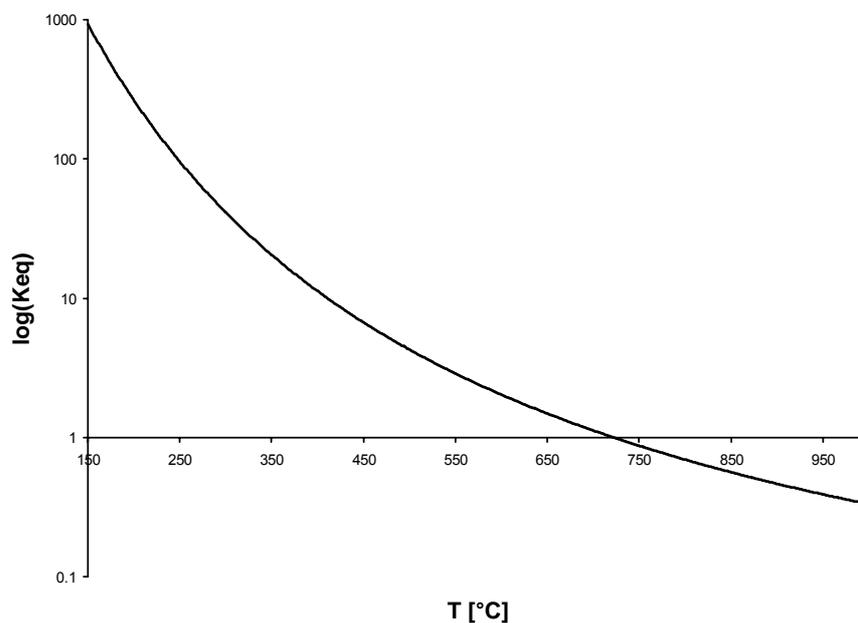
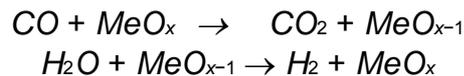


Fig. 2.3 Termodinamica della reazione di WGS

Il primo catalizzatore utilizzato, basato su ossidi di ferro e cromo, era attivo a 400-500°C, e convertiva il CO fino a concentrazioni intorno al 2%. Negli impianti attuali il processo di WGS si conduce in due reattori, raggiungendo alte conversioni. Il primo reattore (HTS high temperature shift) lavora a temperatura relativamente alta (370÷400°C) con un catalizzatore a base di ossidi di ferro. Il secondo (LTS low temperature shift) lavora a temperatura più bassa (circa 200°C), con catalizzatori a base rame, molto efficienti e in grado di rimuovere il CO fino allo 0.1-0.3 %. Tra il primo e il secondo stadio la corrente gassosa viene raffreddata da 400 a 200°C, e si può recuperare il calore producendo vapore in un boiler, oppure aggiungere vapore o acqua condensata direttamente nella corrente, per spostare l'equilibrio verso idrogeno.

Due meccanismi sono stati proposti per la reazione: adsorbitivo e rigenerativo.

- Nel meccanismo adsorbitivo i reagenti assorbiti sulla superficie del catalizzatore formano intermedi (formiati), che decompongono successivamente ad anidride carbonica e idrogeno.
- Il meccanismo rigenerativo si basa sulle capacità redox del catalizzatore, che ossida la CO a CO₂ quando si trova nello stato ossidato, e riduce l'acqua a idrogeno con contemporanea riossidazione del sito attivo [22].



Entrambi i meccanismi sono ampiamente supportati da sperimentazioni specifiche, su diversi catalizzatori. Con tutta probabilità entrambi sono realistici e catalizzatori diversi lavorano con uno dei due diversi meccanismi. [8]

Preferential Oxidation

Molte ricerche sono rivolte all'ottimizzazione del processo di clean-up del CO nelle correnti di reforming, finalizzate ad avere una concentrazione di CO uscente inferiore a 30 ppm, per poter alimentare l'idrogeno a un sistema FC a bassa temperatura. La corrente da purificare è tipicamente costituita dall'1% di monossido di carbonio in idrogeno, a cui viene aggiunto circa 5% di aria, per una concentrazione finale dell'1% di ossigeno. Ossidare selettivamente CO a CO₂ in una corrente così diluita in idrogeno è un'operazione molto difficile, per la presenza di reazioni parassite di ossidazione dell'idrogeno e metanazione del CO.

Il catalizzatore usato è Pt/Al₂O₃, nel range 423-523 K. Le prestazioni di ossidazione sono ottime per correnti in assenza o basse percentuali di idrogeno, ma la selettività diminuisce con l'alimentazione reale, principalmente per ossidazione di idrogeno. Catalizzatori Pt/zeolite mostrano una maggiore selettività a parità di conversione, mentre Pt/modernite ottiene la conversione totale del CO con un minimo eccesso nel rapporto ossigeno/CO.

Recentemente molte ricerche si sono indirizzate nello studio di catalizzatori a base di Au: se la fase attiva è in bulk o in forma di particelle grandi l'Au è poco selettivo, altamente attivo nell'ossidazione di idrogeno. La situazione è completamente diversa con la supportazione di nanoparticelle di Au. Ad esempio con nano Au/Al₂O₃ si ottiene una conversione del 95% di CO in correnti con largo eccesso di H₂, già a 353 K (la temperatura di funzionamento delle PEMFC).

Il processo PrOX, anche se non ancora applicato industrialmente, è stato studiato a fondo. I catalizzatori supportati a base di Au o Pt sono i più promettenti, i primi con elevata attività e i secondi più stabili. Ulteriori sviluppi (design del catalizzatore, sviluppo di nuovi sistemi, sviluppo del sistema reattoristico) sono necessari per rendere competitiva la tecnologia nel campo delle FC.

•

Pressure Swing Adsorption [23]

È la tecnologia per la separazione di idrogeno ad elevata purezza. L'idrogeno viene recuperato da correnti di reforming, di cracking del metanolo o dell'etilene e correnti di raffineria (che altrimenti verrebbero mandate in torcia). Il contenuto e la composizione di impurezze nel gas di alimentazione è variabile. L'assorbimento di queste impurezze viene condotto in un letto fisso di materiale adsorbente, ad elevata pressione, ottenendo idrogeno con una purezza del 99.999%.

Il processo di assorbimento è di per sé discontinuo, ma il design dell'impianto PSA, con cinque o più assorbitori in parallelo, rende continua la produzione di idrogeno puro.

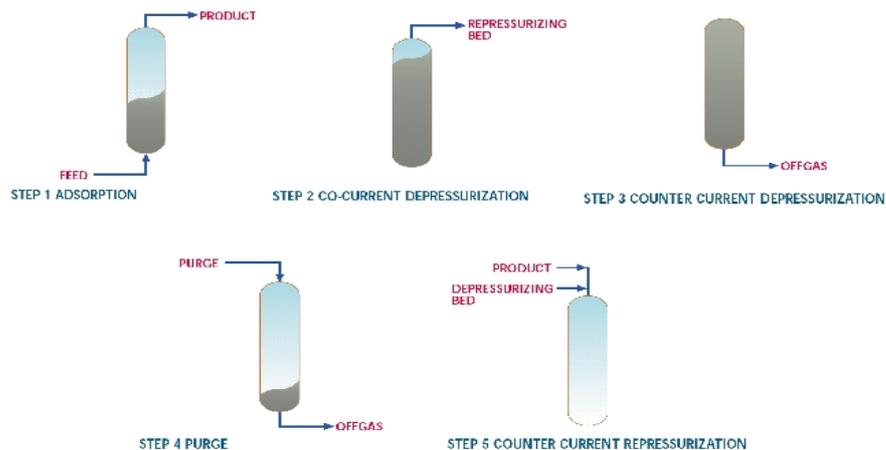


Fig. 2.4 Stadi del processo PSA

Un sistema di valvole comanda gli assorbitori in un ciclo di cinque fasi:

1. Adsorbimento. L'alimentazione ad alta pressione passa attraverso l'adsorbente pulito ed esce idrogeno ad elevata pressione.
2. Depressurizzazione co-corrente. Quando il materiale adsorbente è saturato viene interrotta l'alimentazione e l'adsorbitore viene depressurizzato in co-corrente, togliendo l'idrogeno contenuto.
3. Depressurizzazione contro-corrente. Per rimuovere la maggior parte di impurezze, abbassando ulteriormente la pressione.

4. Spurgo. Sempre a bassa pressione si utilizza l'idrogeno proveniente da un assorbitore in fase di depressurizzazione co-corrente per eliminare le ultime impurezze trattenute.
5. Ripressurizzazione controcorrente. Con una corrente di idrogeno puro da un adsorbitore il depressurizzazione.

Storage Idrogeno [24]

Quando l'idrogeno è stato prodotto rimane il problema di come immagazzinarlo, soprattutto a bordo di autoveicoli. Sono possibili diverse scelte, ognuna con vantaggi e svantaggi secondo i vari aspetti: costo, sicurezza, semplicità di utilizzo e peso.

- Idrogeno gassoso compresso in serbatoi ad alta pressione. La scelta è quella più semplice, ma poco vantaggiosa per spazio occupato e bassa densità di energia rispetto ai comuni serbatoi per combustibili fossili. Aumentare la pressione operativa è costoso e con maggiori problematiche di sicurezza. La ricerca è centrata sui materiali, più resistenti e leggeri, e sui metodi di compressione a maggiore efficienza.
- Idrogeno liquido. Le temperature necessarie sono estremamente basse, e il processo di compressione e raffreddamento è costoso in termini energetici, fino al 30% rispetto all'energia immagazzinata.
- Composti chimici. Producendo successivamente idrogeno per decomposizione di ammoniaca o reforming diretto di combustibili fossili [25] o metanolo [26].
- Serbatoi a idruri metallici. Leghe in grado di assorbire e desorbire idrogeno in funzione della temperatura. Attualmente sono in grado di accumulare dal'1 al 7% del loro peso, ma per i carichi maggiori sono necessarie temperature superiori ai 250°C. Se il principio viene sviluppato con maggiori rapporti peso H₂/peso MeH_x sarebbe risolto il problema sicurezza. Per raggiungere la commercializzazione è necessario ridurre i costi del materiale.
- Nanotubi di carbonio. Il meccanismo è simile a una spugna, analogamente agli idruri metallici. Sono però in grado di accumulare dal 4 al 65% del loro peso di idrogeno.
- Sfere cave di vetro. Fungono da accumulatori se riscaldate e immerse di idrogeno ad alta pressione, una volta raffreddate trattengono il gas e lo rilasciano solo se nuovamente riscaldate. Il tutto a pressione ambiente. Potenzialmente molto valide, soprattutto in termini di sicurezza.

- **Sequestrazione CO₂ (CO₂ C&S) [27]**

Una delle proposte per diminuire le emissioni di GHG è la possibilità di separarli contestualmente all'utilizzazione del combustibile fossile e confinarli in adeguate formazioni geologiche. Questa alternativa viene studiata soprattutto dalle compagnie petrolifere, perché consente una svolta sostenibile del mercato dei combustibili fossili, senza bisogno di ricorrere a fonti energetiche diverse dalle attuali.

Lo sviluppo è già a un buon punto. I problemi chiave da risolvere sono principalmente due. In primo luogo è essenziale abbattere i costi di CO₂ C&S (capture & storage), perché ad oggi il prezzo dell'energia prodotta in questo modo è del 50% superiore a quello di mercato. In secondo luogo bisogna approfondire la conoscenza dei rischi connessi ai depositi di CO₂.

Le tecnologie principali sono tre:

- **Postcombustion decarbonization.** Si separa la CO₂ dai gas di combustione con scrubber di soluzioni amminiche. Sono molto promettenti le colonne a membrana polimerica, con la soluzione assorbente da un lato e i gas dall'altro. Altre innovazioni riguardano migliori soluzioni assorbenti e più efficiente contatto tra le fasi.
- **Precombustion decarbonization.** Si ossida selettivamente il combustibile in CO₂ e H₂, si separa la CO₂ e l'idrogeno finale è utilizzabile come combustibile pulito. In questo campo si cerca di ottimizzare la separazione di CO₂ e H₂ ad alta temperatura, evitando il costoso ciclo di raffreddamento, separazione e riscaldamento, e di integrare la separazione con i processi di water gas shift, steam reforming, ecc. Si lavora con membrane di permeazione selettiva o materiali in grado di assorbire la CO₂.
- **Oxyfuels.** Si utilizza ossigeno al posto di aria come comburente, in questo modo bisogna separare una corrente finale costituita solo da CO₂ e H₂O in assenza di azoto, operazione molto più semplice della postcombustion decarbonization. In questa tecnologia bisogna aggirare la costosa separazione criogenica dell'aria. Sono allo studio sistemi di combustione con letti di solidi "carrier" di ossigeno, circolanti tra un reattore di combustione (combustibile + solido ossidato) e uno di riossidazione (solido ridotto + aria).

- **Processi di produzione in fase di studio**

Altri processi di produzione di idrogeno sono in fasi più o meno avanzate di studio [3].

Da fonti rinnovabili:

- Elettrolisi alimentata da elettricità rinnovabile
- Gassificazione delle biomasse
- Splitting dell'acqua utilizzando energia termica solare
- Foelettrolisi
- Produzione fotobiologica con organismi micro-algal

Dal nucleare:

- Elettrolisi utilizzando energia elettrica nucleare
- Splitting dell'acqua utilizzando calore nucleare

Da combustibili fossili:

- One-step-Hydrogen [28]

CAPITOLO 3: PARTE SPERIMENTALE

3.1) PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI

Nella catalisi è spesso necessario lavorare con ossidi misti, per cercare di unire proprietà chimiche diverse, oppure per ottenere reattività nuove. Anche nel lavoro corrente si è cercato di combinare le proprietà di diverse fasi attive, in particolare vanadio, cerio e platino.

OSSIDI MISTI

La capacità di alcuni ossidi di funzionare da reagenti solidi, in cui l'ossigeno di struttura è in grado di partecipare alla reazione di ossidazione, è nota in letteratura per molti catalizzatori di ossidazione, utilizzati in diversi processi. L'ossigeno di struttura rimosso dalla reazione viene continuamente rimpiazzato tramite riossidazione con ossigeno molecolare [29].

Per sfruttare nello stesso catalizzatore le caratteristiche di diversi ossidi, si utilizza la preparazione di ossidi misti dei diversi materiali. Il nostro scopo è ottenere ossidi misti di vanadio (per le caratteristiche di ossidazione selettiva) e cerio (per l'eleva mobilità dell'ossigeno di struttura).

Per la sintesi abbiamo utilizzato diverse tecniche.

Coprecipitazione

La precipitazione è la tecnica principale utilizzata per ottenere fasi solide. Consiste nel portare in condizioni di sovrasaturazione una soluzione perfettamente solubile di un sale Me_nY_m , precursore dell'ossido, ottenuta per miscelazione di un sale del catione Me^{z+} , facilmente solubilizzabile, senza problemi di impurezze o di difficile rimozione nelle lavorazioni successive, e un anione precipitante Y^{l-} (solitamente OH^- o CO_3^{2-}) che produca sali poco solubili, non tossici e facilmente lavorabili. Per raggiungere la sovrasaturazione sono possibili diverse tecniche:

- A) Sovrasaturazione con pH. Si varia il pH della soluzione fino ad abbassare la curva di solubilità sotto al punto corrispondente alla soluzione.
- B) Sovrasaturazione per concentrazione. Si evapora il solvente fino ad ottenere sovrasaturazione.
- C) Sovrasaturazione per raffreddamento. Si abbassa la temperatura fino ad avere sovrasaturazione.

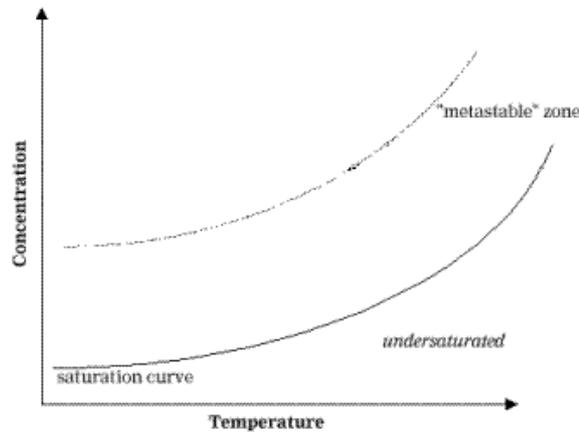


Fig. 3.1 Curve di saturazione e sovrasaturazione

Per ottenere un precipitato dalle buone caratteristiche chimicofisiche bisogna agire attentamente sui parametri della precipitazione, in particolare il grado di sovrasaturazione.

Per la precipitazione di ossidi misti la tecnica è la stessa. I sali da precipitare sono due e bisogna trovare condizioni (anione, pH,...) in cui entrambi siano prima solubili e poi insolubili.

Una ulteriore possibilità, se si lavora con un elemento anfotero, è che il catione del metallo A formi con l'anione del metallo anfotero B un sale poco solubile, da precipitare direttamente.

Coprecipitazione idroalcolica

Un'alternativa di precipitazione è la tecnica idroalcolica: si solubilizzano i sali dei vari metalli (scelti opportunamente) in etanolo, poi si gocciola questa soluzione in acqua ad opportuno pH, eventualmente tamponato. I metalli solubili in etanolo sono insolubili in soluzione acquosa, e precipitano simultaneamente sotto forma di idrossidi, formando uno slurry. Calcinando lo slurry si ottiene l'ossido misto ad elevata area superficiale.

Supportazione

L'utilizzo di catalizzatori supportati è molto diffuso. Il vantaggio principale di disperdere una fase attiva su un materiale di supporto è l'aumento dell'area interfacciale, e quindi un maggior numero di siti attivi rispetto al catalizzatore bulk, ad un costo inferiore. Il supporto viene utilizzato in alcuni casi anche per dare al materiale le proprietà di resistenza termica o meccanica necessarie. In linea di principio, il supporto deve essere inerte verso reagenti e prodotti della reazione.

In altri casi il supporto non è inerte e l'interazione può essere di tre tipi.

- Sul materiale di supporto sono presenti siti attivi diversi da quelli della fase attiva. Per esempio il supporto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha dei centri acidi.
- Il materiale di supporto interagisce direttamente con la fase attiva, modificandone le caratteristiche per effetto della formazione di legami chimici, solitamente a base ossigeno, tra le fasi. In questo tipo di catalizzatori è importante il grado di dispersione della fase attiva sul supporto. Fino a che la fase attiva forma unità monomeriche o oligomeriche, al limite monostato, sul supporto, questo effetto è rilevante, mentre se la fase attiva è presente in aggregati cristallini tridimensionali, l'interazione con il supporto influisce molto meno sulle proprietà del sito attivo.
- I due fenomeni (siti diversi e interazione chimica) sono presenti contemporaneamente.

Supportazione per impregnazione

E' la tecnica principale per la preparazione di catalizzatori supportati. Si tratta di due stadi: messa a contatto della soluzione con il supporto e successivo essiccamento. Se si utilizza un volume di solvente uguale al volume dei pori si parla di "incipient wetness", se invece si usa un eccesso di solvente si parla di "wet impregnation". Nella fase di essiccamento avviene la precipitazione del sale sulla superficie del supporto, ed è favorita la nucleazione eterogenea, molto veloce, per cui si formano cristalli piccoli e ben dispersi.

3.2) TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

Raman

Si utilizza uno strumento Renishaw 1000, con microscopio confocale Leica DMLM (obiettivi 5X, 20X e 50X) accoppiato a una telecamera CCD. Il piano portacampioni è motorizzato. Sullo strumento sono disponibili due sorgenti laser: un laser verde ad Argon a 514nm e un laser rosso a 782 nm. Lo strumento lavora in riflettanza, per uno spessore dell'area di indagine di 2 μm ed un'area, con ingrandimento 50x, di 1 μm^2 .

La tecnica Raman è utile per la caratterizzazione di catalizzatori, fornendo informazioni sulle fasi superficiali. L'analisi Raman è semplice, rapida, puntuale e non distruttiva. Sostituisce in catalisi l'analisi IR di caratterizzazione dei solidi in base ai legami scheletrali.

XRD

Il diffrattometro utilizzato è un Philips PW 1.050/81 a goniometro verticale. Le analisi sono condotte utilizzando il metodo delle polveri. La radiazione incidente è $\text{Cu}(K_{\alpha})$ con $\lambda=1.542\text{\AA}$. L'interpretazione delle bande è stata fatta in base alla legge di Bragg

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin \theta$$

ricavando il valore della distanza tra i piani cristallini (d) e confrontandolo con i valori del database JCPDS tramite il programma Philips X'Pert Software.

Abbiamo utilizzato questa tecnica per caratterizzare, qualitativamente, le fasi presenti. E' estremamente utile per verificare la formazione delle fasi target nella preparazione di catalizzatori o individuare la specie attiva di una reazione.

TGA

L'analisi termogravimetrica registra la variazione della massa di un campione in funzione della temperatura. Un piatto portacampione in platino è collegato, a una microbilancia elettronica. Questa lavora con un meccanismo a compensazione in modo da mantenere il piatto fermo all'interno del forno, eliminando effetti dovuti a gradienti di temperatura. Il piatto è contenuto nel forno, con capacità di lavoro da temperatura ambiente a 1000°C, con un flusso controllato di gas, solitamente aria, biossido di carbonio o azoto. La programmata di temperatura della fornace è controllata tramite computer. Nel caso di riscaldamento con resistenze elettriche (è possibile anche il riscaldamento a IR, laser o microonde) esiste sempre un

gradiente tra la superficie e l'interno del solido e per minimizzarne le conseguenze si lavora con piccoli campioni (10-60 mg) e riscaldamenti non troppo veloci [30][31].

Lo strumento utilizzato è il TGA 2050 della TA Instruments, con il relativo software TA Instruments per il controllo da PC e TA Universal Analyser per l'interpretazione dei termogrammi.

L'utilizzo specifico in catalisi serve a misurare, qualitativamente e quantitativamente, tutti i fenomeni sul catalizzatore che comportano variazione di peso, ad esempio decomposizione di composti carboniosi depositati, disidratazione o reazioni di ossidazione.

Misura aree superficiali (metodo BET a un punto)

L'apparecchio utilizzato è un Sorpty 1700 della Carlo Erba, il gas adsorbito è azoto. Il campione, dopo essere stato pesato, viene riscaldato a 120°C sotto vuoto per eliminare l'acqua e altri gas eventualmente adsorbiti sulla superficie. A questo punto il campione viene mantenuto a temperatura costante in un bagno di azoto liquido mentre l'apparecchio invia lentamente azoto gassoso, che adsorbe fisicamente sul solido. Nota la pressione di adsorbimento e il volume del gas adsorbito è possibile, tramite l'equazione di BET, risalire al volume del monostato e, da questo, conoscendo le dimensioni di una molecola di N₂, all'area superficiale del campione [32].

CHN

Il CHN è uno strumento automatico per l'analisi del contenuto di carbonio, idrogeno e azoto. Il campione viene ossidato in atmosfera statica di ossigeno per 2/6 minuti a 900°C. La corrente gassosa risultante viene trasportata, usando elio come carrier, in un tubo riscaldato a 750°C contenente rame e ossido di rame. L'ossigeno forma ossido di rame solido e viene bloccato, gli ossidi di azoto vengono ridotti ad azoto, il monossido di carbonio viene trasformato in biossido, gli alogeni sono trattenuti su lana di argento. Segue una fase di miscelazione e raffreddamento. La determinazione degli elementi viene effettuata con tre rilevatori a conducibilità termica di precisione. Questi misurano la differenza di conducibilità tra prima e dopo l'assorbimento di H₂O per l'idrogeno e CO₂ per il carbonio, mentre per l'azoto il confronto viene fatto con elio carrier. La tensione differenziale tra le coppie di resistenze è proporzionale al contenuto del corrispondente elemento.

Lo strumento è stato utilizzato in questo lavoro per la determinazione dei composti carboniosi depositati sul catalizzatore, con sensibilità e specificità superiori a quanto ottenibile con l'analisi termogravimetrica.

3.3) PROVE CATALITICHE

Impianto

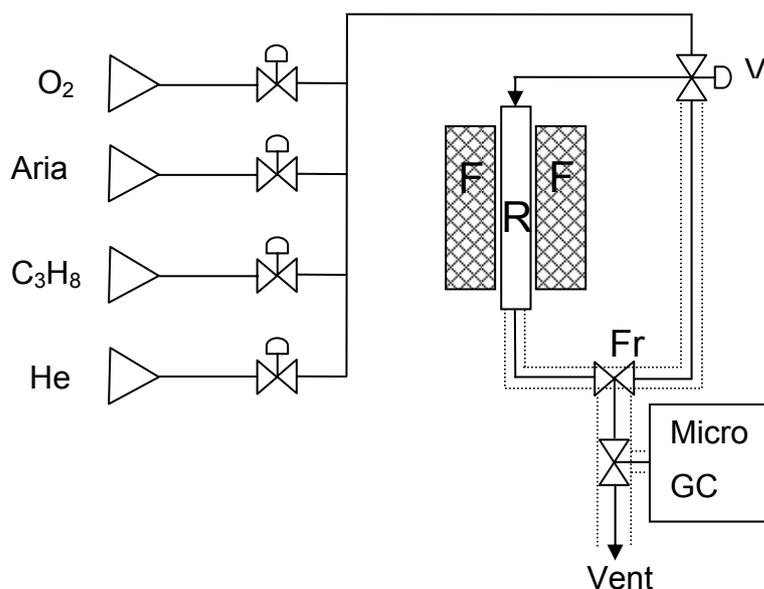


Fig. 3.2: Schema dell'impianto da laboratorio; R: Reattore, F: Forno riscaldante, V: valvola a tre vie (entrate-uscite), Fr: fasce riscaldanti.

L'impianto può essere diviso in tre sezioni:

alimentazione; qui sono situati i dispositivi di invio e misura dei flussi dei gas in ingresso al reattore;

reazione; in questa zona sono presenti il reattore (R) e il forno riscaldante (F);

analisi; microgascromatografo

I reagenti utilizzati per la reazione (propano, ossigeno ed elio) sono tutti gassosi e prima di essere inviati al reattore, vengono regolati mediante "mass flowmeters". Prima del reattore è inserito un flussimetro a bolle in parallelo per il controllo dei flussi alimentati.

Il reattore è di tipo tubolare a letto fisso ed opera in continuo a pressione atmosferica. E' costituito da un tubo di quarzo lungo 46 cm e con un diametro interno di 13 mm. Un setto di silicio all'interno del reattore

funge da supporto al catalizzatore permettendo al contempo, il passaggio del flusso dei gas.

Il reattore è inserito in un forno costituito da un blocco di materiale refrattario circondato da resistenze; il tutto è racchiuso in un cilindro di ottone ed è coibentato per isolare il più possibile dall'ambiente circostante.

Nel forno è inserita una guaina in acciaio inox, all'interno della quale si pone una termocoppia mobile in ferro/costantana che permette di impostare, tramite pannello di controllo, la temperatura di reazione voluta.

Anche nel letto catalitico viene introdotta una guaina analoga alla precedente, in cui un'altra termocoppia mobile consente di rilevare la temperatura di reazione.

I catalizzatori vengono caricati nel reattore in forma massiva di granuli con dimensioni comprese fra 0.64 e 0.85 mm (30-40 mesh), tali da permettere di trascurare la diffusione intraparticellare.

La linea in uscita dal reattore viene riscaldata in modo da sfavorire eventuali reazioni parassite come polimerizzazione o condensazione di gas in linea. La temperatura di esercizio è di 200°C all'interno delle linee, in uscita dal reattore e nel punto di prelievo.

La linea in uscita dal reattore è collegata direttamente al microgascromatografo, che autocampiona e analizza la corrente uscente.

I gas vengono analizzati in un sistema costituito da tre colonne di diverso tipo:

Modulo A: Plot Q: analisi C₂ – C₃ – CO₂.

Modulo B: OV - 1: Acido Acetico, Acido Acrilico, Acroleina, Formaldeide.

Modulo C: a) Precolonna Plot U

b) MS 5 A Plot : H₂ – O₂ - CO

Il carrier gas utilizzato è elio proveniente da bombola separata dalla linea di alimentazione.

Il rilevatore utilizzati in questo sistema di analisi è un TCD.

Prove per il tempo di contatto [33][34]

Il tempo di contatto è definito come:

$$\tau = V_{\text{catalizzatore}} / V_p$$

Ovvero il rapporto tra il volume del letto catalitico e la portata volumetrica. Per effettuare prove catalitiche in funzione del tempo di contatto si può agire su due parametri: variare il flusso di alimentazione o variare il volume del catalizzatore. Il regime di moto dei fluidi in letti porosi dipende dal numero di Reynolds della particella. Variando il flusso dei gas, varia notevolmente la velocità esterna al letto v_0 , di conseguenza è possibile la variazione da un regime di moto ad un altro. Lo scambio di materia tra il gas e il film esterno alla particella di catalizzatore dipende dal Re della particella. La concentrazione sulla superficie del catalizzatore ($C_{A,S}$), è influenzata sia dalla diffusione attraverso il film esterno, sia dalla velocità della reazione e della diffusione interna ai pori (fenomeni in parallelo). Il sistema raggiunge rapidamente l'equilibrio, per variazione dello spessore del film esterno, in modo che la velocità di trasporto sia uguale alla velocità di consumo del reagente. Oltre all'effetto diretto sul trasporto di materia, la variazione di $C_{A,S}$ modifica il modulo di Thiele e quindi anche l'efficienza della reazione nella superficie interna dei pori.

La *variazione dei flussi* è il metodo più veloce per effettuare il test, in quanto non è necessario scaricare e caricare il reattore per ogni valore di τ da provare. Gli svantaggi sono a livello della precisione dei dati ottenuti, per effetti fluidodinamici.

1. Al massimo valore di τ ci possono essere fenomeni di backmixing o diffusione assiale che agiscono sul sistema in modo diverso da quanto facciano al minimo valore di τ .
2. Diminuire molto l'altezza del letto catalitico può portare il rapporto altezza del letto/diametro del letto (H/D) a valori inferiori a 10. Il limite, empirico, di $H/D \geq 10$ indica la condizione per evitare la formazione di percorsi preferenziali.
3. La variazione della velocità del fluido agisce sul numero di Reynolds e modifica lo spessore del film esterno e quindi la velocità di trasporto/reazione all'equilibrio.
4. Il limite diffusionale, a bassi τ , può diventare cinematicamente determinante.

Di conseguenza gli andamenti dell'esperimento in funzione del tempo di contatto, variando i flussi, possono risentire di molti fattori ed avere bassa affidabilità.

La *variazione del volume del catalizzatore*, cioè la diminuzione dell'altezza (H) del letto catalitico, comporta anch'essa problemi di origine fluidodinamica.

1. Ad H inferiore il letto è meno impaccato ed è inferiore il grado di vuoto. Aumenta la zona di bypass e una maggiore quantità di reagenti attraversano il letto senza contatto con la fase attiva.
2. A diversi valori di H corrispondono a diversi ΔP (perdite di carico), variando le condizioni in cui avviene la reazione.

Tuttavia il fatto di lavorare a flusso costante permette di lavorare con lo stesso numero di Reynolds in tutte le prove, mantenendo la stessa situazione fluidodinamica.

Abbiamo preferito lavorare variando il volume di catalizzatore. Per evitare gli svantaggi connessi con questa tecnica si può diluire il catalizzatore ad un volume costante in tutte le prove, con un solido inerte di uguale granulometria. In tal modo il grado di vuoto e le perdite di carico lungo il letto sono costanti per tutti i tempi di contatto testati.

Analisi degli schemi di reazione [35]

L'obiettivo principale dell'esperimento in funzione del tempo di contatto è l'individuazione dello schema della reazione coinvolta. Il calcolo teorico degli andamenti di conversioni e selettività per schemi di reazione tipo, viene utilizzato per confronto con i risultati sperimentali.

Reazioni parallele

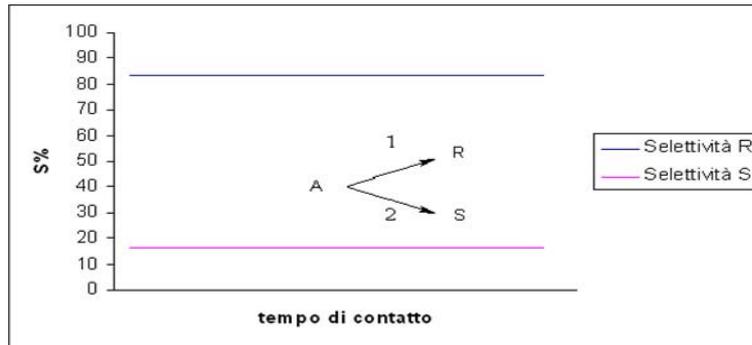


Fig. 3.3a

Considerando reazioni di primo ordine e con coefficiente stechiometrico unitario, le selettività dei prodotti di reazione sono costanti rispetto al tempo di contatto.

Reazioni consecutive

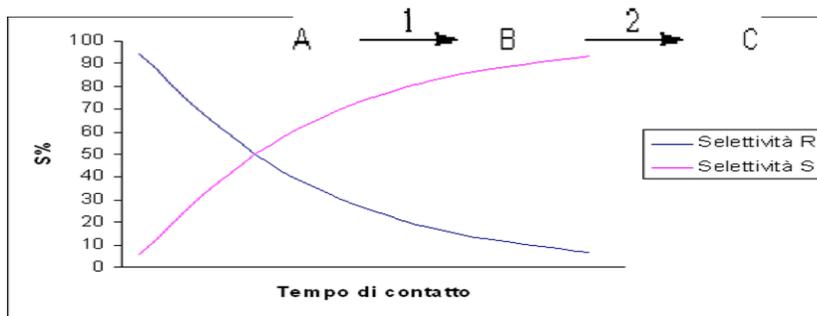


Fig. 3.3b

Calcolando la reazione modello in un reattore continuo, la selettività del prodotto primario diminuisce nel tempo, mentre aumenta quella del prodotto secondario, che tende a zero per τ che tende a zero.

Interpretazione dei risultati catalitici

Le prestazioni catalitiche dei catalizzatori testati vengono valutate principalmente in termini di:

1. Conversione dei reagenti.

$$X \% = \frac{V_{A,in} - V_{A,out}}{V_{A,in}}$$

$V_{A,in}$: percentuale volumetrica del reagente in entrata al reattore.

$V_{A,out}$: percentuale volumetrica del reagente in uscita dal reattore.

2. Selettività dei prodotti

$$S_P = \frac{(V_{P,out} - V_{P,in}) / \nu_P}{(V_{A,in} - V_{A_8,out}) / \nu_A}$$

$\nu_{C_3H_8}$: coefficiente stechiometrico del reagente

ν_P : coefficiente stechiometrico del prodotto

$V_{P,in}$: percentuale volumetrica del prodotto in entrata al reattore

$V_{P,out}$: percentuale volumetrica del prodotto in uscita dal reattore

V_A : percentuale volumetrica del reagente

3. Bilanci

Servono per verificare il buon funzionamento dell'impianto bench-scale, evidenziando conversione a prodotti non misurati, difetti dal punto di vista impiantistico o analitico.

Utilizziamo due tipi di bilancio, entrambi rivolti al controllo del reagente idrocarburico.

Il bilancio al carbonio misura il rapporto tra atomi di carbonio entranti e uscenti

$$Bil C = \sum S_p$$

3.4) SICUREZZA

Infiammabilità

La sorgente di pericolo principale nei processi di ossidazione riguarda l'infiammabilità delle miscele. Tutte le considerazioni in questo campo partono dai diagrammi di infiammabilità delle miscele combustibile/comburente/inerte.

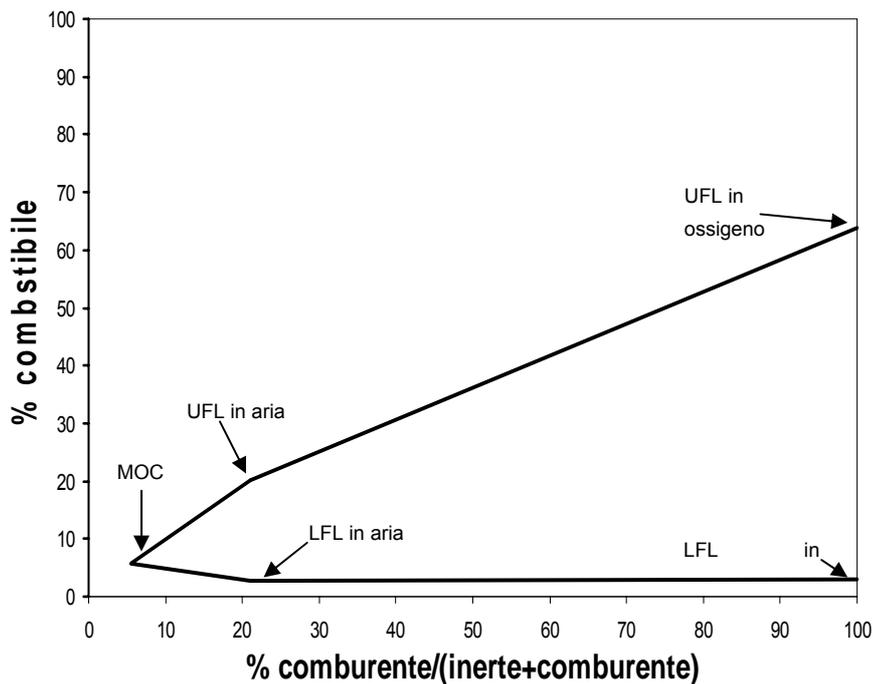


Fig. 3.4 Campana di infiammabilità

Il modo migliore per prevenire qualsiasi pericolo di incendio o esplosione è quello di trovarsi, in ogni punto dell'impianto, fuori alla campana di infiammabilità. Se alcune zone lavorano in condizioni di infiammabilità, premesso che va considerata come una situazione pericolosa, bisogna escludere la possibilità di qualsiasi tipo di innesco o temperature superiori all'autoinfiammabilità della miscela.

Prove con metano

Per la conduzione delle prove in metano è stata scelta un'alimentazione in modo da stare fuori dalla campana di infiammabilità. L'unico punto in cui la miscela è infiammabile è_A in testa al reattore, nel punto subito sopra il catalizzatore solido, che fa da rompifiamma. In questo punto non c'è ancora stato impoverimento di ossigeno per la reazione e l'aumento di temperatura ha fatto espandere la campana. Il livello di sicurezza è comunque buono, in quanto non sono presenti sorgenti di innesco: il reattore è in vetro (isolante elettrico) e non può generare scintille.

Prove con propano

Durante le prove con propano come combustibile, anche perchè non sono disponibili dati sulla campana di infiammabilità ad elevata temperatura, si è deciso di lavorare con un certo margine di sicurezza. In questo caso nessun punto è vicino alla zona di infiammabilità.

Tossicità di reagenti e prodotti

Per quanto riguarda la tossicità di reagenti e prodotti le schede di sicurezza non evidenziano particolari pericolosità. L'unico prodotto tossico è il monossido di carbonio. Questo viene formato in percentuali basse e comunque, le uscite dell'impianto vanno in cappa. L'impianto stesso è costruito sotto cappa aspirante, per cui eventuali perdite non si accumulano nell'ambiente di lavoro, comunque dotato di allarme specifico.

Tra le specie utilizzate per la preparazione dei catalizzatori sono da trattare con attenzione i composti a base di vanadio, tossici, nocivi, irritanti e teratogeni. In particolare tutte le fasi della preparazione che trattano polveri o soluzioni, fino alla pellettizzazione, vanno effettuate con estrema cautela. La formatura in pellets, riducendo la presenza di polveri leggere, aumenta il livello di sicurezza.

CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONI

PARTE I: Produzione di idrogeno da metano con catalizzatori a base di ossidi di vanadio

Per lo scopo di riprodurre sul metano la fenomenologia osservata con il propano, il problema è riuscire ad attivare il metano, notoriamente molto meno reattivo del propano, a una temperatura sufficientemente bassa. A temperature più elevate la termodinamica della reazione di WGS limiterebbe l'efficienza del processo. In ogni caso il limite massimo è determinato dal punto di fusione della vanadia (V_2O_5), 690°C , per cui non è prudente superare i 600°C . Sono possibili fenomeni di sinterizzazione, con il rischio di ostruire il reattore.

Conduzione delle prove catalitiche

I parametri scelti per la conduzione delle prove catalitiche sono:

- Alimentazione. Analogamente alle prove svolte nei precedenti lavori di tesi si è scelta l'alimentazione 20% metano, 20% ossigeno e 60% elio. Rispetto al rapporto stechiometrico $O_2/CH_4 = 1.5$ della reazione di combustione voluta



in ingresso al reattore il rapporto è unitario, in modo da favorire la combustione parziale a CO. L'alimentazione difettiva di ossigeno favorisce inoltre la conversione totale dello stesso, condizione essenziale per la riduzione del catalizzatore.

- Temperatura. Si è scelto di lavorare tra 250 e $550-575^\circ\text{C}$, spingendosi fino a 650°C in caso di catalizzatori con vanadio supportato o in assenza di vanadio.
- Reagenti utilizzati
 - ◆ Vanadium(V) Oxide, 99.6+%; fornitore Aldrich, CasNr 1314-62-1, Lotto JO04823CI
 - ◆ Cerium(IV) Oxide, anhydrous, pure, 100g; fornitore Riedel-de Haën, CasNr 1306-38-3, Lotto 22170
 - ◆ Ceria home made
 - ◆ Diamminedinitroplatinum(II) $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, 3.4% wt solution, 100g; fornitore Aldrich, CasNr 14286-02-3, Lotto 14115H1

- ◆ Vanadyl(IV) acetilacetone 95% ; fornitore Aldrich, CasNr 3153-26-2, Lotto 05911HS-144
- ◆ Ammonium metavanadate, 500g; fornitore Sigma, CasNr 7803-55-6, Lotto 118F04591
- ◆ Cerium(III) Nitrate Hexahydrate, 99%, 100g; fornitore Aldrich, CasNr 10294-41-4, Lotto DU04715DU
- ◆ Silice SiO₂ ; fornitore Grace, type I, Cod. 940032657/01

Tempo di contatto e letto catalitico. La quantità di catalizzatore caricata è stata di 1.8 mL, con una corrente in ingresso al reattore complessivamente di 54.0 mL/min. Il tempo di contatto è t 2 secondi.

Preparazione dei catalizzatori

CeVO₄ precipitato in soluzione acquosa

Precipitazione da una soluzione acquosa di NH₄VO₃ (dissoluzione con riscaldamento) per gocciolamento di una soluzione acquosa di Ce(NO₃)₃·6H₂O. Il precipitato che si forma digerito a caldo e poi filtrato. Il solido viene calcinato a 650°C per 5 ore , con una fase intermedia a 150°C per 3 ore per l'eliminazione dei nitrati.

CeVO₄ preparazione idroalcolica

Una soluzione in etanolo del complesso vanadio acetilacetone e di cerio nitrato esaidrato viene gocciolata in acqua. Il pH è mantenuto vicino a 7 durante tutta la precipitazione, correggendolo con una soluzione di NH₃ circa 6M. La separazione del solido precipitato viene fatta per decantazione, lavaggio con una soluzione acquosa satura di ammonio acetato, decantazione ed evaporazione del solvente al rotavapor.

Segue calcinazione a 650°C per 5 ore, con uno step intermedio di 3 ore a 150°C.

V₂O₅ supportato su CeO₂

La ceria commerciale ha area superficiale inferiore a 1 m²/g, misurata con il metodo B.E.T. Per la preparazione del campione (V₂O₅ 10% w/w su CeO₂ commerciale) abbiamo usato la tecnica della wet impregnation con una soluzione acquosa di ammonio metavanadato, evaporando il solvente al rotavapor ed calcinando a 550°C per 5 ore, con uno step a 150°C per 3 ore.

V₂O₅ supportato su CeO₂ ad alta area

La ceria “home made” ha area superficiale specifica di 85 m²/g. Durante la calcinazione l'area superficiale diminuisce all'aumentare della temperatura del trattamento: a 500°C 71 m²/g, a 600°C 40m²/g. Il metodo di

supportazione è analogo alla preparazione del catalizzatore V_2O_5 supportato su CeO_2 .

Drogaggio di catalizzatori con Pt

Il drogaggio è stata condotta tramite la tecnica incipient wetness. Una soluzione di $Pt(NH_3)_3(NO_2)_3$ viene messa in contatto con il catalizzatore, nel caso di ossidi misti già calcinato. Il volume di soluzione utilizzato è pari al volume dei pori del solido, precedentemente misurato tramite una prova in bianco con acqua. La concentrazione della soluzione di Pt utilizzata è calcolata in modo da ottenere il carico di drogante voluto. Segue l'essiccamento direttamente nel forno di calcinazione. La programmata di temperatura è divisa in due fasi: la prima di essiccamento (riscaldamento a $5^\circ C/min$ fino a $150^\circ C$ e isoterma per 3 ore) seguita dalla fase di calcinazione vera e propria (riscaldamento a $5^\circ C/min$ fino a 550 o $600^\circ C$, isoterma per 5 ore).

I catalizzatori preparati con questo procedimento sono:

- *Pt/SiO₂*
Sulla base di SiO_2
- *Pt/V₂O₅/CeO₂*
Sulla base del catalizzatore V_2O_5 supportato su CeO_2
- *Pt/CeO₂*
Sulla base di CeO_2 commerciale
- *Pt/V₂O₅*
Sulla base di V_2O_5 commerciale
- *Pt/V₂O₅/CeO₂ ad alta area*
Sulla base del catalizzatore V_2O_5 supportato su CeO_2 ad alta area

V₂O₅ bulk

La prima prova è stata la sperimentazione dell'ossido di vanadio su metano. Lo scopo è confrontare il comportamento del catalizzatore, efficace sul propano, sul più difficoltoso substrato metano.

Reattività

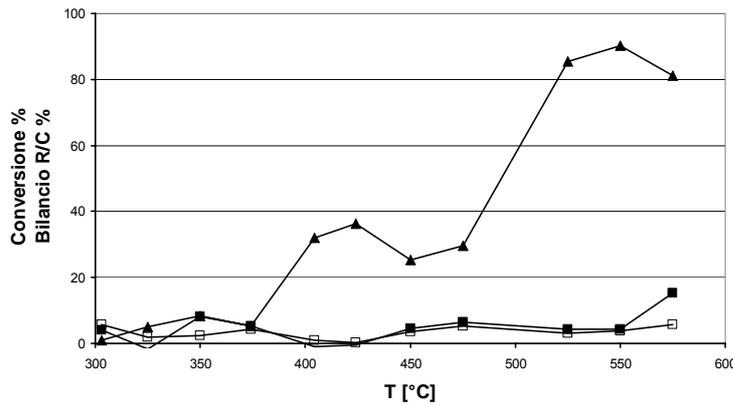


Fig. 4.1 Conversioni in funzione della temperatura per il catalizzatore V₂O₅
Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

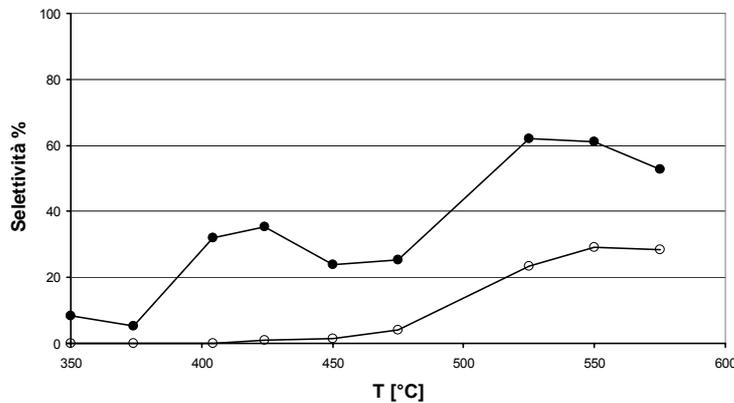


Fig. 4.2 Selettività in funzione della temperatura per il catalizzatore V₂O₅
Selettività CO (○); selettività CO₂ (●)

Come preventivato risulta difficile attivare il metano. Fino a 550°C la conversione di metano e ossigeno è bassa (fig 4.1 e 4.2), cresce leggermente a temperature superiori, con produzione di CO e CO₂ e maggiore selettività verso quest'ultimo. Lavorando sempre in condizione di conversione di ossigeno non completa, non si osserva la formazione di idrogeno.

Sistemi Cerio/Vanadio

Nell'intento di potenziare il sistema catalitico e aumentarne l'attività ossidativa nei confronti del metano, abbiamo cercato di formare ossidi misti di vanadio con materiali in grado di scambiare facilmente ossigeno.

Il cerio è un elemento spesso utilizzato in catalisi, proprio per la capacità di passare dallo stato di ossidazione +4 a +3, per cui gli ossidi di cerio sono in grado di cedere e assorbire facilmente l'ossigeno di struttura.

Catalizzatori a base di ossido di cerio vengono sviluppati per molti processi riguardanti la produzione di idrogeno. Sono stati studiati catalizzatori WGS con metalli nobili supportati su ceria [22][36][37]. Materiali Pt/CeO₂ e Rh/CeO₂ sono attivi nella reazione di CPO [14][15][16][17] e CPO in condizioni redox [18] e ATR [38]. Questi catalizzatori normalmente funzionano anche come metalli nobili su supporti inerti, come allumina o silice. Quando supportati su ceria la loro attività aumenta, promossa dalla mobilità dell'ossigeno di struttura. Il meccanismo più probabile sembra passare per l'assorbimento di CO sul metallo nobile e successiva ossidazione a CO₂ da parte della ceria, seguita da riossidazione della stessa a carico di H₂O, formando idrogeno [17][36][37].

Il nostro scopo è di fare lo stesso con la fase attiva ossido di vanadio. In letteratura [39][40][41][42][43] è noto il sale CeVO₄, con V(V) e Ce(III), a struttura tetragonale tipo rutilio. Il cerio vanadato si può preparare per precipitazione di sali di Ce³⁺ e V⁵⁺, per trattamento termico in aria di CeVO₃ o per reazione allo stato solido tra V₂O₅ e CeO₂ a 400°C. Il CeVO₄ si può quindi formare anche da miscele allo stato solido tra ossidi di cerio e vanadio, sia in fase di calcinazione che in condizioni di reazione durante i test catalitici.

CeVO₄ precipitato in soluzione acquosa

Caratterizzazione

La caratterizzazione B.E.T del catalizzatore ha misurato un'area superficiale specifica inferiore a 1 m²/g.

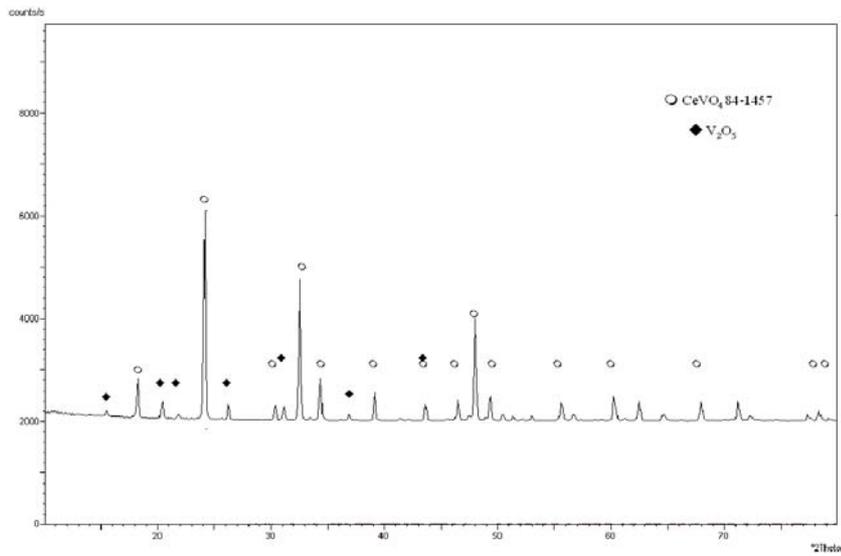


Fig. 4.3 Difrattogramma del catalizzatore fresco

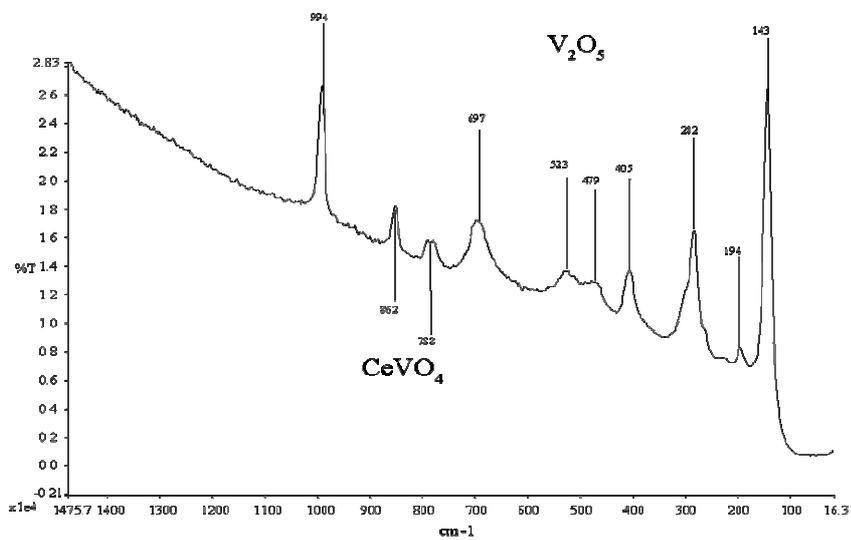


Fig. 4.4 Spettro Raman del catalizzatore fresco

Le analisi Raman (fig. 4.4) e XRD (fig. 4.3) rilevano le fasi CeVO₄ e V₂O₅.

CeVO₄ con precipitazione idroalcolica

Per cercare di aumentare l'area superficiale del CeVO₄ è stata utilizzata una preparativa idroalcolica.

Caratterizzazione

La preparazione produce CeVO₄ senza V₂O₅ (fig. 4.5 e 4.6). Sono visibili anche le bande Raman e il pattern XRD della ceria. L'area superficiale, misurata con metodo B.E.T., è superiore a quella ottenuta mediante precipitazione in fase acquosa: 13 m²/g.

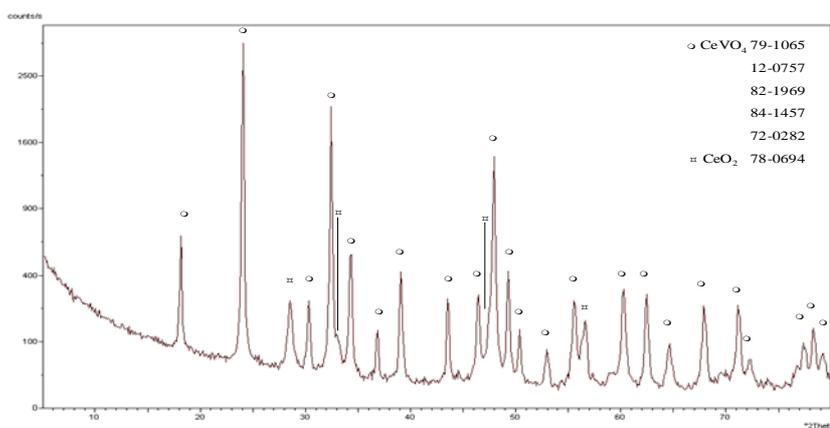


Fig. 4.5 Difrattogramma del materiale dopo calcinazione

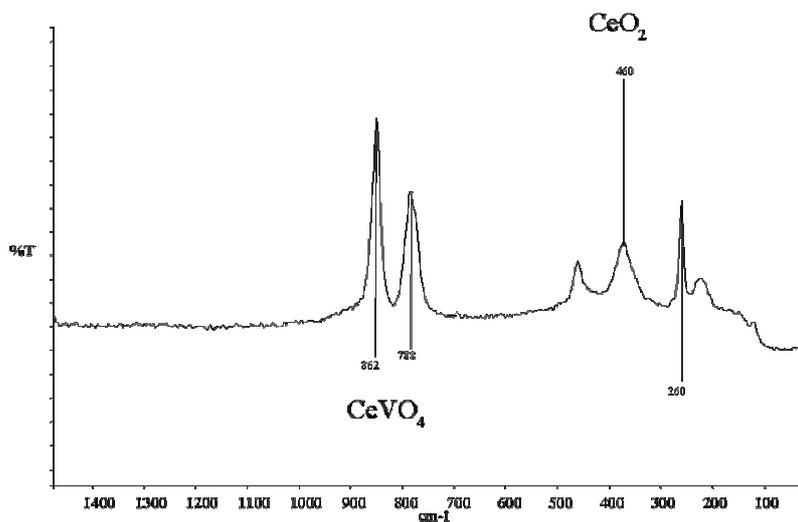


Fig. 4.6 Spettro Raman del materiale dopo calcinazione

Reattività

Questo tipo di preparativa ha una bassa resa, per cui non è stato possibile preparare una carica da testare.

V₂O₅ supportato su CeO₂

La seconda tecnica utilizzata per la preparazione di CeVO₄ è basata sulla reazione allo stato solido, in fase di calcinazione a 550°C, tra il supporto CeO₂ e la V₂O₅ supportata.

Caratterizzazione

Il catalizzatore in forma di pellets ha area superficiale inferiore a 1 m²/g, come peraltro la ceria che fa da supporto.

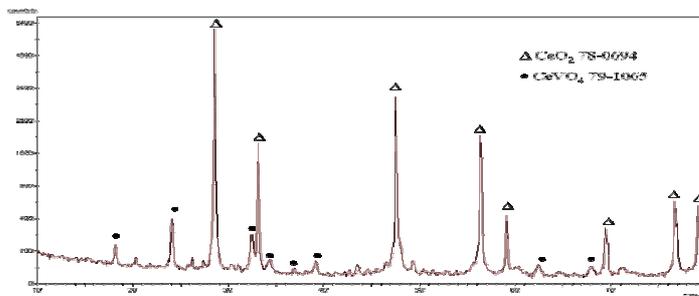


Fig. 4.7 Difrattogramma del catalizzatore calcinato

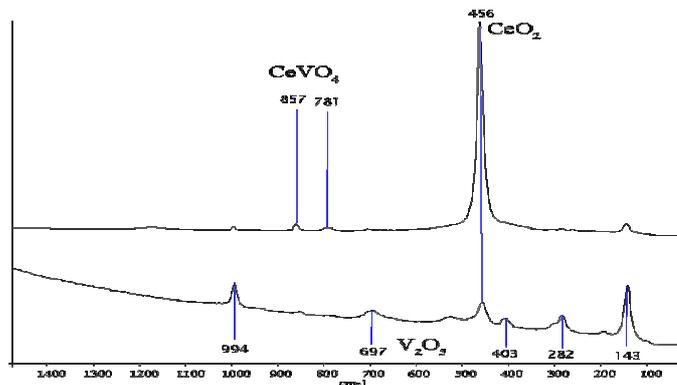


Fig. 4.8 Spettro Raman del catalizzatore calcinato

Le analisi Raman (fig. 4.8) e XRD (fig. 4.7), sul catalizzatore fresco, rilevano la presenza delle fasi CeO₂, CeVO₄ e V₂O₅.

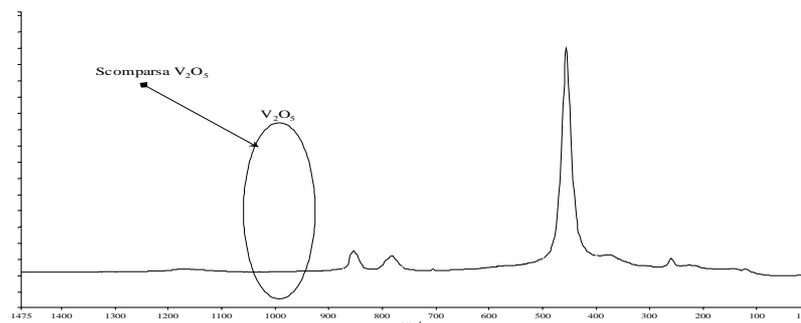


Fig. 4.9 Spettro Raman del catalizzatore scaricato a 650°C

Il pentossido di vanadio non è più presente sul catalizzatore scaricato dopo reazione (fig. 4.9), indicando lo sviluppo, alle elevate temperature che si raggiungono nel reattore, di ulteriore reazione allo stato solido tra V_2O_5 e CeO_2 , con ulteriore formazione di $CeVO_4$. La calcinazione è stata condotta a 550°C, mentre durante il test catalitico siamo arrivati fino a 650°C, temperatura del letto catalitico. Queste elevate temperature hanno anche portato ai primi fenomeni di impaccamento per sintering, attribuibili alla fusione di V_2O_5 .

Reattività di V_2O_5 precipitato e V_2O_5 supportato

L'attività catalitica di entrambi i materiali a base di ossidi misti di vanadio e cerio è scarsa con temperature fino a 550°C. Nell'intervallo tra 550 e 650°C cresce la conversione di metano e ossigeno (fig. 4.10 e 4.12), con produzione di CO e CO_2 (fig. 4.11 e 4.13). I prodotti osservati corrispondono a reazioni di ossidazione totale.

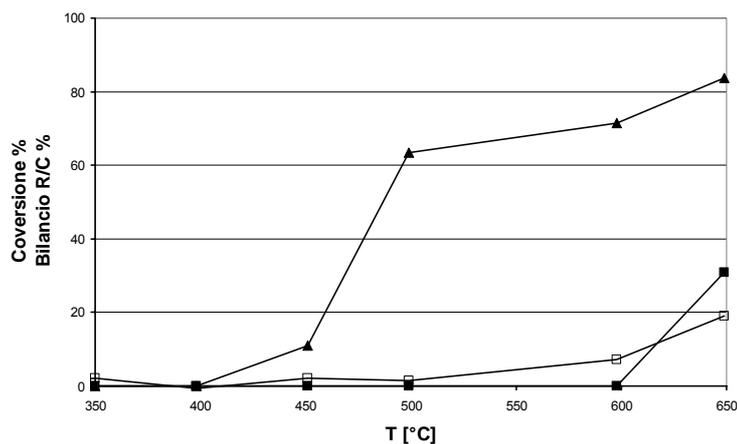


Fig. 4.10 Conversioni in funzione della temperatura per il $CeVO_4$ precipitato in soluzione acquosa. Conversione metano (\square); conversione ossigeno (\blacksquare); bilancio resa/conversione (\blacktriangle)

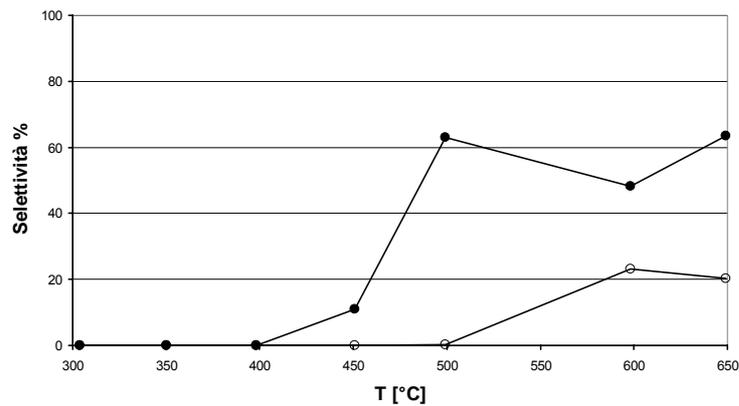


Fig. 4.11 Selettività in funzione della temperatura per il catalizzatore $CeVO_4$ precipitato in soluzione acquosa Selettività CO (○); selettività CO_2 (●)

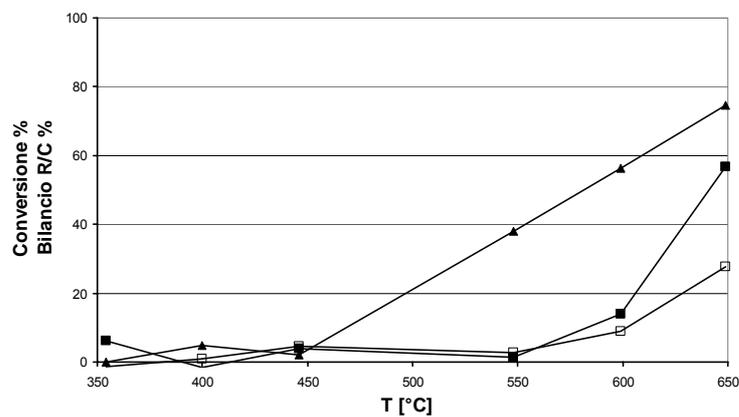


Fig. 4.12 Conversioni in funzione della temperatura per il catalizzatore V_2O_5 supportato su CeO_2 . Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

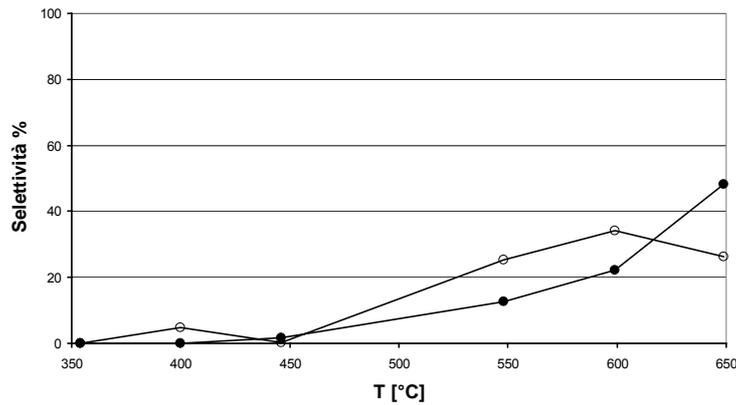


Fig. 4.13 Selettività in funzione della temperatura per il catalizzatore V_2O_5 supportato su CeO_2 . Selettività CO (○); selettività CO_2 (●)

Il tentativo di utilizzare gli ossidi misti di vanadio e cerio non si è dimostrato risolutivo per problemi nell'attivazione del substrato. Uno dei fattori chiave può essere la bassa area superficiale dei catalizzatori testati.

V_2O_5 supportato su CeO_2 ad alta area

Lo scopo di questa preparazione è quello di lavorare sul parametro dell'area superficiale del materiale, studiandone l'effetto sull'attività del catalizzatore. Il test di un catalizzatore con attività più elevata serve ad individuare la fenomenologia di reazioni catalizzate dalla fase $CeVO_4$.

Caratterizzazione

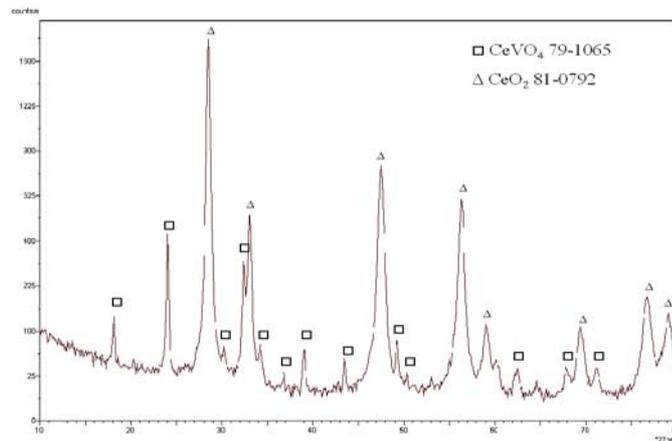


Fig. 4.14 Difrattogramma del catalizzatore calcinato

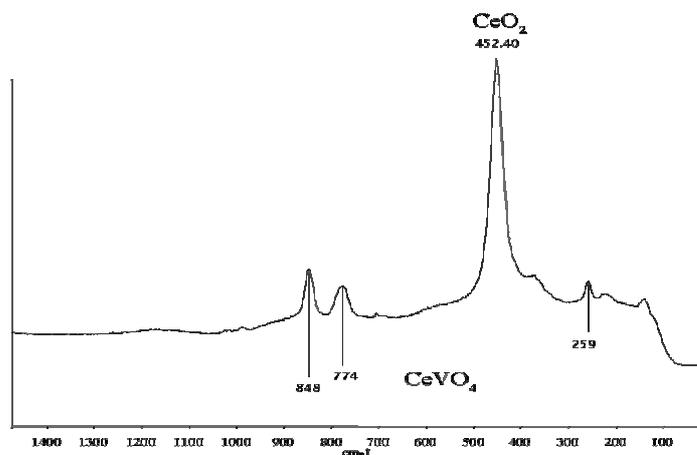


Fig. 4.15 Spettro Raman del catalizzatore calcinato

La caratterizzazione ha rivelato la presenza di due sole fasi, CeO_2 e CeVO_4 , senza formazione di V_2O_5 . L'area superficiale dopo calcinazione è circa $12 \text{ m}^2/\text{g}$.

Reattività

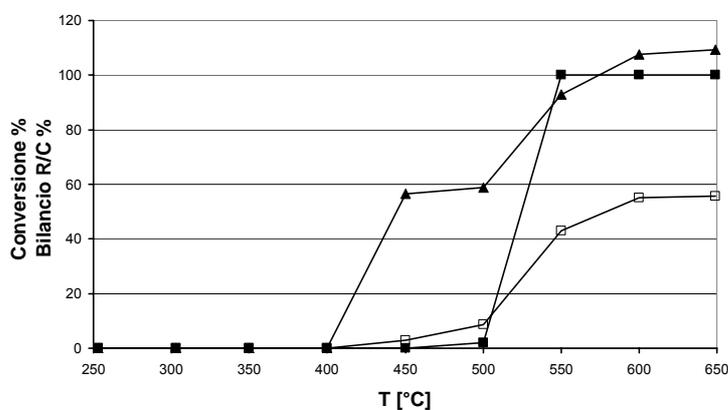


Fig. 4.16 Conversioni in funzione della temperatura per il catalizzatore V_2O_5 supportato su CeO_2 ad alta area. Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

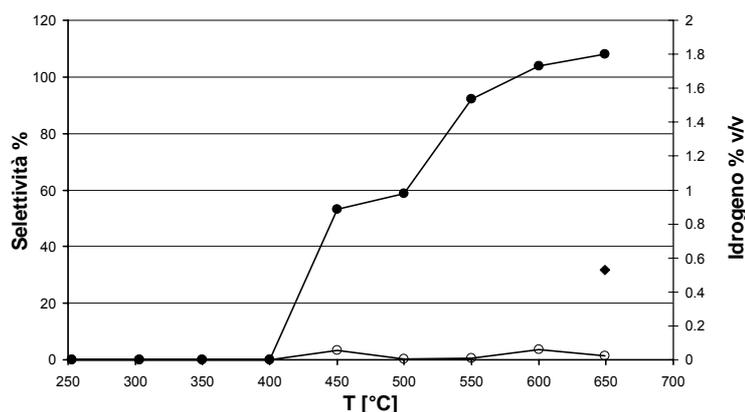


Fig. 4.17 Selettività in funzione della temperatura per il catalizzatore V_2O_5 supportato su CeO_2 ad alta area. Selettività CO (○); selettività CO_2 (●); percentuale volumetrica idrogeno (◆)

Il test catalitico mostra un notevole aumento di attività del catalizzatore rispetto allo stesso materiale a bassa area superficiale specifica (fig. 4.12 e 4.13), ottenendo conversione totale dell'ossigeno a $550^\circ C$ (fig. 4.16). L'attività catalitica del campione non mostra però il comportamento che stiamo cercando di riprodurre. E' elevata la selettività verso la formazione di CO_2 e in pratica non si forma H_2 , se non a $650^\circ C$ e in piccole quantità (fig. 4.17). E' ragionevole attribuire questo H_2 a processi di steam reforming e CO_2 reforming tra i prodotti di combustione e il metano non convertito.



Il materiale preparato, anche se non attivo per il processo di combustione/WGS, è $CeVO_4$ ad area superficiale maggiore rispetto ai materiali preparati in precedenza ($12 \text{ m}^2/\text{g}$ rispetto a valori inferiori a $1 \text{ m}^2/\text{g}$), e piuttosto attivo. E' quindi valido per testare il comportamento catalitico di $CeVO_4$ in altre ricerche, ad esempio per la reazione di ODH.

Effetto del drogaggio con Pt sugli ossidi misti di vanadio e cerio

Le prove eseguite con gli ossidi misti di vanadio e cerio non sono riuscite a sviluppare materiali in grado di catalizzare il processo integrato di combustione CO e WGS desiderato. Il fattore principale è probabilmente la difficoltà di attivare il catalizzatore per la fase di combustione a CO da metano. Anche il catalizzatore che è riuscito ad ossidare l'alcane (V_2O_5 supportato su CeO_2 ad alta area, fig. 4.16), lo fa in modo selettivo verso

CO₂, anche a causa delle alte temperature, oltre i 500°C, a cui comincia la reazione . Il punto chiave è quindi riuscire a potenziare la prima parte del letto rendendola attiva e selettiva a medio-bassa temperatura, per avere una base di CO e H₂O su cui sviluppare WGS.

In letteratura sono numerosi gli studi su metalli nobili supportati per la reazione di WGS su gas di sintesi [1][5][17][22][25][28]. Il carico di metallo nobile varia dallo 0,5 al 3%.

Abbiamo quindi deciso di drogare i sistemi catalitici provati con 0,5÷0,8% di Pt.

Pt/SiO₂

Per conoscere l'effetto del metallo nobile tal quale, lo abbiamo supportato su silice.

Reattività

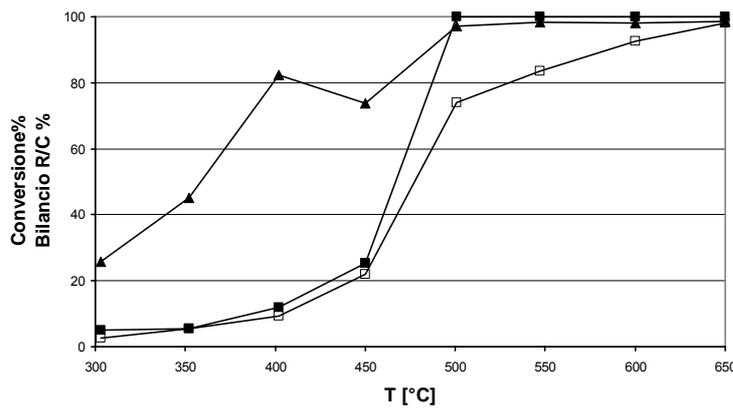


Fig. 4.18 Conversione in funzione della temperatura per il catalizzatore Pt/SiO₂
Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

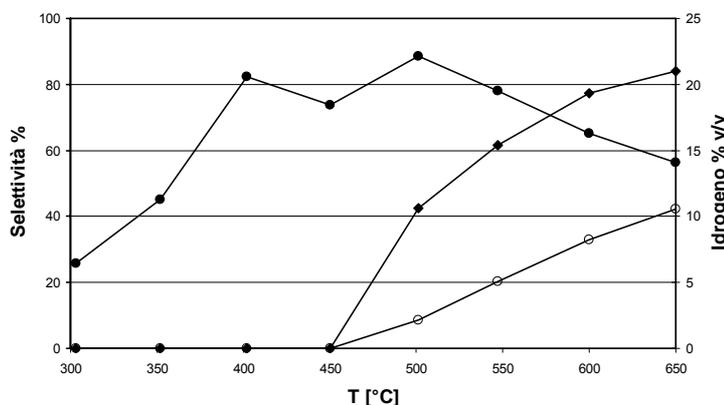
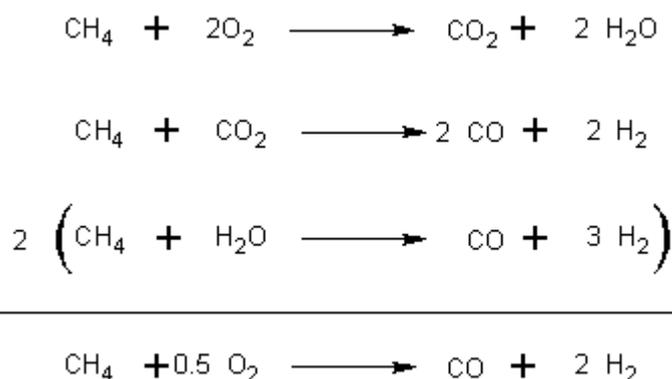


Fig. 4.19 Selettività in funzione della temperatura per il catalizzatore Pt/SiO₂. Selettività CO (○); selettività CO₂ (●); percentuale volumetrica idrogeno (◆)

La conversione dell'ossigeno è totale a 500°C (fig. 4.18). A temperature più elevate si osserva (fig. 4.19) produzione crescente di idrogeno, contemporanea agli andamenti inversi delle selettività tra CO, che cresce, e CO₂, che diminuisce. Questi andamenti non giustificano una reazione di WGS, bensì la formazione di idrogeno e CO per reazioni di reforming del metano con CO₂ (reaz. 4.3), che viene consumato, e H₂O (reaz. 4.4), di cui non siamo in grado di seguire l'andamento, sulla base dei prodotti di combustione totale.



Schema 4.1 Attività catalitica del Pt nell'ossidazione di metano

L'insieme delle reazioni corrisponde alla reazione di CPO. La fenomenologia del catalizzatore è quindi di catalizzare la reazione di CPO del metano.

Pt/V₂O₅/CeO₂

Si è tentato di potenziare l'effetto del vanadio, già spinto con l'utilizzo dell'ossido misto con cerio, tramite drogaggio con Pt.

Caratterizzazione

Le tecniche di caratterizzazione utilizzate, XRD e Raman, non hanno rivelato la presenza di fasi contenenti platino.

Il limite di rilevabilità della tecnica XRD non consente di vedere fasi presenti in concentrazioni minori all'1% w/w. Nel caso del Raman la non polarizzabilità della fase Pt cristallino impedisce la visibilità delle bande vibrazionali con questa tecnica.

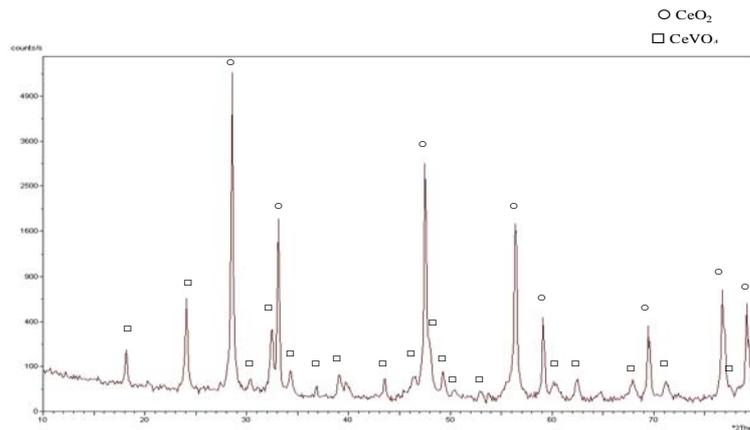


Fig 4.20 Difrattogramma del catalizzatore Pt/V₂O₅/CeO₂ calcinato

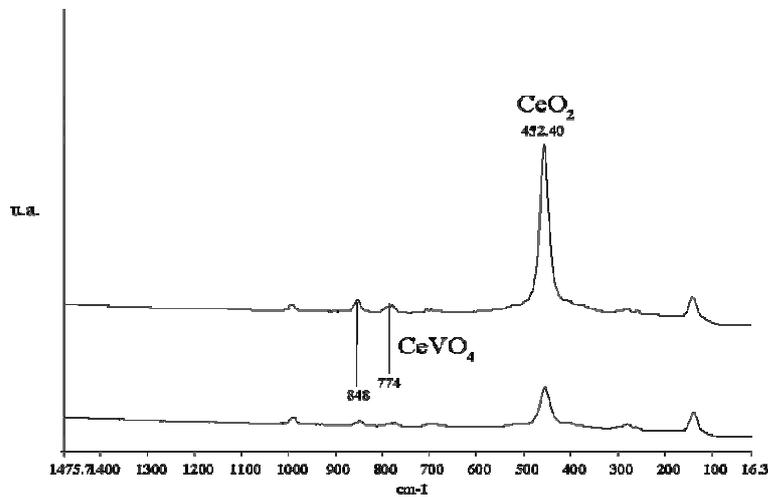


Fig. 4.21 Spettro Raman del catalizzatore calcinato

Le fasi trovate dopo calcinazione sono solo CeVO₄ e CeO₂. La V₂O₅ non è più presente in seguito al drogaggio con Pt e al successivo trattamento

termico di calcinazione, durante il quale probabilmente si completa la reazione allo stato solido tra V_2O_5 e CeO_2 .

Reattività

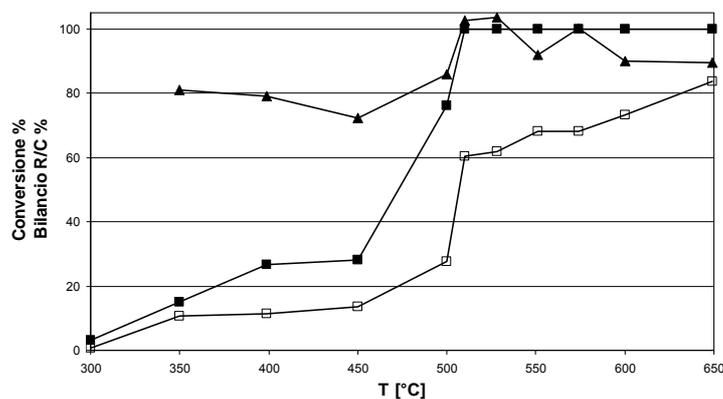


Fig. 4.22 Conversioni in funzione della temperatura per il catalizzatore $Pt/V_2O_5/CeO_2$. Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

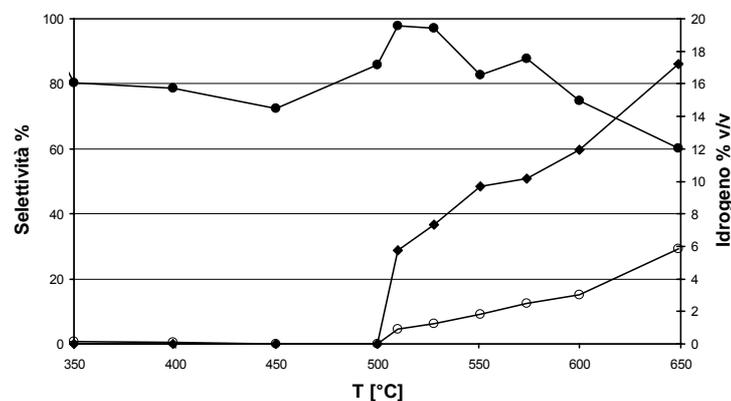
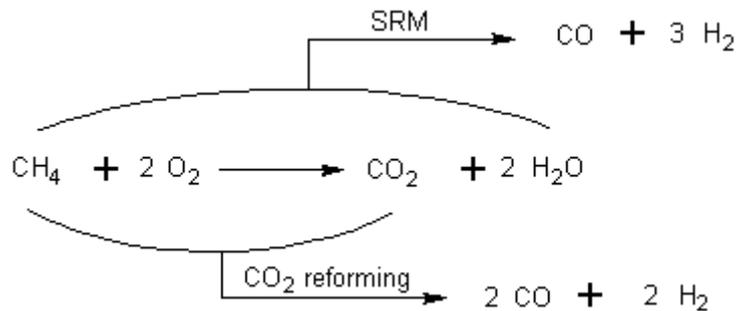


Fig. 4.23 Selettività in funzione della temperatura per il catalizzatore $Pt/V_2O_5/CeO_2$. Selettività CO (○); selettività CO₂ (●); percentuale volumetrica idrogeno (◆)

Il test catalitico mostra una maggiore attività rispetto al catalizzatore base: V_2O_5 supportato su CeO_2 commerciale senza drogaggio Pt. La conversione (confrontando fig. 4.22 e 4.12) è molto maggiore in presenza del drogante, apprezzabile già a partire da 350°C. Tra 500 e 650°C l'ossigeno è completamente convertito, mentre la conversione del metano passa dal 60

all'85% circa. Il trend delle selettività, non significativo per il catalizzatore senza platino (fig. 4.13), mostra invece una chiara fenomenologia in questo test (fig. 4.23). Come già visto in precedenza su Pt/SiO₂, la produzione di idrogeno è collegata alla formazione di CO, mentre nello stesso intervallo di temperatura, tra 500 e 650°C, la selettività verso CO₂ diminuisce.



Schema 4.2 CPO in due fasi

Queste osservazioni sono giustificabili (schema 4.2) con un fenomeno di CPO in due fasi: ossidazione totale e reazioni di reforming. In condizioni di conversione non totale dell'ossigeno il catalizzatore produce solo CO₂, comportandosi come un catalizzatore da ossidazione non selettiva.

L'andamento della conversione di CH₄ oltre i 500°C, continuamente in crescita, può essere giustificato in due modi:

- intervengono altre reazioni, diverse dalla combustione, che consumano CH₄. Ad esempio CO₂ reforming e steam reforming.
- all'aumentare della temperatura cambia la distribuzione delle reazioni di combustione, aumenta la produzione di CO e il rapporto stechiometrico tra metano e ossigeno è inferiore.

In ogni caso la distribuzione dei prodotti CO, CO₂ e H₂ esclude la presenza della reazione di WGS.

Da quanto riportato in letteratura negli studi del Pt supportato, le prestazioni del catalizzatore, seguendo comunque la stessa fenomenologia appena osservata, possono essere ulteriormente potenziate riducendo il Pt allo stato metallico [38].

Alla luce di ciò il catalizzatore è stato nuovamente testato, dopo aver lavorato in condizioni di atmosfera riducente per la presenza dei prodotti CO e H₂. Volevamo verificare l'effetto di attivazione del Pt in condizioni di reazione.

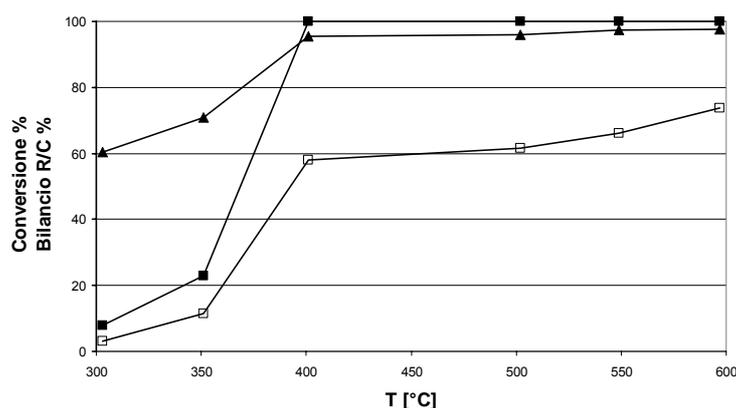


Fig. 4.24 Conversioni in funzione della temperatura per il catalizzatore $Pt/V_2O_5/CeO_2$ nella ripetizione del test catalitico. Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

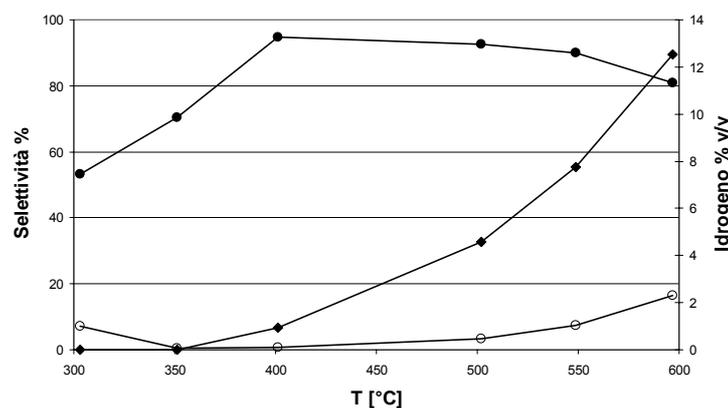


Fig. 4.25 Selettività in funzione della temperatura per il catalizzatore $Pt/V_2O_5/CeO_2$ nella ripetizione del test catalitico. Selettività CO (○); selettività CO₂ (●); percentuale volumetrica idrogeno (◆)

Come previsto il tempo passato in condizioni riducenti ha attivato il catalizzatore. La conversione totale di ossigeno passa da 500 (fig 4.22) a 400°C (fig. 4.24), mentre i trend di conversione e selettività sono gli stessi (fig. 4.23 e 4.25).

Pt/V₂O₅/CeO₂ in difetto di ossigeno

Sulla base del test precedente, dove si è osservato il comportamento da catalizzatore di ossidazione totale verso CO₂, cerchiamo di spostare la combustione verso CO. A questo scopo utilizziamo una miscela di alimentazione con un maggiore difetto di O₂, cambiando il rapporto di alimentazione CH₄/O₂/He da 20/20/60% a 20/10/70% v/v.

Reattività

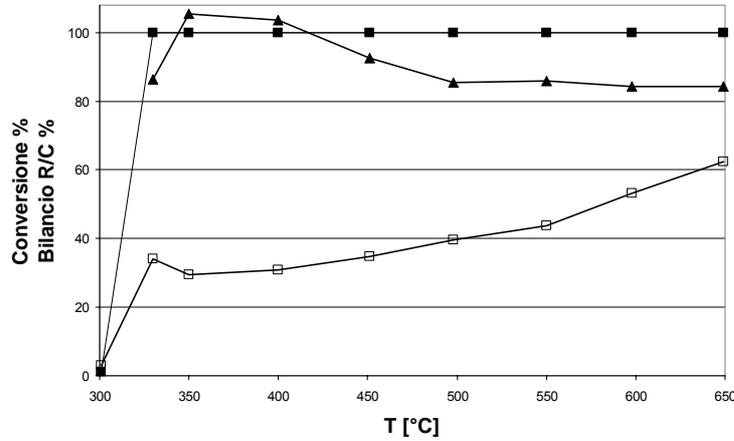


Fig. 4.26 Conversioni in funzione della temperatura per il catalizzatore $Pt/V_2O_5/CeO_2$ in condizioni di difetto di ossigeno. Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

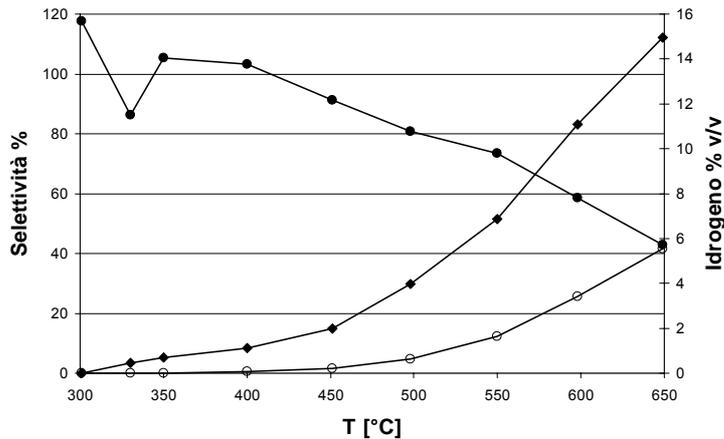
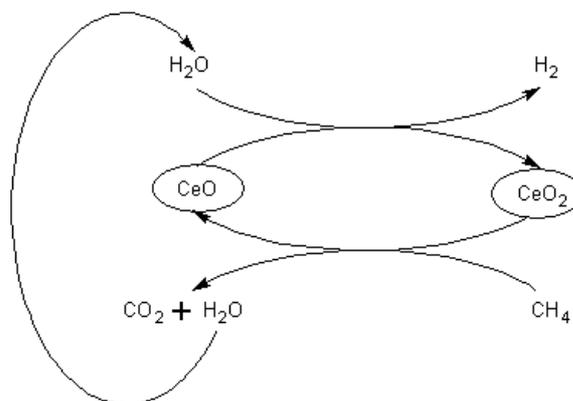


Fig. 4.27 Selettività in funzione della temperatura per il catalizzatore $Pt/V_2O_5/CeO_2$ in condizioni di difetto di ossigeno. Selettività CO (○); selettività CO₂ (●); percentuale volumetrica idrogeno (◆)

Anche se i trend di conversione e selettività sono gli stessi della prova in rapporto unitario tra CH₄ e O₂ (confronto fig. 4.22 e 4.26, 4.23 e 4.27), le differenze quantitative sono notevoli. La conversione di O₂ è 100% già a 325°C e sorprendentemente si osserva produzione di H₂ in sostanziale assenza di CO nell'intervallo tra 320 e 400°C.

Diverse ipotesi di meccanismo possono giustificare questa osservazione.

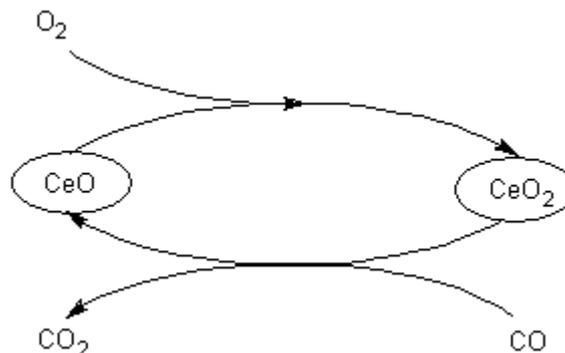
- Avviene la reazione $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ in cui la ceria riduce H_2O e successivamente ossida metano [18].



Schema 4.3 Meccanismo redox di CeO_2

Il sistema redox può anche essere tra CeO_2 e Ce_2O_3 [36].

- Il CO viene prodotto nella prima parte del letto, successivamente la reazione di WGS lo trasforma CO in CO_2 producendo H_2 con elevata efficacia.
- L'idrogeno è prodotto per combustione parziale a CO e H_2 , il CO subisce successivamente ossidazione a CO_2 a carico del catalizzatore che funziona in modo redox.



Schema 4.4 Meccanismo Redox di CeO_2 nell'ossidazione di CO

Anche se la quantità di idrogeno prodotta non ha direttamente prospettive industriali, la fenomenologia è interessante: si potrebbe sviluppare e migliorarne le prestazioni.

Pt/CeO₂

Per evidenziare il ruolo del vanadio nel sistema ternario è stato preparato e testato un catalizzatore di confronto. Il test è stato condotto in rapporto CH₄/O₂/He 20/20/60% v/v.

Caratterizzazione

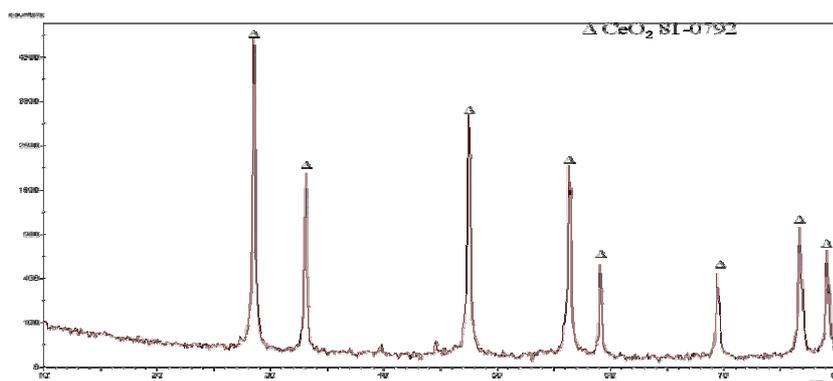


Fig. 4.28 Difrattogramma del catalizzatore calcinato

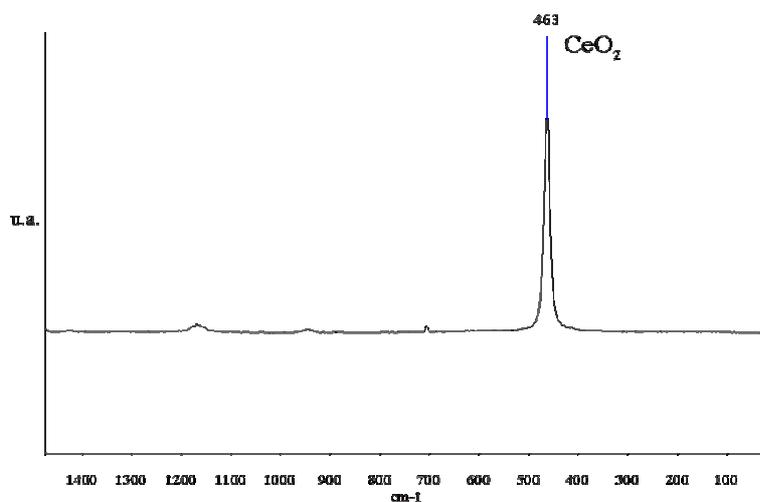


Fig. 4.29 Spettro Raman del catalizzatore calcinato

Come succede per il catalizzatore Pt/V₂O₅/CeO₂ le tecniche di caratterizzazione utilizzate non sono in grado di rilevare la fase platino, per cui sono visibili solo il pattern XRD e le bande Raman del supporto CeO₂.

L'area superficiale specifica, misurata B.E.T., è inferiore a 1m²/g.

Reattività

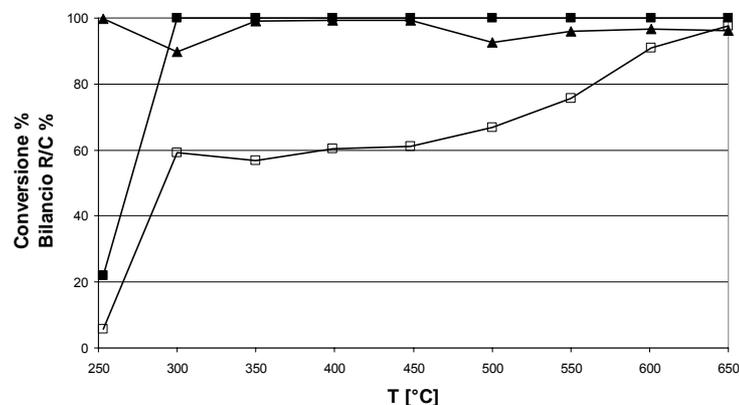


Fig. 4.30 Conversione in funzione della temperatura del catalizzatore Pt/CeO₂
Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

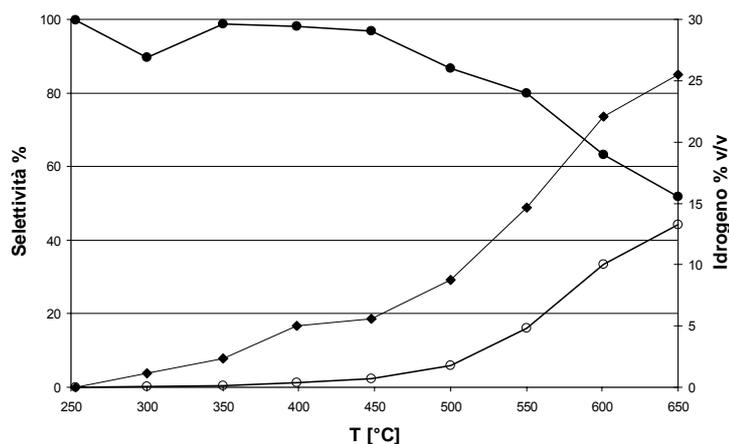


Fig. 4.31 Selettività in funzione della temperatura del catalizzatore Pt/CeO₂
Selettività CO (○); selettività CO₂ (●); percentuale volumetrica idrogeno (◆)

La distribuzione dei prodotti (confronto fig. 4.30 e 4.22) è analoga a quanto osservato con il catalizzatore Pt/V₂O₅/CeO₂. Da punto di vista delle conversioni (fig. 4.31) il catalizzatore mostra una maggiore attività rispetto al sistema di riferimento a tre componenti. La conversione di ossigeno è completa già a 300°C, e la conversione di metano cresce da 300 a 650°C fino a raggiungere la conversione pressoché totale. Come per il sistema di riferimento a tre componenti, tra 300 e 350°C si osserva produzione di idrogeno in sostanziale assenza di CO.

In pratica il vanadio inibisce la reattività del sistema platino-cerio. Separando le fasi platino e cerio il vanadio impedisce il contatto sinergico

tra la due e quindi l'effetto promotore del cerio sulla reattività tipica del platino. Una seconda causa della minore attività del catalizzatore Pt/V₂O₅/CeO₂ rispetto a Pt/CeO₂ può essere il platino che agisce da ossidante nei confronti del platino, mantenendolo nello stato più ossidato e meno attivo.

Come già osservato per i campioni Pt/SiO₂ e Pt/V₂O₅/CeO₂ la distribuzione di conversioni e selettività giustifica una reazione di CPO in due fasi (schema 4.2).

E' da sottolineare un'osservazione: la resa di CO₂ varia molto poco (dal 56 al 60% nell'intervallo di temperatura tra 350 e 600°C) in tutti i punti dove la conversione di ossigeno è completa, mentre la sua selettività diminuisce per effetto dell'aumento di produzione di CO. Questo porta a pensare che l'importanza della reazione di combustione vari poco con la temperatura, mentre si sommano al sistema reazioni di reforming.

Si tratta di un'ulteriore conferma del meccanismo ipotizzato.

Pt/CeO₂ ad alta area

Visto il fenomeno di produzione di idrogeno in assenza di CO, osservato con il catalizzatore Pt/CeO₂, abbiamo deciso di indagare più a fondo questa possibilità. Abbiamo testato lo stesso tipo di catalizzatore utilizzando CeO₂ home made. L'area superficiale specifica del catalizzatore caricato al reattore è di 53 m²/g.

Caratterizzazione

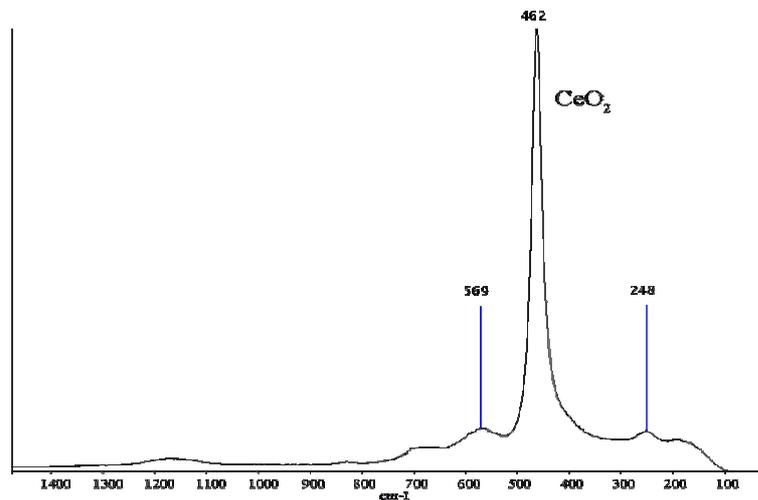


Fig. 4.32 Spettro Raman del catalizzatore calcinato

L'unica fase rilevabile con la spettrofotometria Raman (fig. 4.32) è CeO₂.

Reattività

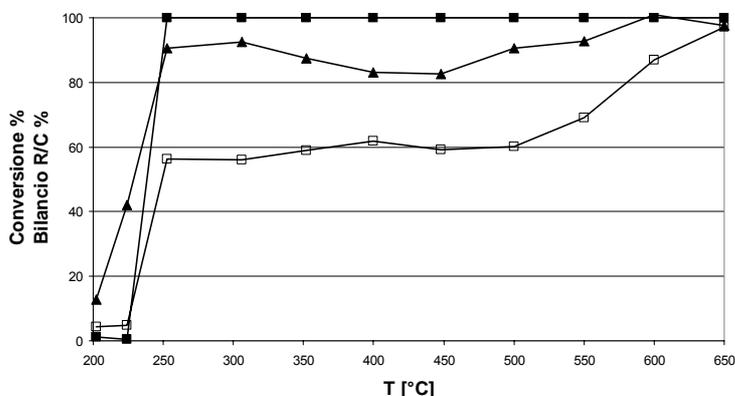


Fig. 4.33 Conversione in funzione della temperatura del catalizzatore calcinato
Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

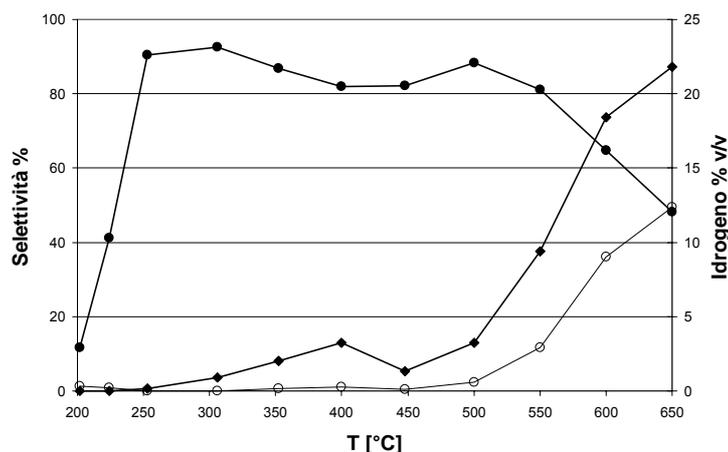


Fig. 4.34 Selettività in funzione della temperatura del catalizzatore calcinato
Selettività CO (○); selettività CO₂ (●); percentuale volumetrica idrogeno (◆)

Il trend di selettività (fig. 4.34) e conversioni (fig. 4.33) è lo stesso finora osservato per tutti i catalizzatori con drogaggio platino. Quantitativamente il sistema è il più attivo tra quelli finora provati. Il metano viene completamente convertito a 650°C e la produzione di idrogeno è la più rilevante tra gli esperimenti finora effettuati. La percentuale volumetrica misurata in uscita è il 22% v/v, che corrisponde a una resa rispetto al metano convertito del 55%.

Per quanto riguarda la produzione di idrogeno senza produzione di CO, la osserviamo tra 250 e 400°C, fino a formare il 4% v/v di H₂. Se Confrontato con i catalizzatori già testati (fig. 4.22 e 4.30) si verifica che la produzione di idrogeno “pulito” è aumentata.

Pt/V₂O₅

Con lo scopo di completare il quadro del sistema catalitico a tre componenti Pt/V₂O₅/CeO₂ è stato testato il catalizzatore V₂O₅ bulk con drogante platino.

Caratterizzazione

In fase di caratterizzazione è visibile solo la fase vanadia, sia con la tecnica XRD (fig. 4.35) sia con la tecnica Raman (fig. 4.36).

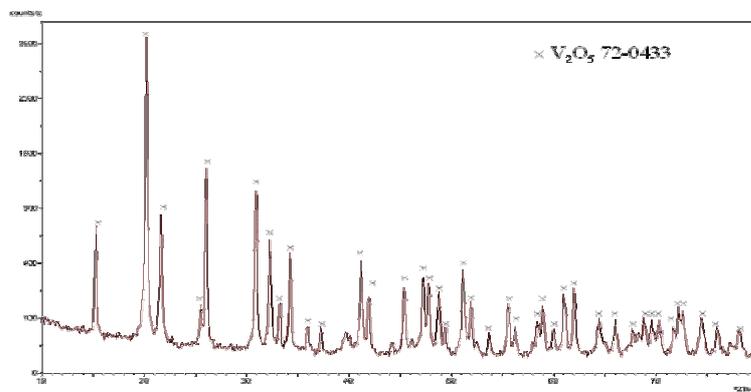


Fig. 4.35 Difrattogramma del catalizzatore calcinato

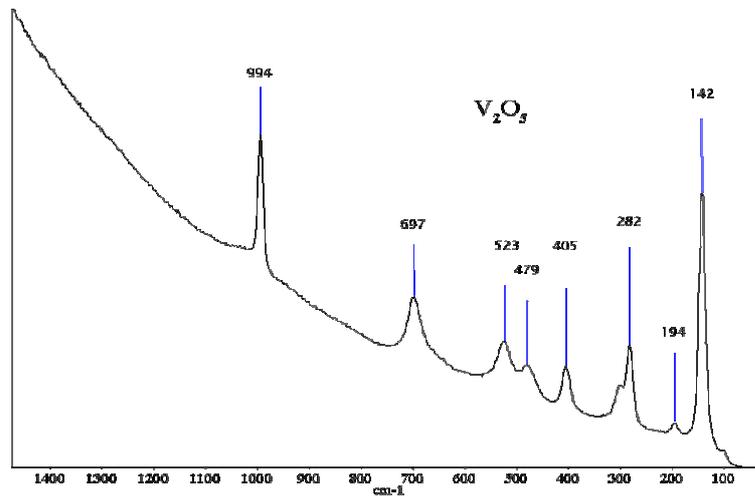


Fig. 4.36 Spettro Raman del catalizzatore calcinato

Reattività

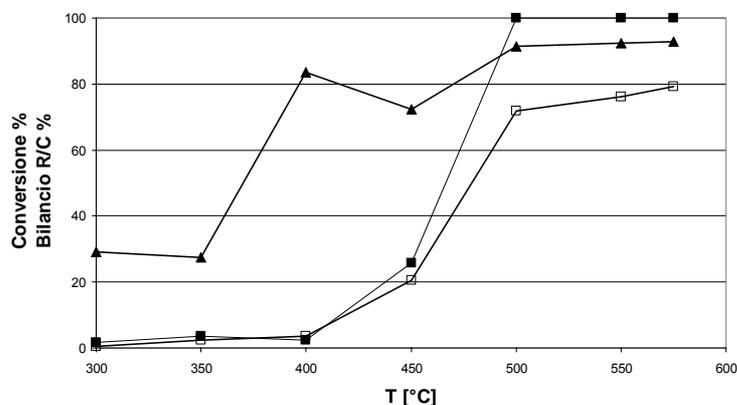


Fig. 4.37 Conversione in funzione della temperatura per il catalizzatore Pt/V₂O₅
Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

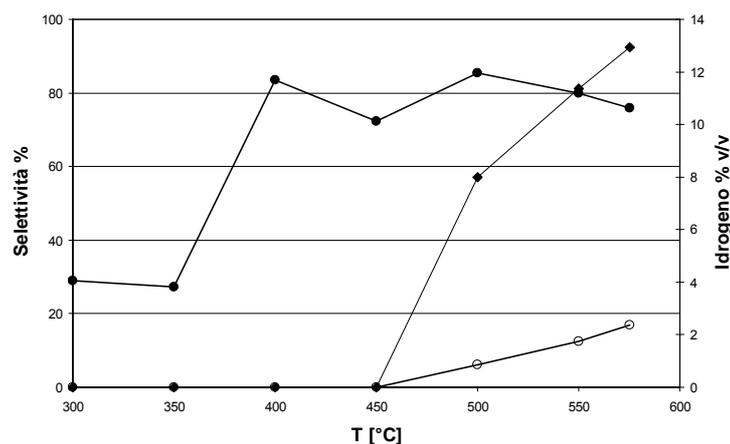


Fig. 4.38 Selettività in funzione della temperatura per il catalizzatore Pt/V₂O₅
Selettività CO (○); selettività CO₂ (●); percentuale volumetrica idrogeno (◆)

Dal punto di vista dell'attività (fig. 4.37) il catalizzatore mostra conversioni maggiori rispetto a V₂O₅ bulk. Se si osservano le selettività, però, il catalizzatore si comporta come tutti i catalizzatori con drogaggio platino (confronta fig. 4.38 con 4.23, 4.31 e 4.34).

In pratica il catalizzatore si comporta come un Pt supportato.

Pt/V₂O₅/CeO₂ ad alta area

La composizione del catalizzatore è analoga al Pt/V₂O₅/CeO₂. L'area superficiale del campione è più elevata, utilizzando come materiale di supporto CeO₂ "home made".

Caratterizzazione

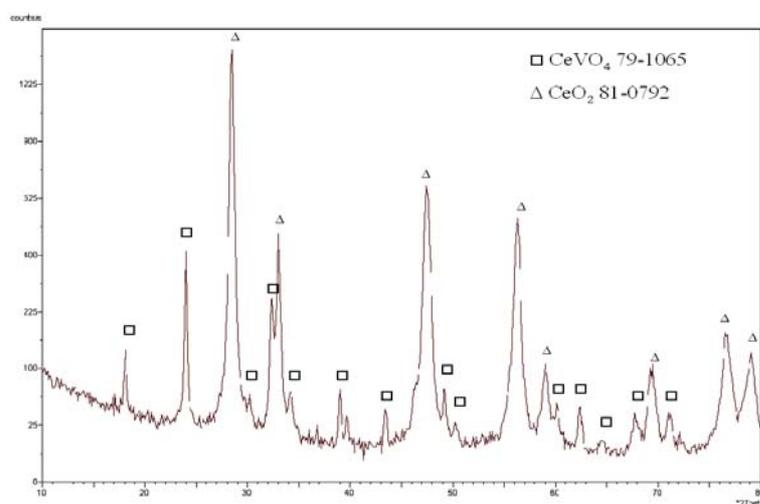


Fig. 4.39 Difrattogramma del catalizzatore calcinato

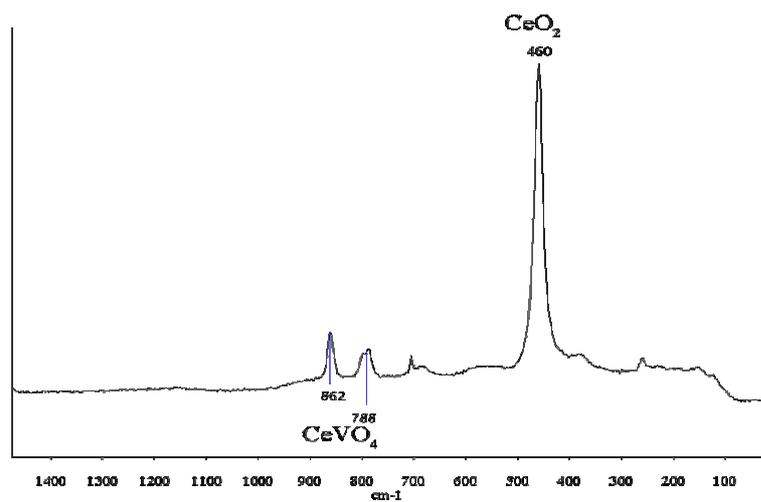


Fig. 4.40 Spettro Raman del catalizzatore calcinato

L'area superficiale specifica del campione, misurata con il metodo B.E.T., è di 10 m²/g.

La caratterizzazione XRD e Raman (fig. 4.39 e 4.40) rilevano la presenza solo delle fasi CeVO₄ e CeO₂.

Reattività

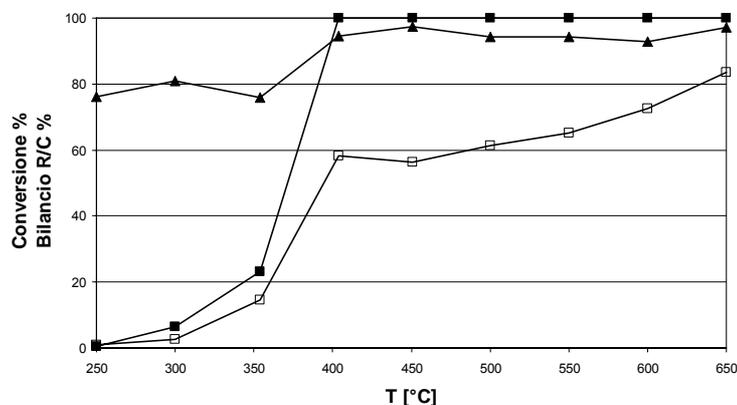


Fig. 4.41 Conversione in funzione della temperatura per il catalizzatore $Pt/V_2O_5/CeO_2$ ad alta area

Conversione metano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

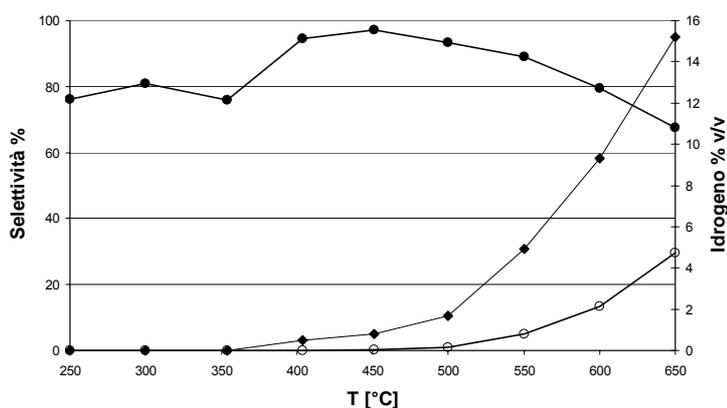


Fig. 4.42 Selettività in funzione della temperatura per il catalizzatore $Pt/V_2O_5/CeO_2$ ad alta area. Selettività CO (○); selettività CO₂ (●); percentuale volumetrica idrogeno (◆)

L'attività misurata (fig. 4.41) è migliore rispetto alla preparazione con ceria commerciale (fig. 4.23). Anche in questo caso si ottiene, fino a 450°C, la produzione di H₂ in sostanziale assenza di CO.

Se si confronta il catalizzatore $Pt/V_2O_5/CeO_2$ ad alta area appena testato con Pt/CeO_2 ad alta area (fig. 4.33 e 4.34), si vede che l'attività del secondo è maggiore. Questa osservazione conferma quanto visto nel confronto di Pt/CeO_2 con $Pt/V_2O_5/CeO_2$, cioè l'effetto passivo della fase vanadio nel sistema.

Conclusioni

L'obiettivo di trasporre la reattività degli ossidi di vanadio con propano sul substrato metano si è rivelato complesso per effetto dell'elevata inerzia chimica di quest'ultimo. I tentativi effettuati, per potenziare l'attività del sistema catalitico, sono stati dapprima la sintesi di ossidi misti di vanadio/cerio e successivamente il drogaggio con il metallo nobile platino.

Abbiamo scoperto che gli ossidi misti vanadio/cerio non sono sufficienti ad implementare l'attività nella reazione di ossidazione, se non a temperature eccessivamente elevate per osservare la reazione di WGS in modo apprezzabile.

L'utilizzo di metalli nobili, nel nostro caso il platino, ha mostrato un incremento notevolmente delle capacità ossidative del catalizzatore, anche per cariche inferiori all'1% in peso. Purtroppo l'effetto catalitico di ossidazione non selettiva del platino copre le caratteristiche di ossidazione selettiva del catalizzatore vanadio, per cui non si riesce a produrre CO come prodotto primario. Il vanadio ridotto non viene in contatto con i reagenti della reazione di WGS e quindi il nostro sistema target è bloccato nella prima fase (A).

PARTE II: studio approfondito della reattività degli ossidi di vanadio sul substrato propano

L'obiettivo di questa parte del lavoro è completare le conoscenze sul sistema di reazioni che avviene nell'ossidazione del propano e comprendere l'effetto dei vari fattori sul sistema chimico.

Reattività della V_2O_5 in funzione delle condizioni di alimentazione

Il primo punto da studiare è la dipendenza della produzione di idrogeno dalle condizioni di alimentazione.

Conduzione delle prove catalitiche

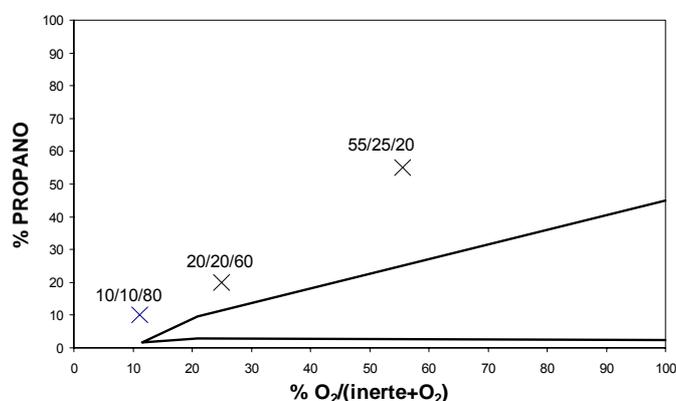


Fig. 4.43 Diagramma di infiammabilità della miscela propano/ossigeno/elio

Come in tutti i processi di ossidazione, in cui si deve evitare l'infiammabilità della miscela, si può lavorare in condizioni povere di combustibile, sotto la campana, oppure in condizioni ricche di combustibile, sopra la campana. Le prove che abbiamo effettuato sono tutte in alimentazione ricca.

Condizioni operative dei test:

- Alimentazione. Vengono effettuate prove in due condizioni diverse. La prima in alimentazione 55% propano, 25% ossigeno, 20% elio. La seconda viene condotta con il rapporto 10% propano, 10% ossigeno, 80% elio.
- Temperatura. In entrambi i test la temperatura viene variata da 250 a 550-575°C, con ΔT di 50°C.
- Reagenti utilizzati. L'unico materiale utilizzato per la preparazione del catalizzatore è stato Vanadium(V) Oxide, 99.6+%; fornitore Aldrich, CasNr 1314-62-1, Lotto JO04823CI.

- Tempo di contatto e letto catalitico. La quantità di catalizzatore (pellets 30,40 mesh) caricata è di 1.8 mL, con una corrente in ingresso al reattore complessivamente di 54.0 mL/min. Il tempo di contatto è 2 secondi.
- Reattore tubolare in quarzo, tipo PFR

Prove in alimentazione 55/25/20%

Caratterizzazione

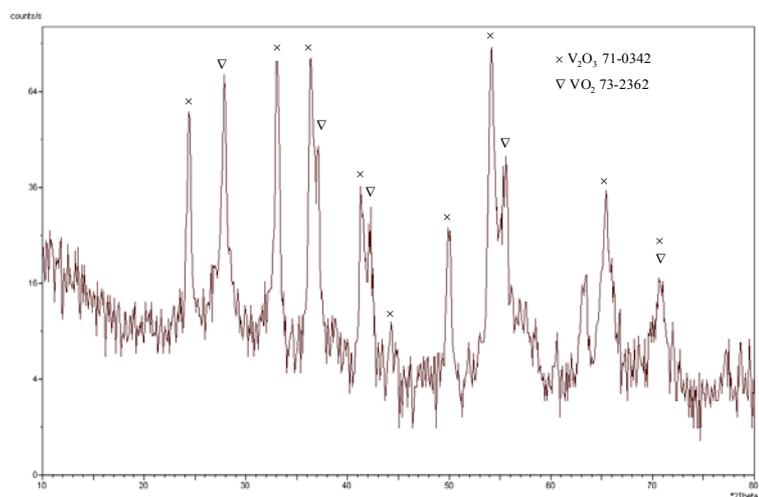


Fig. 4.44 Difrattogramma del catalizzatore scaricato dopo il test

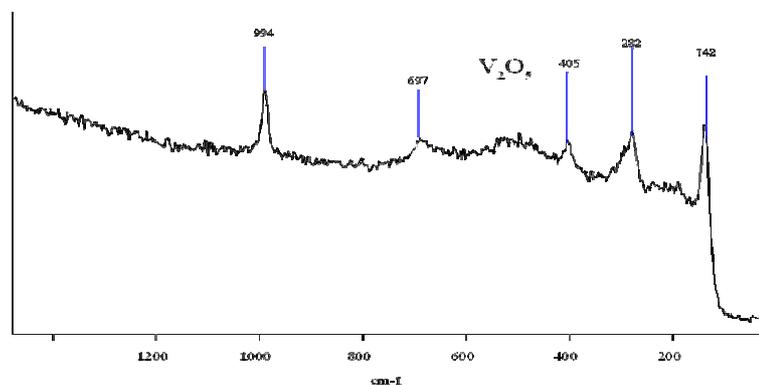


Fig. 4.45 Spettro Raman del catalizzatore scaricato dopo il test

La caratterizzazione Raman del catalizzatore scaricato a 575°C (fig. 4.45) mostra alcuni picchi di V_2O_5 . Si tratta di tracce residue, come si vede da analisi XRD (fig. 4.44) dove sono visibili solo i picchi degli ossidi di

vanadio ridotti. Si può dedurre che la V_2O_5 è presente in meno dell'1% in peso e quindi il catalizzatore è notevolmente ridotto.

Reattività

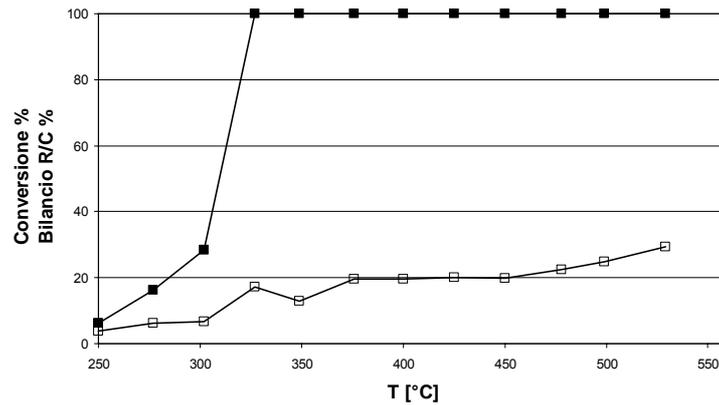


Fig. 4.46 Conversioni in funzione della temperatura per alimentazione 55/25/20% Conversione propano (\square); conversione ossigeno (\blacksquare).

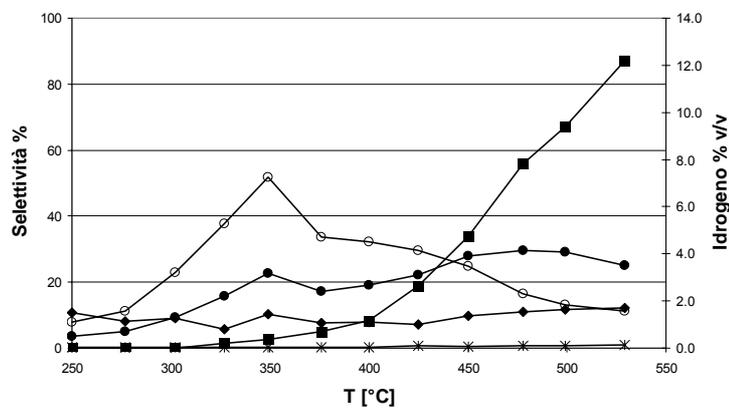


Fig. 4.47 Selettività in funzione della temperatura per alimentazione 55/25/20% Selettività CO (\circ); selettività CO₂ (\bullet); selettività propilene (\diamond); selettività leggeri (*); percentuale volumetrica idrogeno (\blacksquare)

Il trend delle selettività e delle conversioni che si osserva (fig. 4.46 e 4.47) è lo stesso che si osserva per le prove in alimentazione 20/20/80% (fig 1.1): una prima zona in cui si osserva aumento parallelo di CO e CO₂, aumento del bilancio R/C e della conversione di ossigeno e metano fino ad arrivare in condizioni di conversione totale di ossigeno. Nella seconda zona, in cui la conversione di ossigeno è completa, si verifica l'inversione tra la selettività di CO, che cresce, e la selettività di CO₂, che diminuisce, accompagnata da produzione di idrogeno, aumento della conversione di propano e diminuzione del bilancio R/C. La selettività a propilene è pressoché costante in tutto il range di temperature.

La differenza principale tra alimentazione 20/20/80 e alimentazione 55/25/20 è nel punto di conversione totale di ossigeno, nel primo caso a 400°C, mentre in questo esperimento è a 325°C. Questo aspetto è giustificato da una miscela in maggior difetto di ossigeno. Possiamo osservare come il fattore *rapporto di alimentazione* non influisce sulla reattività del sistema, ma ha solamente un effetto diretto sulla stechiometria dei reagenti, e quindi sulla rapidità di consumo di ossigeno”.

Conclusioni

Abbiamo chiarito che in regime di alimentazione 55/25/20%, le reazioni che avvengono sono combustione a CO e combustione a CO₂ in parallelo, seguite da WGS in regime di conversione totale di ossigeno. Si ha anche condensazione a prodotti ossigenati a temperature inferiori a 350°C e prodotti di condensazione e coke a temperature superiori.

Prove in alimentazione 10/10/80%

Caratterizzazione

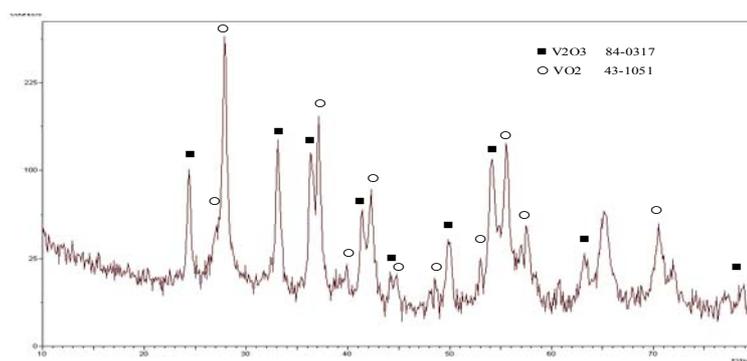


Fig. 4.48 Difrattogramma del catalizzatore scaricato dopo il test in alimentazione 10/10/80%

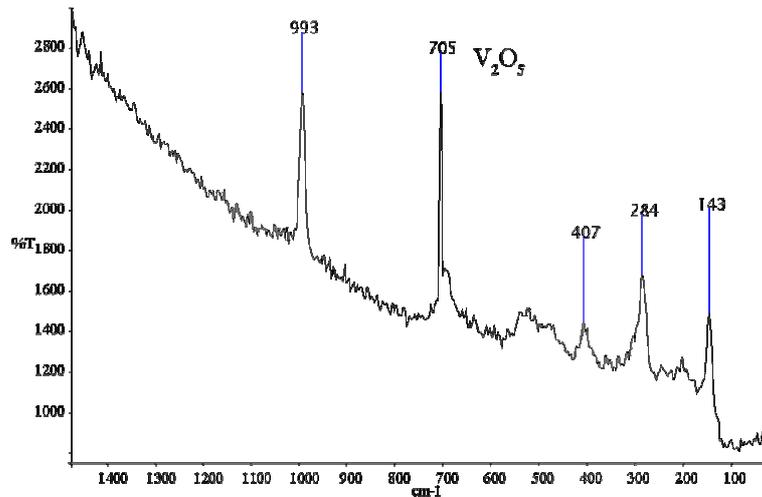


Fig. 4.49 Spettro Raman del catalizzatore scaricato dopo il test in alimentazione 10/10/80%

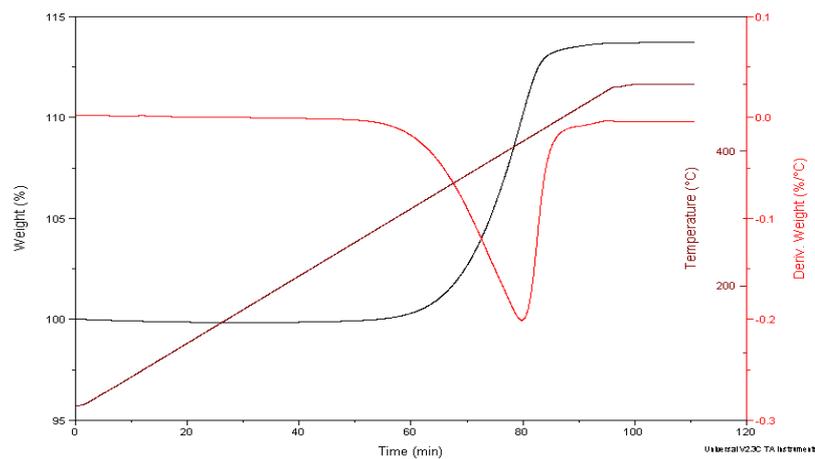


Fig. 4.50 TGA del catalizzatore scaricato dopo il test in alimentazione 10/10/80%

Alla TGA (fig. 4.50) si osserva un aumento di peso del 14%. L'ossidazione di V_2O_3 a V_2O_5 corrisponde ad un aumento del 21%. La caratterizzazione XRD (fig.4.48) mostra i patterns di V_2O_3 e VO_2 , per cui il catalizzatore è evidentemente nello stato ridotto. Sapendo che sono presenti solo queste due fasi, si può estrarre dall'analisi TGA una valutazione quantitativa della composizione del catalizzatore scaricato.

$$1/\Delta\% \text{ TGA} = \% \text{ V}_2\text{O}_3 * (\text{PM V}_2\text{O}_3/\text{PMV}_2\text{O}_5) + \% \text{ V}_2\text{O}_5 * (2\text{PMVO}_2/\text{PMV}_2\text{O}_5)$$

$$\% \text{ V}_2\text{O}_3 + \% \text{ VO}_2 = 100$$

Nel caso corrente 37% di V_2O_3 e 63% di VO_2 .

Al Raman (fig. 4.49) è comunque visibile una frazione, seppur piccola, di V_2O_5 residuo. Probabilmente questo proviene dalla prima sezione di letto, che lavora in presenza di ossigeno.

Reattività

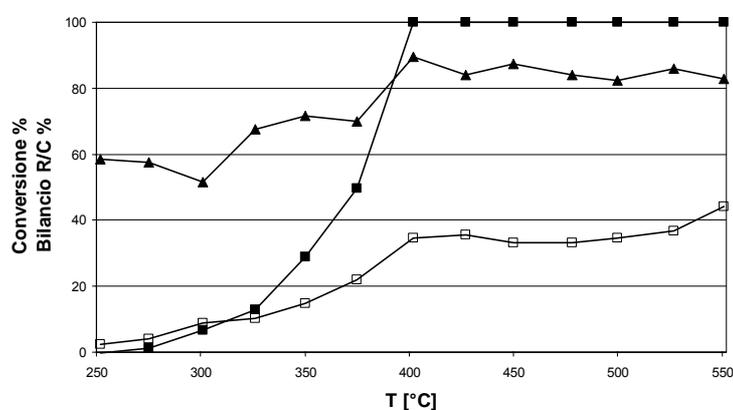


Fig. 4.51 Conversioni in funzione della temperatura per alimentazione 10/10/80%. Conversione propano (\square); conversione ossigeno (\blacksquare); bilancio resa/conversione (\blacktriangle)

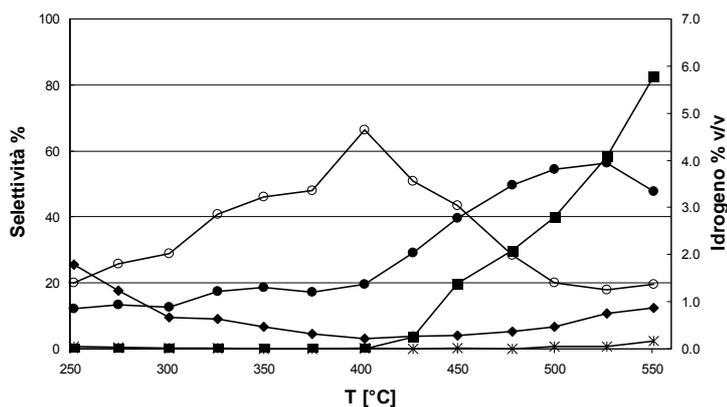


Fig. 4.52 Selettività in funzione della temperatura per alimentazione 10/10/80%. Selettività CO (\circ); selettività CO₂ (\bullet); selettività propilene (\blacklozenge); selettività leggeri ($*$); percentuale volumetrica idrogeno (\blacksquare)

Gli andamenti qualitativi di conversioni e selettività (fig. 4.51 e 4.52) coincidono con quanto già osservato per la prova 20/20/60%. La selettività di CO e CO₂ cresce inizialmente, e poi si inverte a temperature oltre 400°C per effetto della reazione di WGS, salvo mostrare una diminuzione di CO₂ e un aumento di CO tra 500 e 550°C. Questo fenomeno si giustifica con la termodinamica della WGS sfavorita dall'aumento di temperatura. La produzione di idrogeno comincia a 400°C e cresce ininterrottamente, anche per effetto dell'aumento di conversione di CH₄. L'andamento della selettività di propilene, in questo caso, ha un pronunciato andamento a U, centrato a 400°C, temperatura a cui si raggiunge conversione completa dell'ossigeno alimentato. Tale forma suggerisce due reazioni diverse per la formazione di propilene: ODH prevalente fino a 400° e DH oltre i 400°C. Il bilancio R/C mostra lo stesso trend delle prove con diverse alimentazioni fino a 400°C, ma poi si stabilizza su un valore tra l'80 e il 90%, per la formazione di coke e composti di condensazione.

Conclusioni

Il rapporto di alimentazione non sembra influenzare molto la reattività del sistema propano/ossigeno con il catalizzatore V₂O₅ per le reazioni di combustione e successiva WGS. La distribuzione dei prodotti CO, CO₂ e H₂ è simile in tutte e tre le condizioni di alimentazione. Le reazioni che portano a prodotti di condensazione/coke, sono invece favorite da un eccesso di combustibile.

Reattività della V₂O₅ nella reazione di WGS

Lo scopo è di confermare l'effetto catalitico degli ossidi di vanadio nella reazione di WGS e individuare la fase attiva di questa reazione, che noi abbiamo ipotizzato essere un ossido di vanadio ridotto.

Prove in funzione del tempo di contatto

Per individuare il meccanismo della reazione, distinguendo le reazioni tra parallele e consecutive, il modo migliore è osservare gli andamenti delle selettività e delle conversioni in funzione del tempo di contatto.

In un sistema come il nostro c'è un ulteriore fattore, oltre allo schema di reazione, che modifica l'andamento di conversioni e selettività: la variazione dello stato di ossidazione del letto catalitico. La variazione della fase attiva comincia a conversione totale dell'ossigeno, e può catalizzare reazioni diverse dalla fase ossidata.

Conduzione delle prove catalitiche

Il metodo operativo per la variazione del tempo di contatto è diverso per due zone del grafico. Per τ inferiori a 2 secondi si è lavorato diluendo il catalizzatore con un diluente inerte (corindone 30,40 mesh), fino a 1.8 ml di volume. Per tempi di contatto superiori a 2 secondi si è utilizzato V_2O_5 in pellets, aumentando il volume del letto.

Le temperature scelte per la prova sono due: 350°C per la zona di conversione non totale di ossigeno e formazione dei composti ossigenati, 450°C per la zona in cui c'è conversione totale di ossigeno e reazione di WGS. L'alimentazione è 10/10/80%.

E' necessario stabilizzazione a lungo il catalizzatore nella fase di riduzione. Quando si raggiunge la conversione totale dell'ossigeno il catalizzatore ha bisogno di lunghi tempi (circa 5h) in condizioni di reazione per stabilizzarsi. La superficie esterna del catalizzatore si riduce velocemente, ma il bulk interno continua a scambiare ossigeno con la superficie, per un effetto di pompa ionica (in pratica un gradiente di concentrazione di ossigeno tra fasi solide), che riossida parzialmente la fase superficiale. Questa viene nuovamente ridotta fino all'esaurimento del bulk ossidato interno o a uno stato di equilibrio tra le due zone.

Prove a 350°C

Reattività

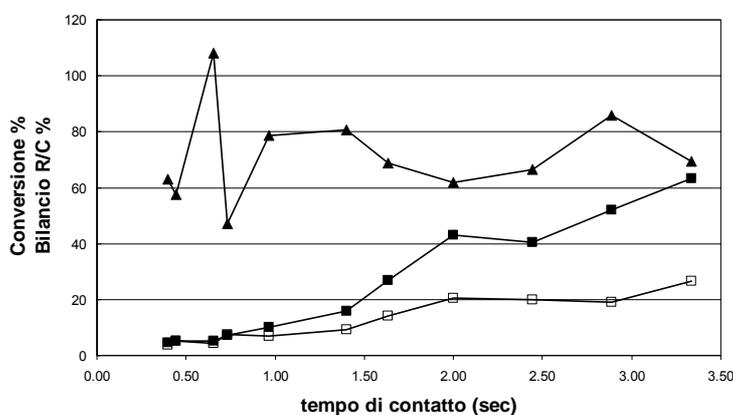


Fig. 4.53 Conversione in funzione di τ a 350°C. Conversione propano (\square); conversione ossigeno (\blacksquare); bilancio resa/conversione (\blacktriangle)

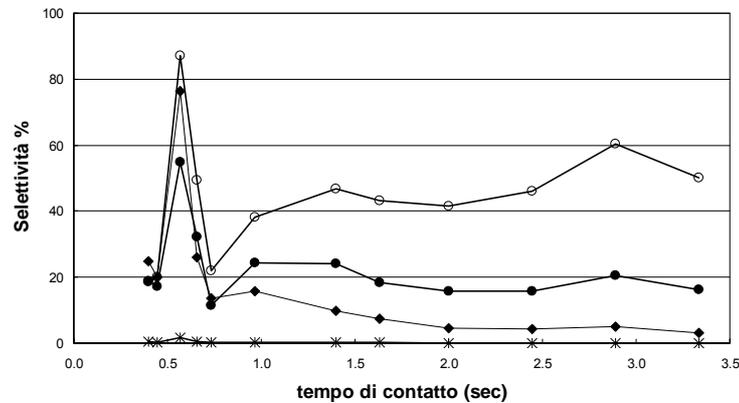


Fig. 4.54 Selettività in funzione di τ a 350°C

Selettività CO (○); selettività CO₂ (●); selettività propilene (◆); selettività leggeri (*)

Non è stato possibile trarre conclusioni sul meccanismo coinvolto, poiché le conversioni a basso tempo di contatto, maggiormente utili per individuare lo schema di reazione, sono minime, al di sotto del limite di quantificazione del sistema analitico. Con t maggiori i dati hanno una affidabilità sufficiente, ma ci troviamo nella zona di τ in cui gli andamenti sono stabili, per cui non possiamo trarre conclusioni valide.

Prove a 450°C

Reattività

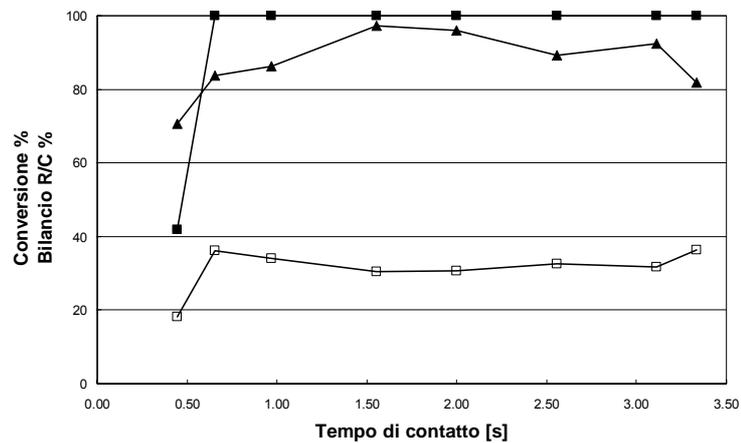


Fig. 4.55 Conversione in funzione di τ a 450°C

Conversione propano (□); conversione ossigeno (■); bilancio resa/conversione (▲)

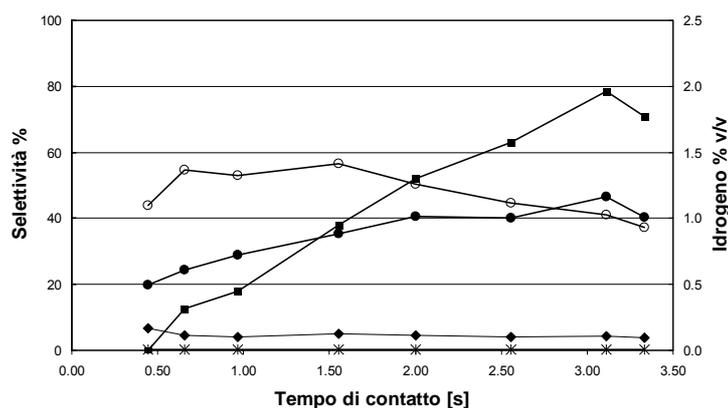
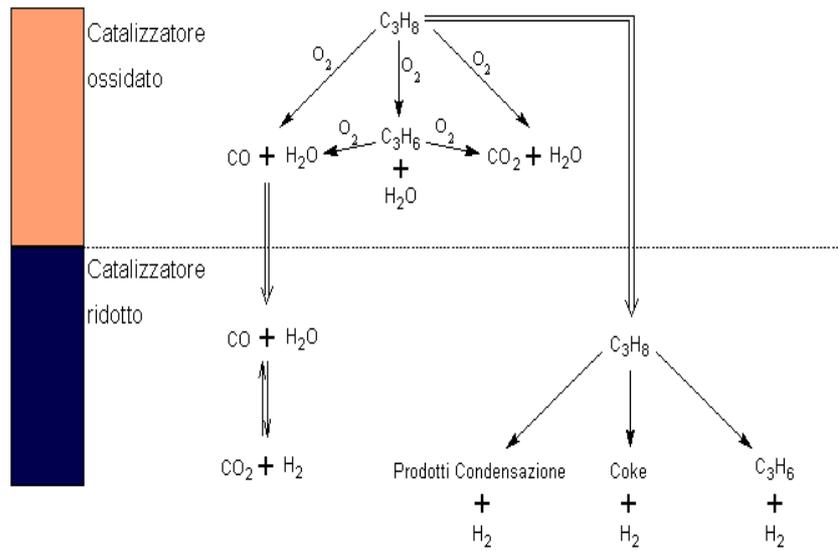


Fig. 4.56 Conversione in funzione di τ a 350°C

Selettività CO (○); selettività CO₂ (●); selettività propilene (◆); selettività leggeri (*)
percentuale volumetrica idrogeno (■)

A 450°C, per le caratteristiche self-adapting del catalizzatore, è utile dividere il grafico in due zone.

- Fino a $t = 1$ sec il letto lavora per la maggior parte del suo volume in presenza di ossigeno, come verificato visivamente durante lo scarico del reattore. Il comportamento è quello del catalizzatore ossidato. Gli andamenti delle selettività di CO e CO₂ sono simili, quindi la loro formazione avviene per reazioni parallele. La selettività del propilene mostra, rispetto a CO e CO₂, un andamento opposto, indicando un contributo di formazione di CO e CO₂ consecutiva alla formazione di propilene, anche se non abbiamo indicazioni sul fatto che questo sia l'unica via per la formazione di prodotti di combustione o solo una delle vie coinvolte.
- Per t superiori a 1 secondo il sistema è self-adapting e lavora, per la maggior parte del letto, in condizioni anaerobiche. L'inversione delle selettività tra CO e CO₂, con contemporanea produzione di idrogeno, è caratteristica della reazione di WGS consecutiva alla formazione di CO. La selettività verso propilene è pressoché costante. Il bilancio R/C diminuisce con t elevati, e allo stesso tempo aumenta la conversione di propano. La formazione di prodotti di condensazione e coke sembra partire da propano ed essere catalizzata da un ossido di vanadio ridotto.



Schema 4.5 Meccanismo di reazione propano/ossigeno su ossidi di vanadio a conversione totale di ossigeno

Caratterizzazione

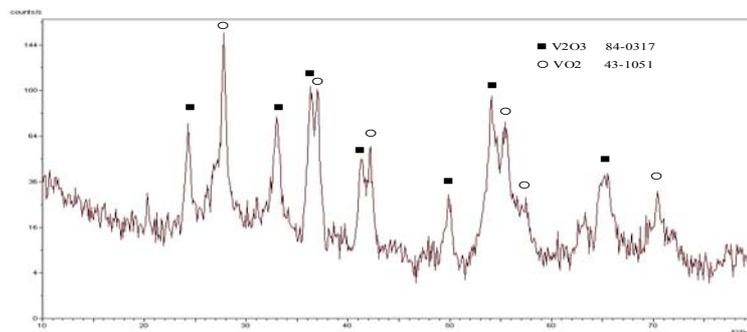


Fig. 4.57 Diffratogramma X del catalizzatore scaricato dopo τ 3.33 sec

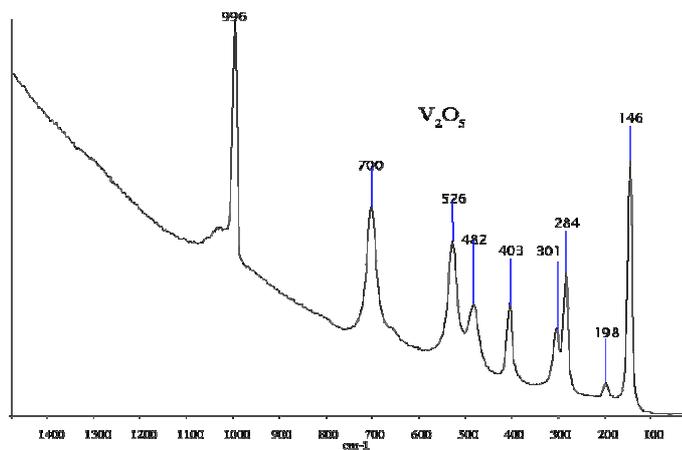


Fig. 4.58 Spettro Raman del catalizzatore scaricato dopo τ 3.33 sec

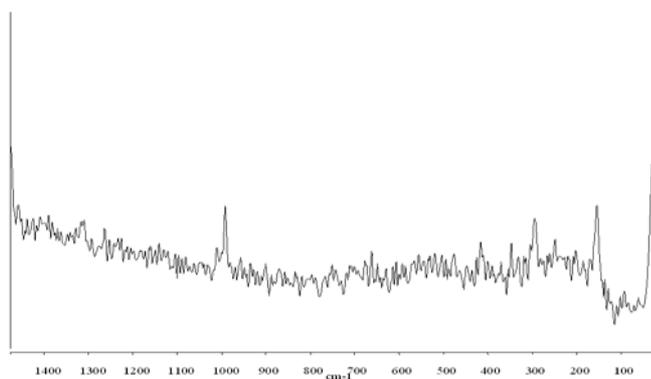


Fig. 4.59 Spettro Raman del catalizzatore scaricato dopo τ 3.33 sec

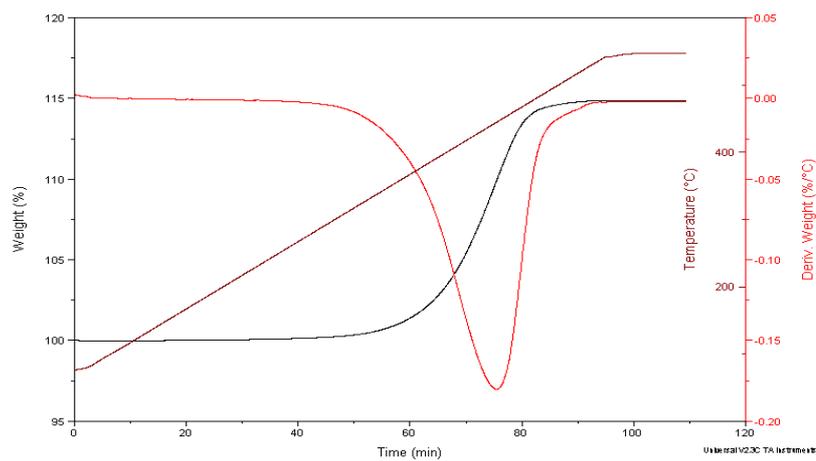


Fig. 4.60 TGA del catalizzatore scaricato dopo τ 3.33 sec

Le caratterizzazione è stata effettuata sul catalizzatore scaricato dopo la prova a t 3.33 secondi. Il termogramma del campione indica uno stato di riduzione intermedio (fig. 4.60), confermato dall'analisi XRD (fig. 4.57), dove sono rilevabili le fasi V_2O_3 e VO_2 . La caratterizzazione Raman, per le caratteristiche di analisi puntuale, consente di indagare i vari punti del catalizzatore. Sui pellets della testa del letto catalitico è ancora presente V_2O_5 in quantità notevoli (fig. 4.58). Per il catalizzatore che fa parte del letto ridotto (fig. 4.59) si vede una differenza tra la superficie esterna del pellet, completamente ridotta, e il cuore del pellets, dove è visibile, in minima quantità, V_2O_5 , confermando l'effetto di "pompa ionica" ipotizzato in precedenza.

Prove di reattività in alimentazione WGS

Lo scopo è provare l'attività catalitica degli ossidi di vanadio nella reazione di WGS e individuare quale degli ossidi di vanadio è effettivamente la fase attiva.

Conduzione delle prove catalitiche

L'impianto è stato modificato per alimentare al reattore CO e H_2O . Il CO viene da una bombola con 10% CO in N_2 . Alimentiamo una miscela con composizione (gas) 9.1% CO, 9.1% H_2O , resto N_2 , per un flusso complessivo di 54.0 mL/min. Caricando 1.8 mL di catalizzatore il tempo di contatto rimane invariato rispetto alle normali prove catalitiche.

La prova viene condotta a 450°C, monitorando i prodotti in funzione del tempo di reazione, allo scopo di individuare le eventuali variazioni dello stato di ossidazione del catalizzatore.

V_2O_5

Il primo catalizzatore testato è stato V_2O_5 in pellets (caricato nello stato ossidato).

Caratterizzazione

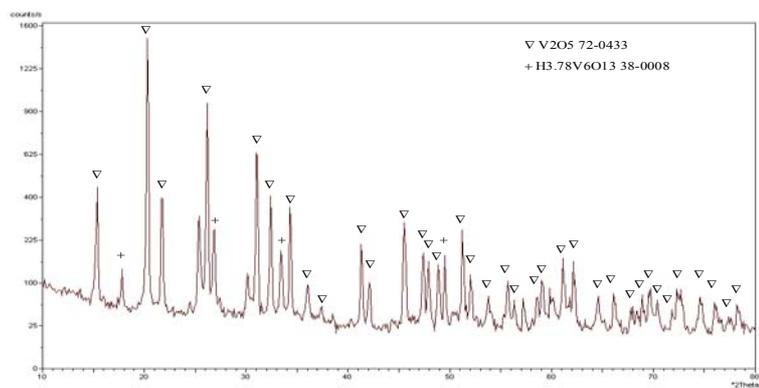


Fig. 4.61 Difrattogramma del catalizzatore scaricato

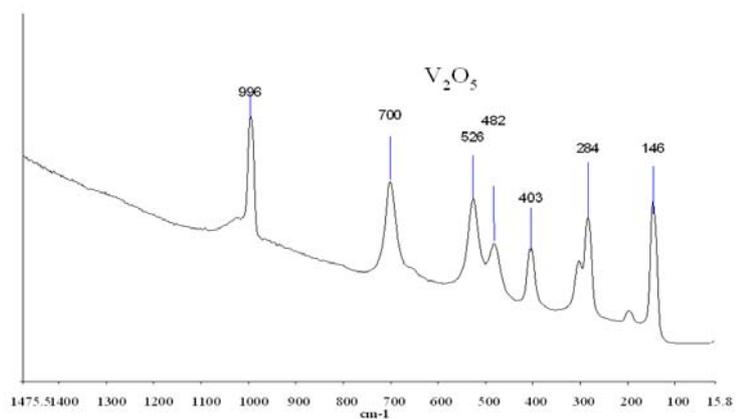


Fig. 4.62 Spettro Raman del catalizzatore scaricato

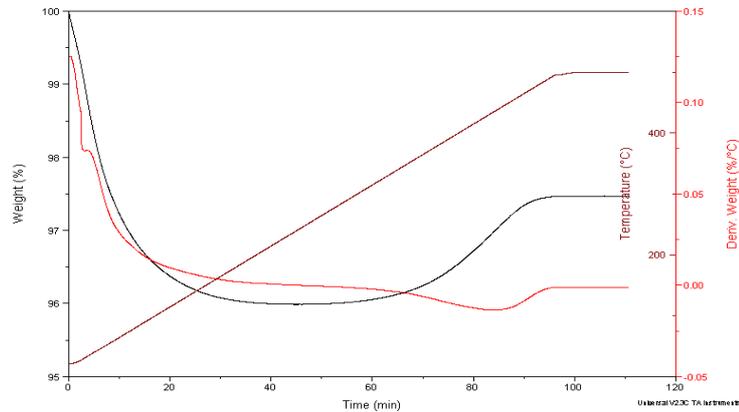


Fig. 4.63 TGA del catalizzatore scaricato

Il catalizzatore scaricato ha un colore, verde, finora non osservato, probabilmente V_2O_5 idratata. Il termogramma in aria (fig. 4.63) conferma questa ipotesi, con una perdita di peso che da temperatura ambiente fino a 200°C circa, seguita da un aumento di peso a cavallo dei 400°C , attribuibile alla riossidazione di una piccola porzione di catalizzatore ridotto per effetto del CO. Al Raman (fig. 4.62) si vede solo V_2O_5 , mentre all'XRD (fig. 4.61) si vede prevalentemente V_2O_5 e anche alcuni picchi corrispondenti all'ossido idrato $H_{3.78}V_6O_{13}$.

Reattività

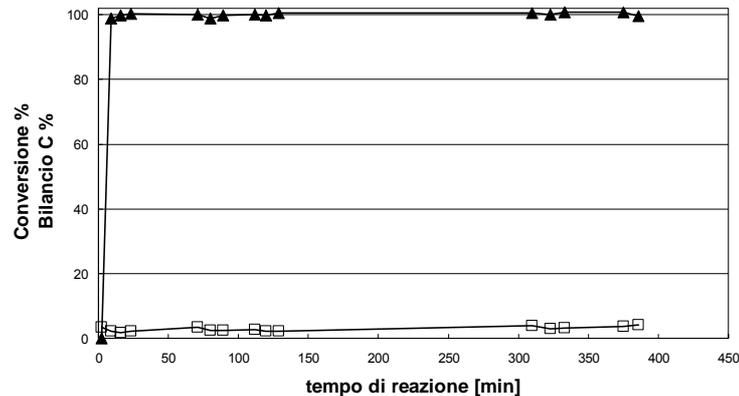


Fig. 4.64 Prestazioni del catalizzatore in funzione del tempo di reazione
Conversione CO (□); bilancio carbonio (▲)

Tra gli andamenti misurati non si osserva alcuna reattività da WGS, ma solo una leggera conversione di CO a CO_2 , senza produzione di idrogeno,

attribuibile alla reazione di ossidoriduzione (stechiometrica e non catalitica) tra V_2O_5 e CO. Abbiamo confermato le ipotesi costruite fino ad ora, per cui l'ossido di vanadio (V) non è efficace nel catalizzare la reazione di WGS.

V_2O_5 con preriduzione

Sono stati caricati i pellets di V_2O_5 e abbiamo la riduzione del catalizzatore mantenendolo in condizioni di alimentazione 10/10/80% propano/ossigeno/elio a 450°C per 5 ore. Dopo questa fase di preriduzione alimentiamo CO/H₂O/N₂ e seguiamo i prodotti rispetto al tempo di reazione.

Caratterizzazione

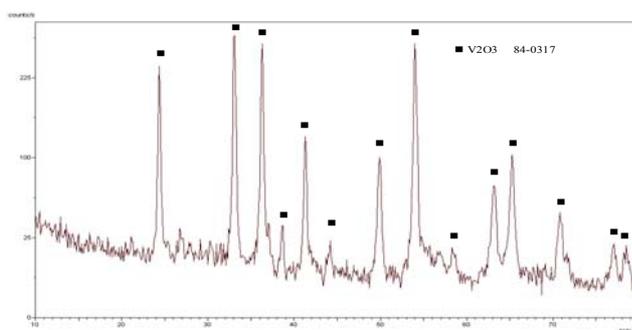


Fig. 4.65 Difrattogramma del catalizzatore scaricato

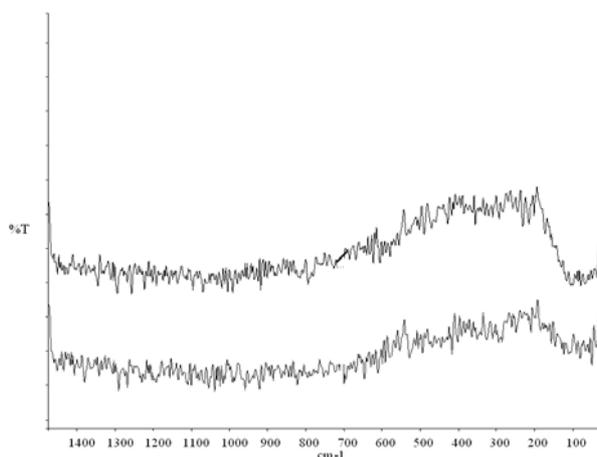


Fig. 4.66 Spettro Raman del catalizzatore scaricato

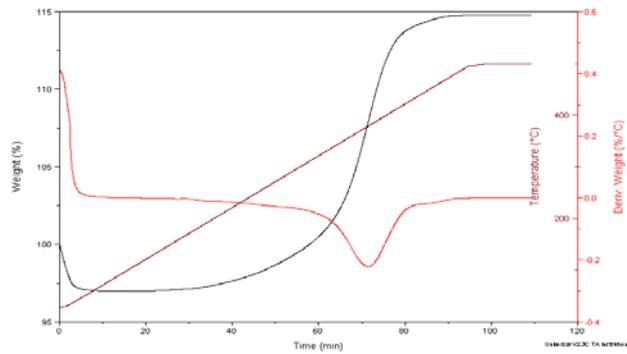


Fig. 4.67 TGA del catalizzatore scaricato

La caratterizzazione termogravimetrica (fig. 4.67) mostra una perdita di peso, dovuta ad acqua, a bassa temperatura e riossidazione a V_2O_5 a temperatura più elevata. Il guadagno di peso durante l'ossidazione, tra il catalizzatore “essiccato” e la V_2O_5 finale:

$$\frac{115\%}{95\%} \times 100 = 121\%$$

corrisponde alla conversione di V_2O_3 in V_2O_5 . L'analisi XRD (fig. 4.65) conferma la presenza esclusivamente di V_2O_3 . Al Raman (fig. 4.66) non si vede V_2O_5 . In conclusione il catalizzatore scaricato si è interamente ridotto a V_2O_3 .

Reattività

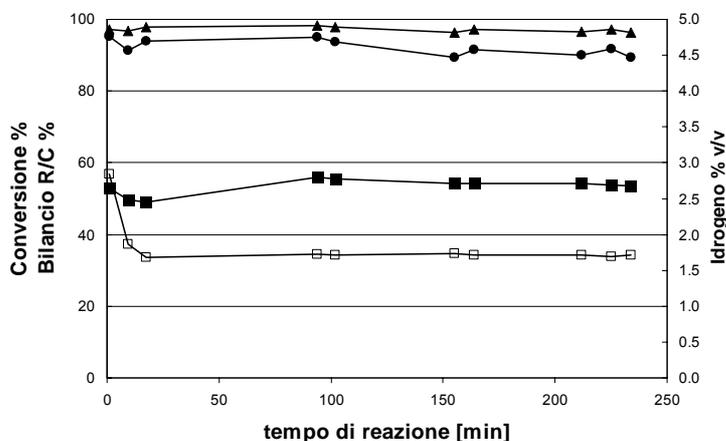


Fig. 4.68 Prestazioni del catalizzatore in funzione del tempo di reazione Conversione CO (\square); selettività CO₂ (\bullet); bilancio carbonio (\blacktriangle); percentuale volumetrica idrogeno (\blacksquare).

Il catalizzatore raggiunge rapidamente condizioni stabili (fig. 4.68), con conversione di CO al 35%, selettiva verso CO₂. Parallelamente alla produzione di CO₂ si sviluppa idrogeno. La distribuzione dei prodotti coincide con la reazione di water gas shift: conversione di CO a CO₂ e H₂.

V₂O₅ con preriduzione. Prova in funzione della temperatura.

Utilizzando lo stesso metodo di preriduzione della prova precedente, abbiamo seguito la reazione di WGS in funzione della temperatura. Lo scopo è di individuare la dipendenza dalla temperatura della reazione di WGS, per interpretare più chiaramente i trend osservati nelle prove di ossidazione del propano.

Reattività

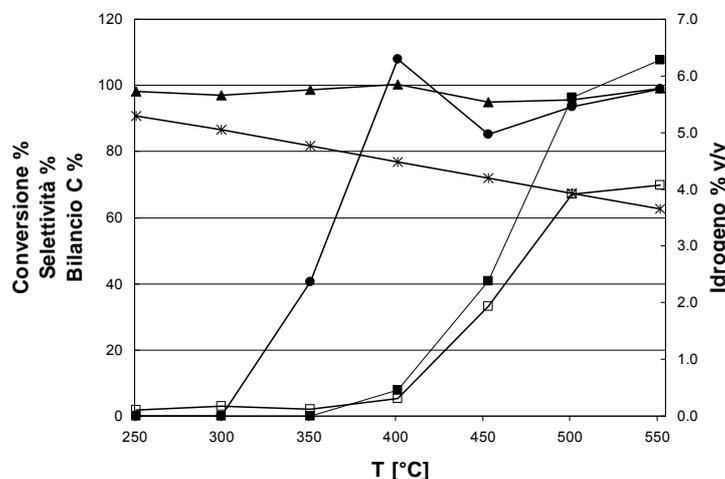


Fig. 4.69 Prestazioni del catalizzatore V_2O_5 nella reazione di WGS in funzione di T . Conversione CO (□); selettività CO_2 (●); bilancio carbonio (▲); percentuale volumetrica idrogeno (□); conversione CO all'equilibrio (*)

I trend osservati (fig. 4.69) evidenziano che il catalizzatore V_2O_5 è attivo nella reazione di WGS a partire da $350^\circ C$. Confrontando i risultati catalitici con la termodinamica della reazione (derivate dal calcolo della conversione all' equilibrio termodinamico per una miscela di alimentazione $CO:H_2O = 1:1$), il sistema raggiunge l'equilibrio a temperature superiori a $500^\circ C$.

Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro era sondare la possibilità di sintetizzare idrogeno da alcani leggeri con un processo semplice, nell'ottica di ampliare la disponibilità di metodi di preparazione dell'idrogeno, essenziali per lo sviluppo di questo come il vettore di un nuovo sistema energetico, che fa della flessibilità uno dei suoi punti di forza.

Lo screening di catalizzatori in grado di trasporre la reattività del propano su gas naturale ha evidenziato le notevoli difficoltà di adoperare un processo a medio bassa temperatura per convertire il metano. Le soluzioni sperimentate in questo lavoro sono state dapprima la sintesi di ossidi misti di vanadio/cerio e successivamente il drogaggio con il metallo nobile platino. Gli ossidi misti di vanadio e cerio non risolvono il problema dell'attivazione del substrato a bassa temperatura, per cui il processo è bloccato nella prima fase di combustione a CO. Il range di temperature a cui questi materiali si

attivano è termodinamicamente incompatibile con il secondo step del processo, la reazione di WGS. Durante questo lavoro di screening abbiamo preparato, con la tecnica di supportazione di vanadio su ceria ad alta area superficiale, il catalizzatore CeVO_4 con area superficiale apprezzabile. Anche se non attivo nel nostro processo target, può essere un interessante catalizzatore per altri processi redox. L'utilizzo di metalli nobili per risolvere il problema dell'attivazione, porta a produzione di idrogeno, ma tramite uno schema di reazioni, attraverso reforming, diverso dal nostro obiettivo. In questa fase dello studio c'è un interessante risultato: la produzione di idrogeno in sostanziale assenza di CO a basse temperature, con catalizzatori basati sul sistema Pt/CeO₂.

Nella seconda fase del lavoro, quella che riguarda l'ossidazione del propano, siamo riusciti a capire il meccanismo che sta alla base della formazione di idrogeno, separato in due fasi consecutive di ossidazione a CO e reazione di WGS. Abbiamo capito che il rapporto di alimentazione dei reagenti non è un parametro chiave per il sistema, piuttosto è fondamentale che la parte terminale del letto catalitico si trovi in condizioni anaerobiche. Abbiamo identificato la fase V₂O₃ come la specie attiva nella reazione di water gas shift.

Alla luce dei risultati ottenuti possiamo definire meglio il target della ricerca: un sistema altamente selettivo nella formazione di CO per combustione di alcani leggeri, ma che conservi la capacità "self-adapting" di formare specie di vanadio ridotto per realizzare, nella seconda parte dello stesso reattore, la reazione di water gas shift per sintetizzare idrogeno.

Un secondo risultato, non meno importante, di questo lavoro è stato comprendere come la reazione di WGS possa intervenire nelle reazioni di ossidazione selettiva che utilizzano come catalizzatore ossidi di vanadio. Questo aspetto innovativo che abbiamo analizzato riguarda molti processi di ossidazione selettiva, non solo del propano ma di tutti gli alcani leggeri, sia industriali che in sviluppo, che utilizzano come componente principale dei loro catalizzatori il vanadio. Abbiamo studiato l'interazione tra lo stato di riduzione dell'ossido di vanadio e la reazione di water gas shift, concludendo che tale reazione può avvenire in quei sistemi dove si osservano fasi ridotte del vanadio, in particolare V₂O₃, con temperature di processo superiori a 350°C.

CAPITOLO 5: CONCLUSIONI

Lo scopo di questo lavoro era sondare la possibilità di sintetizzare idrogeno da alcani leggeri con un processo semplice, nell'ottica di ampliare la disponibilità di metodi di preparazione dell'idrogeno, essenziali per lo sviluppo di questo come il vettore di un nuovo sistema energetico, che fa della flessibilità uno dei suoi punti di forza.

Lo screening di catalizzatori in grado di trasportare la reattività del propano su gas naturale ha evidenziato le notevoli difficoltà di adoperare un processo a medio bassa temperatura per convertire il metano. Le soluzioni sperimentate in questo lavoro sono state dapprima la sintesi di ossidi misti di vanadio/cerio e successivamente il drogaggio con il metallo nobile platino. Gli ossidi misti di vanadio e cerio non risolvono il problema dell'attivazione del substrato a bassa temperatura, per cui il processo è bloccato nella prima fase di combustione a CO. Il range di temperature a cui questi materiali si attivano è termodinamicamente incompatibile con il secondo step del processo, la reazione di WGS. Durante questo lavoro di screening abbiamo preparato, con la tecnica di supportazione di vanadio su ceria ad alta area superficiale, il catalizzatore CeVO₄ con area superficiale apprezzabile. Anche se non attivo nel nostro processo target, può essere un interessante catalizzatore per altri processi redox. L'utilizzo di metalli nobili per risolvere il problema dell'attivazione, porta a produzione di idrogeno, ma tramite uno schema di reazioni, attraverso reforming, diverso dal nostro obiettivo. In questa fase dello studio c'è un interessante risultato: la produzione di idrogeno in sostanziale assenza di CO a basse temperature, con catalizzatori basati sul sistema Pt/CeO₂.

Nella seconda fase del lavoro, quella che riguarda l'ossidazione del propano, siamo riusciti a capire il meccanismo che sta alla base della formazione di idrogeno, separato in due fasi consecutive di ossidazione a CO e reazione di WGS. Abbiamo capito che il rapporto di alimentazione dei reagenti non è un parametro chiave per il sistema, piuttosto è fondamentale che la parte terminale del letto catalitico si trovi in condizioni anaerobiche. Abbiamo identificato la fase V₂O₃ come la specie attiva nella reazione di water gas shift.

Alla luce dei risultati ottenuti possiamo definire meglio il target della ricerca: un sistema altamente selettivo nella formazione di CO per combustione di alcani leggeri, ma che conservi la capacità "self-adapting" di formare specie di vanadio ridotto per realizzare, nella seconda parte dello stesso reattore, la reazione di water gas shift per sintetizzare idrogeno.

Un secondo risultato, non meno importante, di questo lavoro è stato comprendere come la reazione di WGS possa intervenire nelle reazioni di ossidazione selettiva che utilizzano come catalizzatore ossidi di vanadio.

Questo aspetto innovativo che abbiamo analizzato riguarda molti processi di ossidazione selettiva, non solo del propano ma di tutti gli alcani leggeri, sia industriali che in sviluppo, che utilizzano come componente principale dei loro catalizzatori il vanadio. Abbiamo studiato l'interazione tra lo stato di riduzione dell'ossido di vanadio e la reazione di water gas shift, concludendo che tale reazione può avvenire in quei sistemi dove si osservano fasi ridotte del vanadio, in particolare V₂O₃, con temperature di processo superiori a 350°C.

CAPITOLO 6: RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] High Level Group; Hydrogen Energy and Fuel Cells, Rapporto alla commissione Europea (2005)
- [2] Paolo Fornaciari, Associazione Italiana Nucleare ; Conferenza Nazionale sulla politica Energetica in Italia, Bologna 18-19 Aprile 2005 (2005)
- [3] G. Simbolotti (IEA); Is hydrogen a energy product? (2004)
- [4] F.Trifirò; La chimica e l'industria 5 (2004) 22-23
- [5] www.wikipedia.org
- [6] R.Hammerschlag, P.Mazza; Energy Policy 33 (2005) 2039-2043
- [7] C. Song; Catalysis Today 77 (2002) 17-49
- [8] J.A. Moulin, M. Makkee, A. Van Diepen; Chemical Process Technology, Wiley (2001) 49-59
- [9] Cavani; Appunti petrolchimica ()
- [10] J.N.Armor; Applied Catalysis A:general 176 (1999) 159-176
- [11] M.A.Pena et al.; Applied Catalysis A:general 144 (1996) 7-57
- [12] M.V.Twigg; Catalysis Handbook 2nd edition, Manson publishing (1996) 225-339
- [13] M.A.Pena et al.; Applied Catalysis A:general 144 (1996) 7-57
- [14] L.Pino, A.Vita, M.Cordaro, V.Recupero, M.H.Hedge; Applied Catalysis A:General 243 (2003) 135-146
- [15] E.Ruckenstein, H.Y.Wang; Journal of catalysis 187 (1999) 253
- [16] K.Otsuka, Y.Wang, M.Nakamura; Catalysis Today 183 (1999) 317
- [17] P.Panttu, G.R.Gavalas; Applied Catalysis A:General 223 (2002) 253-260
- [18] K.Otsuka, Y.Wang, E.Sunada, I.Yamanaka; Journal of

- catalysis 175 (1998) 152-160
- [19] J.R.Rostrup-Nielesen, T.Rostrup-Nielesen; *Cat. Tech.* Vol. 4, n. 4 (2002) 150-159
- [20] O.Olsvik, R.Hansen, A.Grislingangs, E.Rytter; WO00/18680 (2005) Den Norske Stats Oljeselskap
- [21] Y.Tanaka, T.Utaka, R.Kikuchi, K.Sasaki, K.Eguchi; *Appl.Cat. A:General* 242 (2003) 287-295
- [22] G.Jacobs, A.Crawford,L.Williams, P.M.Patterson, B.H.Davis; *Applied Catalysis A:General* 267 (2004) 27-33
- [23] Hydrogen purification by PSA www.natcogroup.com
- [24] www.fuelcellstore.com/information/hydrogen_storage.html
- [25] Q.Ming, T.Healey, L.Allen, P.Irving; *Catal. Today* 77 (2002) 51- 64
- [26] W.Cheng; *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 685-691
- [27] M.Molinari, S.Serenellini; *TPoint* 2 (2003) 22-25
- [28] D.Sanfilippo, I.Miracca, U.Cornaro, F.Mizia, A.Malandrino, V.Piccoli,R.Rosa; *Studies in Surface Science and Catalysis* 147 (2004) 91-96
- [29] R.K.Grasselli; , (?) 2305
- [30] M.E.Brown; *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer academic publishers (2001)
- [31] Harris; *Quantitative chemical analysis*, Freeman (2003)
- [32] R.J. Farrauto; *Science and technology in catalysis* 145 (2002) 21-29
- [33] O.Levenspiel; *Ingegneria delle reazioni chimiche* , Casa editrice ambrosiana (1978)
- [34] F.Cavani; *Lo sviluppo e la gestione dei processi chimici industriali*, (2004)
- [35] F.Cavani; *Lo sviluppo e la gestione dei processi chimici industriali*, CLUEB (2004)
- [36] T.Bunlesin, R.J.Gorte, G.W.Graham; *Applied Catalysis*

- B:Environmental 15 (1998) 107-114
- [37] A.Luengnaruemitchai, S.Osuwan, E.Gulari; Catalysis Communications 4 (2003) 215-221
- [38] D.L:Trimm, A.A.Adesina, Praherso, N.W.Cant; Catalysis Today 93-95 (2004) 17-22
- [39] J.Matta, D.Courcot, E.Abi-Aad, A.Aboukais; Chem. Mater. 14 (2002) 4118-4125
- [40] R.Cousin, D,Coucot, E.Abi-Aad, S.Capelle, C.P.Amoureux, M.Dourdin, M.Guelto; Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engine 158 (1999) 43-49
- [41] H.Wang, Y.Meng, H.Yan; Inorganics Chemistry Communications 7 (2004) 553-555
- [42] U.Opara Krasovec, B.Orel, A.Surca, N.Bukovec, R.Reisfeld; Solid State Ionics 118 (1999) 195-214
- [43] M.V.Martinez-Huerta, J.M.Coronado, M.Fernandez-Garcia, A.Iglesias-Juez, G.D; Journal of catalysis 225 (2004) 240-248