

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN

CHIMICA

Ciclo XXVI

Settore Concorsuale di afferenza: 03/C2

Settore Scientifico disciplinare: CHIM/04

**DEIDROGENAZIONE CATALITICA DI IDROCARBURI
PER LA PRODUZIONE DI H₂ “ON - BOARD”**

Presentata da: Diletta Di Domenico

Coordinatore Dottorato

Chiar.mo Prof. Aldo Roda

Relatore

Dr. Stefania Albonetti

Correlatori

Dr. Carlo Lucarelli

Chiar.mo Prof. Angelo Vaccari

Esame finale anno 2014

DOTTORATO DI RICERCA IN CHIMICA

XXVI Ciclo - 2011-2013

Diletta Di Domenico

Tutor Prof. Stefania Albonetti

Curriculum CHIMICA INDUSTRIALE

Deidrogenazione catalitica di idrocarburi per la produzione di H₂ "on-board"

La Dott.ssa Diletta Di Domenico, laureata in Chimica Industriale presso la Facoltà di Chimica Industriale dell'ALMA MATER STUDIORUM - Università di Bologna, con tesi dal titolo "Studio del processo di steam reforming sotto pressione del bioetanolo con catalizzatori a base di rodio", ha svolto la propria attività di tesi di Dottorato presso il Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari". L'attività svolta da Diletta Di Domenico si colloca nell'ambito del progetto europeo "GREEN AIR" (7FP – Transport), che studia la produzione di idrogeno "on – board" per deidrogenazione catalitica di cherosene avio, da alimentare ad un sistema di fuel cells per la produzione dell'energia elettrica a bordo degli aerei. Lo studio si è concentrato sui meccanismi di reazione e disattivazione coinvolti nella reazione di deidrogenazione. In particolare, una prima parte del lavoro è stata dedicata allo studio della disattivazione da coke dei catalizzatori tradizionali a base di Pt-Sn ed una seconda parte alla messa a punto di sistemi catalitici alternativi in grado di sopperire al problema dell'avvelenamento da zolfo, presente nei carburanti commerciali. In questo secondo caso i catalizzatori studiati sono stati sistemi bimetallici a base di Pd e Pt e sistemi a base di CoP e Ni₂P, originariamente progettati per la reazione di idrodesolforazione. Il lavoro svolto ha previsto la sintesi dei sistemi catalitici, la loro caratterizzazione chimico-fisica e il loro studio nella reazione di deidrogenazione per la produzione di H₂. Durante il triennio di dottorato la Dott.ssa Di Domenico ha acquisito competenze nella gestione di impianti da laboratorio per reazioni catalitiche in fase gas e nell'utilizzo di alcune tecniche di caratterizzazione dei materiali quali: analisi gascromatografica, analisi in diffrazione dei raggi X (XRD), Analisi termogravimetriche (TGA, DTA), riduzione/ossidazione in programmata di temperatura (TPR/O), porosimetria e spettroscopia Raman.

Al momento la candidata ha pubblicato un lavoro su rivista internazionale con referee ed ha presentato numerose comunicazioni e posters a Congressi, complessivamente 5. Altri manoscritti sono in fase di avanzata preparazione e saranno presto inviati a riviste internazionali. La dottoranda ha inoltre regolarmente illustrato il suo lavoro mediante presentazioni orali in riunioni periodiche con gli altri partner del progetto durante tutto il triennio. Nel corso del dottorato la Dott.ssa Di Domenico ha inoltre collaborato efficacemente all'organizzazione di meeting e scuole con la partecipazione delle aziende ed enti coinvolti nel progetto Europeo Green Air, dimostrando ottime capacità organizzative e gestionali per questi eventi. La complessità del lavoro scientifico e organizzativo svolto, nell'ambito di un progetto Europeo del 7° Programma Quadro, attestano l'impegno e le capacità della Dott.ssa Diletta Di Domenico; pertanto, sulla base delle valutazioni espresse nonché dei risultati conseguiti, si formula una valutazione pienamente positiva dell'attività e delle doti organizzative della candidata.

Abstract

Lo studio della deidrogenazione catalitica di idrocarburi affronta uno dei problemi principali per l'applicazione delle fuel cells in aeromobili. La conversione di miscele di idrocarburi in H_2 può essere eseguita in loco, evitando le difficoltà di stoccaggio dell'idrogeno: l' H_2 prodotto è privo di CO e CO_2 e può essere alimentato direttamente alle celle a combustibile per dare energia ai sistemi ausiliari, mentre i prodotti deidrogenati, mantenendo le loro originali caratteristiche possono essere riutilizzati come carburante. In questo un lavoro è stato effettuato uno studio approfondito sulla deidrogenazione parziale (PDH) di diverse miscele di idrocarburi e carburante avio JetA1 desolfurato utilizzando Pt-Sn/ Al_2O_3 , con l'obiettivo di mettere in luce i principali parametri (condizioni di reazione e composizione di catalizzatore) coinvolti nel processo di deidrogenazione. Inoltre, la PDH di miscele idrocarburiche e di Jet-A1 ha evidenziato che il problema principale in questa reazione è la disattivazione del catalizzatore, a causa della formazione di residui carboniosi e dell'avvelenamento da zolfo.

Il meccanismo di disattivazione da residui carboniosi è stato studiato a fondo, essendo uno dei principali fattori che influenzano la vita del catalizzatore e di conseguenza l'applicabilità processo. Alimentando molecole modello separatamente, è stato possibile discriminare le classi di composti che sono coinvolti principalmente nella produzione di H_2 o nell'avvelenamento del catalizzatore. Una riduzione parziale della velocità di disattivazione è stata ottenuta modulando l'acidità del catalizzatore al fine di ottimizzare le condizioni di reazione. I catalizzatori Pt-Sn modificati hanno mostrato ottimi risultati in termini di attività, ma soffrono di una disattivazione rapida in presenza di zolfo. Così, la sfida finale di questa ricerca era sviluppare un sistema catalitico in grado di lavorare in condizioni reali con carburante ad alto tenore di zolfo, in questo campo sono stati studiati due nuove classi di materiali: Ni e Co fosfuri supportati su SiO_2 e catalizzatori Pd-Pt/ Al_2O_3 .

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Celle a combustibile	2
1.2	Principali processi industriali per la produzione di idrogeno	3
1.3	Stoccaggio dell'idrogeno	5
1.4	Deidrogenazione	6
1.5	Deidrogenazione catalitica	7
1.5.1	Catalizzatori a base di cromo.....	8
1.5.2	Catalizzatori a base di Pt/Sn	8
1.6	Deidrogenazione di idrocarburi ciclici per la produzione di idrogeno	11
1.7	Deidrogenazione di miscele complesse e cherosene avio per la produzione di H ₂	13
1.8	Bibliografia.....	14
2	Parte sperimentale	19
2.1	Impianto e miscele reagenti.....	19
2.2	Miscela reagenti	21
2.3	Preparazione dei catalizzatori	22
2.4	Attività catalitica.....	24
2.5	Elaborazione dei risultati sperimentali.....	25
2.6	Tecniche di caratterizzazione	26
2.6.1	Analisi elementare.....	27
2.6.2	Analisi TPD/R/O	27
2.6.3	Chemisorbimento del CO	27
2.6.4	Area superficiale e porosità.....	28
2.6.5	Diffrazione ai raggi X.....	28
2.6.6	Microscopia elettronica a scansione	28
2.6.7	Microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione	28
2.6.8	Spettrometria di massa	29
2.6.9	Spettroscopia Raman.....	29

2.6.10	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X	29
2.7	Bibliografia	30
3	Risultati e discussione	31
3.1	Studio dei parametri operativi	32
3.1.1	Temperatura	32
3.1.2	Ricircolo di H ₂	33
3.1.3	Pressione	34
3.2	Studio della composizione della fase attiva del catalizzatore	36
3.3	Studio della disattivazione da residui carboniosi	37
3.3.1	Caratterizzazione dei catalizzatori freschi	37
3.3.2	Attività catalitica	42
3.3.3	Rigenerazione	59
3.3.4	Diminuzione della velocità di disattivazione	68
3.4	Studio della disattivazione per avvelenamento da zolfo	75
3.4.1	Catalizzatori Pd/Pt su allumina	81
3.4.2	Fosfuri di Ni e Co	110
3.5	Bibliografia	122
4	Conclusioni	127

1 Introduzione

Negli ultimi decenni il consumo energetico e l'impatto ambientale da esso causato sono diventati un problema di primaria importanza, è perciò necessario, attuare diverse politiche di sviluppo sostenibile mettendo in risalto le materie prime rinnovabili (1).

Attualmente l'utilizzo di fonti fossili, oltre al progressivo esaurimento delle stesse e alla instabilità politica delle regioni aventi grandi riserve di petrolio, comporta l'emissione di rilevanti quantità di anidride carbonica; pertanto considerazioni economiche e ambientali stanno spingendo sempre più la ricerca verso l'utilizzo di fonti rinnovabili, che possono garantire una disponibilità diffusa e costante nel tempo. Delle tecnologie attualmente in fase di studio vengono prese in considerazione la rinnovabilità, l'efficienza ed i problemi ambientali relativi al loro utilizzo. Poiché le celle a combustibile presentano il vantaggio di assenza di emissioni inquinanti ed alta efficienza, l'interesse nei loro confronti e nell'utilizzo di H₂ è fortemente aumentato negli ultimi anni.

L'idrogeno in natura si trova combinato insieme ad altri elementi, pertanto è un vettore energetico e non una fonte primaria come il gas naturale o il petrolio, e per questo deve essere prodotto a partire da altre fonti (2). Attualmente, il processo principale per la produzione dell'idrogeno è lo steam reforming del gas naturale, in quanto si tratta dell'unico processo che permetta di avere un netto recupero di energia, ma dato l'impovertimento delle riserve di combustibili fossili, stanno acquisendo sempre più importanza altri metodi di produzione che utilizzano fonti rinnovabili, come elettrolisi dell'acqua (3,4,5,6), processi che sfruttano l'energia solare (7), le biomasse (8,9,10) ed i rifiuti (11), che però non permettono attualmente di ottenere un guadagno energetico. Inoltre la maggior parte dell'idrogeno prodotto viene già utilizzato nell'industria chimica per la produzione di ammoniaca (49%), nei processi di raffinazione quali idrodesolforazione ed idrodeazotazione (37%), produzione di metanolo (8%), per la produzione di idrocarburi da syngas e come agente riducente nei processi di saldatura in ambito metallurgico.

I principali utilizzi previsti per il futuro riguardano il suo impiego quale combustibile per la generazione di energia elettrica e per il trasporto. Impianti per la produzione centralizzata di energia elettrica e motori a combustione interna dotati di celle a combustibile alimentate a idrogeno sono già fattibili sulla base delle tecnologie esistenti, anche se devono essere migliorati i rendimenti ed abbassati i costi (12, 13, 14).

Un ulteriore problema associato all'utilizzo dell'idrogeno come combustibile è lo stoccaggio (15); il suo immagazzinamento sia a livello stazionario sia per dispositivi in movimento presuppone una tecnologia avanzata e costi notevoli.

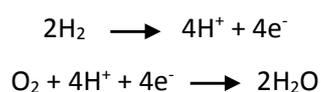
Scopo di questo lavoro è la produzione di idrogeno “on – board” per deidrogenazione catalitica di cherosene avio, da alimentare ad un sistema di celle a combustibile per la produzione di energia elettrica necessaria al funzionamento della strumentazione e dei sistemi di comando degli aeroplani. La ricerca è collocata nell’ambito del progetto europeo “GREEN AIR” (7FP – Transport). Il processo utilizzerebbe il cherosene avio che dopo essere stato deidrogenato verrebbe re-immesso nei serbatoi per essere bruciato nelle turbine in accordo con il normale funzionamento degli aerei a reazione. L’idrogeno prodotto, estratto mediante un apposito sistema di separazione, sarebbe utilizzato per alimentare le fuel cells, generando l’energia elettrica necessaria al funzionamento di tutte le apparecchiature. Affinchè questa tecnologia sia vantaggiosa è necessario che l’energia elettrica prodotta dalle fuel cells sia maggiore rispetto a quella spesa per estrarre l’idrogeno dal cherosene. La soglia di produttività minima in idrogeno richiesta è di 1000 NL/(h·Kg_{cat}), e rappresenta il target di produttività per tutte le prove catalitiche.

1.1 Celle a combustibile

Le celle a combustibile sono dispositivi in grado di fornire energia attraverso una reazione elettrochimica in cui ossigeno ed un combustibile ricco in idrogeno si combinano formando acqua. Hanno una gamma di applicazioni molto ampia: possono essere utilizzate in applicazioni portatili, fisse e per trasporto. Il vantaggio di questa tecnologia è l’assenza di emissioni inquinanti; permette inoltre di ottenere una elevata efficienza in quanto si hanno rendimenti di conversione maggiori rispetto ai processi che prevedono l’intervento di un ciclo termico intermedio tipico delle macchine termiche tradizionali (16, 17, 18).

Tutte le celle a combustibile sono costituite da una struttura di base che utilizza due elettrodi separati da un elettrolita solido o liquido, con lo scopo di trasportare le specie cariche da un elettrodo all’altro. Generalmente vengono classificate in funzione del tipo di elettrolita utilizzato, ad eccezione di quelle che prevedono l’utilizzo di metanolo come combustibile.

Ogni tipo richiede particolari materiali ed alimentazione, ed è ottimale per una specifica applicazione. La struttura delle celle mostrata in Figura 1.1, tipica di una cella a combustibile a membrana a scambio protonico (PEMFC), è rappresentativa delle diverse tipologie di fuel cell. Le reazioni che avvengono agli elettrodi sono le seguenti:



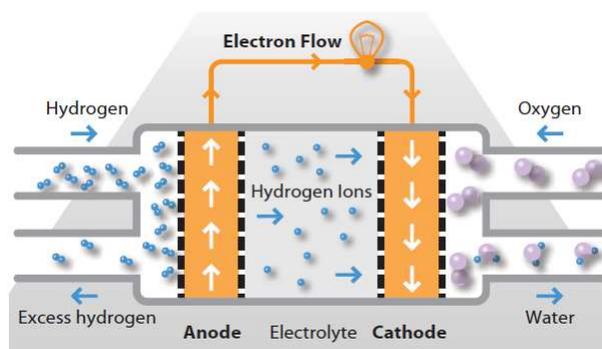


Figura 1.1 Cella a combustibile (19).

Le principali classi di fuel cell vengono di seguito riportate:

- A membrana a scambio protonico (PEMFC-HT PEMFC) (19, 20, 21)
- A metanolo (DMFC, direct methanol fuel cell) (22, 23)
- A carbonati fusi (MCFC) (24, 25)
- Ad acido fosforico (PAFC, phosphoric acid fuel cell) (26, 27, 28)
- A ossidi solidi (SOFC, solid oxide fuel cell) (29, 30)
- Alcaline (AFC, alkaline fuel cell) (31, 32)

In funzione delle differenti caratteristiche delle celle a combustibile, alcune tipologie vengono utilizzate per sistemi stazionari si predilige l'uso delle PAFCs, delle MCFCs e delle SOFCs; in questi impianti infatti non si hanno né restrizioni in termini di spazio e peso, né problemi nel controllo della temperatura, per questo l'esigenza principale rimane l'elevata durata.

Al contrario, nei sistemi in movimento si preferiscono sistemi basati sulle PEMFCs in quanto, operando a temperature più basse, riescono a produrre energia elettrica più velocemente, requisito fondamentale nella propulsione a bordo di un mezzo di trasporto.

1.2 Principali processi industriali per la produzione di idrogeno

I principali processi industriali per la produzione di idrogeno possono essere suddivisi a seconda della materia prima di partenza, quali gas naturale, petrolio e carbone.

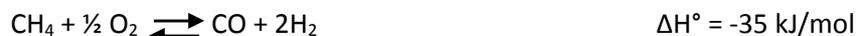
Lo steam reforming del gas naturale è il processo industriale più utilizzato per la produzione di gas di sintesi; il motivo risiede nel fatto che questa tecnologia consente di ottenere miscele con un più alto contenuto di idrogeno con un rapporto molare H₂/CO equivalente a 3 (33, 34, 35).



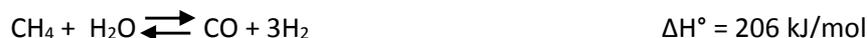
Associata a processi come lo steam reforming si ha la reazione di water gas shift, in cui il vapore acqueo permette la conversione di CO in CO₂ ed aumenta così il tenore di H₂ (36, 37, 38).



Nel caso dell'ossidazione parziale, che può essere sia catalizzata che non, il metano o le frazioni petrolifere leggere vengono fatte reagire con un difetto di ossigeno generando calore. Il processo porta ad un gas con rapporto H₂/CO compreso tra 1,7-1,8 (39, 40, 41).



Nel reforming auto termico il vapore viene aggiunto ad una miscela di metano ed ossigeno, nel complesso è un processo che risulta termicamente neutro in quanto la contemporanea presenza di ossigeno e vapore innescano fenomeni reattivi che energeticamente si compensano (42, 43, 44).



Per gli ultimi due processi citati, per ogni due moli prodotte di idrogeno se ne genera una di CO. Proprio in virtù delle diverse composizioni, il syngas, ottenuto con l'ossidazione parziale e il reforming auto termico, è più indicato per scopi sintetici, in particolare per la reazione di Fischer-Tropsch.

La gassificazione del carbone genera gas di sintesi in maniera analoga al reforming auto termico: il carbone viene trattato con vapor d'acqua e ossigeno. Il calore necessario affinché avvenga la reazione viene fornito dalla contestuale reazione esotermica di combustione ottenuta miscelando al vapore acqueo una frazione di O₂ (36, 45, 46).



Il dry reforming fa reagire anidride carbonica e metano per ottenere CO e H₂. La presenza di CO₂ nei reagenti è molto interessante perché potrebbe essere una via per diminuirne l'immissione in atmosfera (40, 41, 47).



Parallelamente alle tecnologie tradizionalmente utilizzate si stanno sviluppando processi basati sull'utilizzo di risorse rinnovabili che permettono in alcuni casi di valorizzare scarti industriali e agricoli.

I principali attualmente in fase di studio si basano su fermentazione catalizzata da batteri (48, 49, 50), produzione foto sintetica da alghe (51), pirolisi di biomasse (52, 53), bioprodotzione da rifiuti organici (11), elettrolisi dell'acqua (3, 4, 5, 6). Quest'ultimo è l'unico ad avere una effettiva rilevanza pratica: la produzione di idrogeno avviene per decomposizione dell'acqua tramite il

passaggio di corrente elettrica. La quantità di energia necessaria per la produzione di idrogeno risulta però essere maggiore rispetto a quella ottenibile dal gas stesso. Inoltre, data la necessità di energia elettrica, la sua applicazione su larga scala risulta economicamente vantaggiosa nei paesi in cui questa è ottenibile a bassi costi. In definitiva, ciò che impedisce l'attuazione di un'economia basata sull'idrogeno è la minore competitività dei processi alternativi le cui potenzialità dovranno essere valutate a pieno dalla ricerca scientifica per poter permettere una loro eventuale applicazione a livello industriale.

1.3 Stoccaggio dell'idrogeno

A causa del basso rapporto tra energia ottenuta dalla reazione e volume di combustibile, l'utilizzo di idrogeno per l'alimentazione delle celle a combustibile genera problematiche relative allo stoccaggio sia nel caso di dispositivi fissi che in movimento (54, 55). Inoltre il costo delle tecnologie necessarie allo stoccaggio risultano essere il problema principale.

Per lo stoccaggio di tipo stazionario gli impianti possono essere relativamente ingombranti ed il loro peso non è un fattore importante come, invece, lo è il tempo di vita. Per quanto riguarda sistemi di stoccaggio a bordo di sistemi mobili, il carburante deve essere contenuto in serbatoi che garantiscano sicurezza, praticità, peso e volumi ridotti, e non per ultimo, deve essere in quantità sufficiente a garantire i requisiti di autonomia al veicolo.

Le alternative possibili per un suo immagazzinamento possono sfruttare un metodo fisico o uno chimico.

- a) L'immagazzinamento di tipo fisico consta nell'aumento della densità dell'idrogeno sfruttando pressione e temperatura. Il metodo più economico e facile è rappresentato dalla compressione del gas fino a una pressione che varia tra 350 - 700 atm, in questo caso sono necessari serbatoi in grado di resistere alle elevate sollecitazioni meccaniche (56). Vi è anche la possibilità di immagazzinare il gas allo stato liquido, in questo caso è necessario raggiungere temperature di $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$, vi è un grosso dispendio circa il 40% del contenuto energetico di idrogeno liquido è richiesto per la liquefazione (55). In più, mantenere l'idrogeno allo stato condensato impone sia una perdita energetica per via del circuito di raffreddamento sia una perdita per evaporazione. Sia nel caso in cui l'idrogeno venga immagazzinato come gas compresso o liquefatto, necessita di sistemi di sicurezza che ne rendono difficile l'applicazione nei trasporti. Altre tipologie di stoccaggio fisico sono adsorbimento (57, 58) e crioadsorbimento (59, 60, 61), le quali sfruttano la formazione di legami di tipo fisico tra l'idrogeno molecolare e il supporto adsorbente, come zeoliti,

polimeri microporosi e carboni attivi. Per questi ultimi non è ancora noto se l'interazione sia solo di natura fisica o se vi sia anche la formazione di legami chimici (62). Purtroppo nessun materiale è in grado a temperatura ambiente e pressione atmosferica di adsorbire gran quantità di idrogeno per questo è necessario effettuare un crioadsorbimento a -200°C, per questo motivo anche questa tecnologia è difficilmente applicabile sui mezzi di trasporto.

- b) Nel caso dello stoccaggio chimico, si parte da precursori in grado di rilasciare idrogeno attraverso una reazione chimica. Gli idruri metallici (63) e gli addotti ammino boranici (55) liberano facilmente idrogeno per reazione di idrolisi, ma non hanno la possibilità di essere rigenerati a bordo di un veicolo. Se da un lato l'utilizzo degli addotti ammino boranici permette di stoccare notevoli quantità di idrogeno, questo viene prodotto con una purezza molto bassa a causa della formazione di prodotti di decomposizione, limitandone l'applicabilità per le celle a combustibile. I sistemi amidici (64) necessitano di temperature elevate (400°C) per desorbire l'idrogeno in maniera completa, rendendo meno conveniente il processo. In questo caso si ha la formazione di ammoniaca, che va a diminuire la purezza dell'idrogeno prodotto e l'applicabilità per le celle a combustibile. Anche composti organici ad alto contenuto di idrogeno, quali metilcicloesano e decalina, possono essere utilizzati quali idruri organici per la produzione di H₂.

1.4 Deidrogenazione

Come detto, per stoccare e trasportare idrogeno, prescindendo dalla sua forma gassosa, è possibile sfruttare il processo reversibile di idrogenazione-deidrogenazione di molecole organiche, i cosiddetti idruri organici (65). La deidrogenazione permette di ottenere idrogeno puro senza la presenza di CO e CO₂ che sarebbero dannosi per le celle di combustibile.

La reazione di deidrogenazione è un processo endotermico per cui favorito sia cineticamente che termodinamicamente ad alte temperature. I processi non catalizzati, che sfruttano la sola temperatura, sono difficilmente controllabili in termini di selettività e portano alla formazione di una serie di prodotti indesiderati dati da reazioni di idrogenazione successive. La deidrogenazione catalitica, invece, permette di utilizzare condizioni meno drastiche ed ottenere una maggiore selettività sui prodotti.

I processi di deidrogenazione di composti organici industriali nascono con scopi diversi dalla produzione di H₂, principalmente per la produzione di olefine e per questo vengono classificati in funzione delle molecole di partenza/prodotti ottenuti e si dividono in tre categorie:

- deidrogenazione di paraffine leggere (2-5 atomi di carbonio), per la produzione di olefine (66, 67);
- deidrogenazione ed aromatizzazione di paraffine lineari pesanti, (10-15 atomi di carbonio), per la produzione di alchil-benzeni lineari (68, 69);
- deidrogenazione di etilbenzene per la produzione di stirene (70, 71), monomero di partenza per la produzione dei polistireni.

Da un punto di vista di produzione di molecole deidrogenate a livello industriale si pongono diverse problematiche. La prima è costituita dalla forte endotermicità della reazione, che è dovuta sia dalla reazione principale che dalle reazioni successive.

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

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

1.5 Deidrogenazione catalitica

Per limitare le reazioni indesiderate e ottenere una maggiore selettività è necessario l'utilizzo di un catalizzatore: la tipologia di fase attiva e del supporto è fondamentale nel cercare di ridurre la formazione di residui carboniosi. Caratteristica fondamentale di questi catalizzatori è la possibilità di essere rigenerati per rimuovere eventuali depositi carboniosi; devono quindi presentare una elevata stabilità ai ripetuti cicli di reazione/rigenerazione. I catalizzatori utilizzati nelle reazioni di deidrogenazione sono molteplici e possono essere raggruppati in cinque categorie:

- Metalli del VIII gruppo (principalmente platino) supportati su allumina e addizionati di promotori (principalmente stagno) (72, 73), in particolare utilizzati nei processi di

deidrogenazione di paraffine leggere e a lunga catena, rispettivamente a olefine e ad alchil benzeni lineari.

- Ossidi di cromo, supportati su allumina o zirconia, con aggiunta di promotori (74, 75)
- Ossidi di ferro supportati addizionati di promotori, per la produzione di stirene da etilbenze (70)
- Ossido di gallio, come ossido supportato o incluso in strutture zeolitiche (76, 77)
- Rame, per la deidrogenazioni di alcoli ad aldeidi (78, 79)

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

1.5.1 Catalizzatori a base di cromo

Gli ossidi di cromo vengono impiegati per la deidrogenazione di paraffine leggere. La fase attiva è Cr₂O₃; alla temperatura di 500°C si ha la formazione di CrO₃, che è la forma effettivamente attiva nelle deidrogenazioni. Il Cr⁶⁺, dalle note proprietà cancerogene, si forma durante le fasi di rigenerazione. Se i residui carboniosi causano una disattivazione di tipo reversibile, la formazione di α-Al₂O₃-Cr₂O₃, in soluzione solida, è responsabile di una disattivazione irreversibile. Questo fenomeno si evidenzia ad alte temperature, a causa di forti interazioni cromo-supporto (80). Cesio, potassio e rubidio si utilizzano come promotori: l'effetto è dato da una diminuzione di acidità, in modo analogo ai sistemi Pt/Sn. L'attività di deidrogenazione, indipendentemente dalla presenza di promotori, è direttamente proporzionale al carico superficiale di cromo. In relazione ai problemi di tossicità, l'utilizzo di questi catalizzatori nei processi di deidrogenazione è stato notevolmente diminuito.

1.5.2 Catalizzatori a base di Pt/Sn

Ciò che distingue i catalizzatori Pt/Sn da quelli a base di Cr è la minor tendenza a dare formazione di pesanti, rendendoli quindi di maggiore interesse. Sono stati utilizzati altri metalli appartenenti all'VIII gruppo per formulare catalizzatori applicabili in queste reazioni, ma i due processi industriali principali, come il processo OLEFLEX (81) e il processo STAR (82) utilizzano questi sistemi.

L'attività di questi catalizzatori è di tipo bifunzionale, in quanto la capacità deidrogenante è data dal metallo nobile, mentre il supporto, in funzione delle sue caratteristiche acide, promuove le

reazioni secondarie come l'isomerizzazione e il cracking. Per ridurre l'acidità, questi catalizzatori possono essere drogati con metalli alcalini o con altri promotori in diverse combinazioni.

Lo Sn porta un notevole miglioramento in termini di selettività, attività e stabilità al catalizzatore a base di Pt (83). Il meccanismo attraverso il quale lo stagno influenza l'attività del platino può essere ipotizzato sulla base di diverse teorie.

La teoria più accreditata fa riferimento ad una variazione della distribuzione elettronica: lo stagno dona elettroni alle vacanze della banda 5d degli atomi di platino, indebolendo la forza del legame tra gli idrocarburi chemisorbiti ed il platino stesso (84). Un 15% di stagno rispetto al platino presente è sufficiente per riempire le vacanze presenti. Ciò che si ottiene è una riduzione della capacità deidrogenante del platino ma contemporaneamente una diminuzione di attività relativa alle reazioni consecutive (85); quindi i precursori dei residui carboniosi che vengono a formarsi hanno una minore interazione con i cristalli di platino metallico adsorbendosi meno fortemente, spostandosi quindi preferenzialmente sullo stagno e sul supporto. I siti attivi vengono così lasciati liberi e la disattivazione viene rallentata (86).

Un'altra teoria stabilisce che lo stagno possa aumentare la mobilità dell'idrogeno (87) ed avvelenare i siti acidi dell'allumina del supporto (88).

Oppure lo stagno potrebbe comportarsi come distanziatore con aumento della dispersione del platino (89), e la formazione di strutture dimensionalmente favorevoli: l'effetto che si ha è di tipo geometrico (90, 91).

In letteratura molti lavori (91, 92, 93, 94) si sono focalizzati sullo stato di ossidazione dello stagno e sulla possibilità di formazione di leghe dopo riduzione. Lo stato dello stagno influenza notevolmente la reazione sia in termini di stabilità che di selettività del sistema bimetallico. Se presente come stagno metallico agisce da veleno mentre in forma non metallica come promotore. È noto che nei sistemi Pt/Sn, lo Sn è presente sottoforma di diverse specie (95), come alluminato di stagno, sulla cui superficie è disperso Pt metallico, oppure come una soluzione solida di atomi o cluster, all'interno del reticolo del Pt ed infine come leghe Pt/Sn. Non è ancora chiaro se l'effetto ottenuto con l'additivazione dello Sn sia causato preferenzialmente da una delle forme sopra citate o ad un loro effetto sinergico. In Figura 1.2 viene riportato un modello delle interazioni Pt-Sn (81).

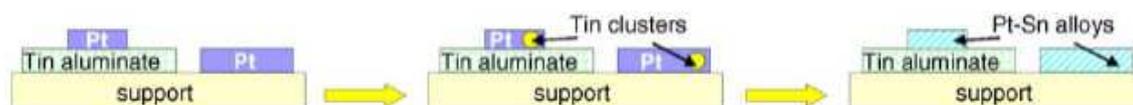


Figura 1.2 Modello delle interazioni Pt-Sn (81)

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

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

Le composizioni, riportate in Tabella 1.1 variano a seconda della concentrazione dei due metalli (95, 96, 97,98).

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

Tabella 1.1 Caratteristiche delle leghe PtxSny

Le proprietà principali del supporto, per i catalizzatori a base di platino, sono i seguenti:

- Acidità superficiale
- Stabilità e dispersione del platino nelle fasi di reazione e rigenerazione
- Interazione chimica con i promotori
- Distribuzione dimensionale dei pori

I supporti utilizzati solitamente sono gli alluminati di zinco o magnesio e le allumine, che permette di ottenere il maggior grado di dispersione del platino, garantendo così un'elevata attività (99). I primi sono neutri o leggermente basici (100), mentre le allumine hanno una certa acidità superficiale (101) che è necessario moderare tramite l'aggiunta di promotori alcalini, per ridurre

le reazioni indesiderate di cracking (sia dei reagenti che dei prodotti), oligomerizzazione e polimerizzazione delle olefine, che portano alla formazione di residui carboniosi (102).

La scelta del supporto risulta determinante in particolare per la fase di rigenerazione, se su supporti di silice si osserva una sinterizzazione, questa è limitata nel caso di supporti in allumina ed assente nel caso di supporti in alluminato di magnesio anche dopo ripetuti cicli di rigenerazione (103).

L'aggiunta di metalli alcalini risulta essere efficace per diminuire l'effetto negativo dei siti acidi diversi studi sono stati condotti al fine di valutare come l'aggiunta di metalli quali Li, Na e K modificasse stabilità, attività e selettività del catalizzatore (104, 105, 106). L'effetto dei promotori alcalini si traduce in: modifica della dispersione del metallo, neutralizzazione dei siti acidi, promozione dello spillover di idrogeno, diminuzione della quantità di coke depositato non solo sul supporto ma anche sui siti attivi.

1.6 Deidrogenazione di idrocarburi ciclici per la produzione di idrogeno

Come detto la reazione di deidrogenazione può essere utilizzata per la produzione di idrogeno in applicazioni on-board per alimentare celle a combustibile.

Gli idrocarburi maggiormente studiati per questa applicazione sono molecole cicliche quali metilcicloesano e decalina, perchè i corrispondenti prodotti deidrogenati rappresentano la quasi totalità dei prodotti di reazione e quindi l'idrogeno che viene prodotto non necessita di purificazione (107). Si tratta di sistemi con un'elevata capacità di stoccare idrogeno (6,2 %w/w per il metilcicloesano e 7,3 %w/w per la decalina), in linea con i requisiti previsti per l'applicazione alle PEMFC (108). Un notevole vantaggio del loro utilizzo sarebbe che la rete attualmente utilizzata per la distribuzione del carburante per motori tradizionali potrebbe essere utilizzata per la distribuzione dell'idruro organico liquido. Le elevate temperature di ebollizione permettono di trascurare le perdite per evaporazione in fase di riempimento dei serbatoi, che sono invece consistenti nei sistemi di immagazzinamento fisico.

A differenza degli altri idrocarburi, con queste molecole le reazioni sono termodinamicamente favorite, in quanto la deidrogenazione porta a molecole aromatiche molto stabili.

Le reazioni che avvengono con metilcicloesano e decalina sono rispettivamente riportate in Figura 1.3 e Figura 1.4.

Si tratta di reazioni di equilibrio che necessitano di elevate temperature intorno ai 300°C per raggiungere la conversione di equilibrio, più basse per la decalina rispetto al metil cicloesano. Inoltre, in funzione dei sistemi catalitici utilizzati, possono essere necessarie temperature superiori ai 400°C.

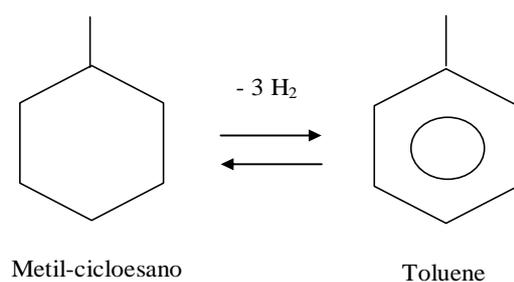


Figura 1.3 Schema della reazione di deidrogenazione del metilcicloesano.

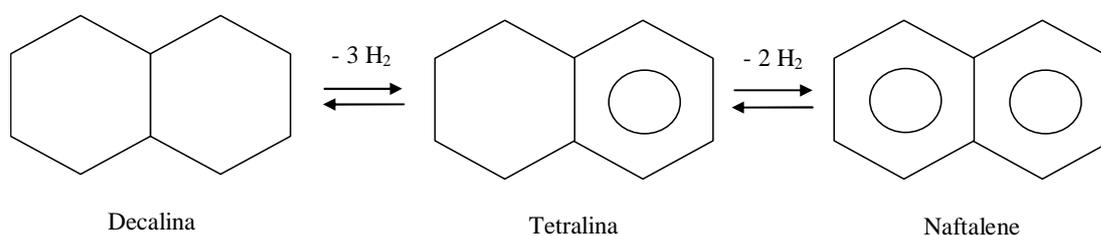


Figura 1.4 Schema della reazione di deidrogenazione della decalina.

Nelle reazioni di deidrogenazione di molecole cicliche i catalizzatori più utilizzati sono a base di Pt o Pt/Sn su allumina, alluminati di magnesio e zinco, carboni attivi o zeoliti. Questi catalizzatori lavorano a temperature superiori ai 400°C, ciò porta alla formazione di residui carboniosi. Le principali tipologie sviluppate negli ultimi anni, che permettono di ottenere elevate selettività e conversioni, sono:

- Pt su carboni attivi (65)
- Pt su carboni attivi, drogato con Mo, W, Re, Rh, Ir, Pd (109,110)
- Pt su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con promotori (111)
- Pt/Sn su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (112)

Catalizzatori a base di Ni, Ru e Pd, sono stati studiati nella reazione di deidrogenazione ma sono ad oggi meno sviluppate dei precedenti.

1.7 Deidrogenazione di miscele complesse e cherosene avio (Jet-A1) per la produzione di H₂

Finora lo studio della deidrogenazione per la produzione di idrogeno si è concentrata particolarmente sull'utilizzo di singoli componenti come alimentazione, ma i risultati ottenuti suggeriscono l'applicabilità anche a miscele più complesse come il cherosene avio.

L'utilizzo di diesel o cherosene avio come fonte per la produzione di H₂ è una via innovativa per produrre direttamente H₂ "on-board", in questo modo si potrebbero alimentare direttamente le fuel cells per la produzione di energia elettrica, per esempio nei sistemi ausiliari degli aeromobili (107).

In letteratura (112, 113, 114, 115), la deidrogenazione parziale catalitica di miscele idrocarburiche o Jet-A1 è stata studiata con l'uso di catalizzatori a base di Pt-Sn/ γ -Al₂O₃, mostrando che il problema principale in questa reazione è la disattivazione del catalizzatore, dovuta sia all'avvelenamento da zolfo che alla formazione di residui carboniosi.

Nella reazione di deidrogenazione, quando si alimenta cherosene, a differenza delle molecole singole, la produzione di idrogeno è decisamente inferiore, poiché soltanto una percentuale della miscela è costituita da idrocarburi ciclici (Tabella 1.2).

<i>Classe di composti</i>	<i>Composizione (%)</i>
<i>Paraffine</i>	60
<i>Nafteni</i>	20
<i>Aromatici</i>	18
<i>Olefine</i>	2

Tabella 1.2 Composizione percentuale del cherosene avio (Jet A-1)

La complessità della miscela ed in particolare la presenza di paraffine lineari e di aromatici favorisce la produzione di residui carboniosi portando alla disattivazione del catalizzatore ed un ulteriore veleno è lo zolfo e nel cherosene avio ve ne è una quantità pari allo 0.3% w/w, quantità che varia a seconda della provenienza del greggio di estrazione.

1.8 Bibliografia

- (1) M. Balat, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 4013-4029.
- (2) H. Larsen, R. Feidenhans, L. S. Petersen, Hydrogen and its competitors, Risø Energy Report 3 (2004)
- (3) H S. D. Li, C. C. Wang, C. Y. Chen, *J. Memb. Sci. A* **330** (2009) 334–3400.
- (4) T. Marschall, R. G. Haverkamp, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 4649–4645.
- (5) K. Zeng, D. Zhang, *Progr. Ener. Comb. Sci.* **36** (2010) 307–326.
- (6) P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, C. Etievant, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 4134–4142.
- (7) R. Boudries, R. Dizene, *Ren. Ener.* **36** (2011) 2872–2877.
- (8) W. Yan, C. L. Zheng, Y. L. Liu, L. J. Guo, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 7405–7409.
- (9) A. Tanksale, Y. Wong, J. N. Beltramini, G. Q. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 717-724.
- (10) G. Yang, H. Yu, F. Peng, H. Wang, J. Yang, D. Xie, *Renew. Ener.* **36** (2011) 2120–2127.
- (11) B. La Licata, F. Sagnelli, A. Boulanger, A. Lanzini, P. Leone, P. Zitella, M. Santarelli, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 8765–8773.
- (12) C. Mansilla*, S. Avril, J. Imbach, A. Le Duigou, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 9451-9458.
- (13) S.Y. Park, J.W. Kim, D.H. Lee, *Ener. Pol.* **39** (2011) 3307-3315.
- (14) C.A. Cottrell, S.E. Grasmann, M. Thomas, K. B. Martin, J. W. Scheffield, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 7969-7975.
- (15) U. Eberle, M. Federhoff, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 6608 – 6630
- (16) J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Wiley, New York, 2000.
- (17) A.Qi, B. Peppley, K. Karan, *Fuel Proc. Tech.* **88** (2007) 3 –22.
- (18) J. M. Andújar, F. Segura, *Renew. Sust. Ener. Rev.* **13** (2009) 2309–2322.
- (19) http://www.fuelcelltoday.com/media/1351623/the_industry_review_2011.pdf.
- (20) K. Jiao, X. Li, *Progr. Ener. Comb. Sci.* **37** (2011) 221–291.
- (21) S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 9349–9384.
- (22) T. S. Zhao, C. Xu, R. Chen, W. W. Yang, *Prog. Ener. Comb. Sci.* **35** (2009) 275– 292.
- (23) N. Wongyao, A. Therdthianwong, S. Therdthianwong, *Fuel* **89** (2010) 971–977.
- (24) W. He, *Fuel Proc. Tech.* **53** (1997) 99–113.
- (25) W. He, K. Hemmes, *Fuel Proc. Tech.* **67** (2000) 61–78.
- (26) H. Y. Kwak, H. S. Lee, J. Y. Jung, J. S. Jean, D. R. Park, *Fuel* **83** (2004) 2087–2094.

- (27) R. Lan, X. Xu, S. Tao, J. T. S. Irvine, *J. Pow. Sources* **195** (2010) 6983–6987.
- (28) R. H. Song, C. S. Kim, D. R. Shin, *J. Pow. Sources* **86** (2000) 289–293.
- (29) M. Sahibzada, B. C. H. Steele, D. Barth, R. A. Rudkin, I. S. Metcalf, *Fuel* **78** (1999) 639–643.
- (30) S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, X. Y. Zhou, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 761–786.
- (31) M. Sahibzada, B. C. H. Steele, D. Barth, R. A. Rudkin, I. S. Metcalf, *Fuel* **78** (1999) 639–643.
- (32) S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, X. Y. Zhou, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 761–786.
- (33) Y. Bang, J. Lee, S. J. Han, J. G. Seo, M. H. Youn, J. H. Song, I. K. Song *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 11208-11217.
- (34) E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.* **65** (2010) 1539–1550.
- (35) K. Hou, R. Hughes, *Chem. Eng. J.* **82** (2011) 311–328.
- (36) M. Di Luozzo, *Enciclopedia degli idrocarburi - Industria della raffinazione: aspetti generali*, Ed. Mondadori, Milano (2007).
- (37) J. Pasel, R. C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters, D. Stolten, *J. Pow. Sources* **152** (2005) 189–195.
- (38) A. Wright, V. White, J. Hufton, E. van Selow, P. Hinderink, *Ener. Procedia* **1** (2009) 707–714.
- (39) D. K. Liguras, K. Goundani, X. E. Verykios, *J. Pow. Sources* **130** (2004), 30–37.
- (40) Z. Al-Hamamre, S. Voß, D. Trimis, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 827–832.
- (41) P. Corbo, F. Migliardini, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 55–66.
- (42) J. Gao, J. Guo, D. Liang, Z. Hou, J. Fei, X. Zheng, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 5493–5500.
- (43) Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, Z. Mi, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 2507-2514.
- (44) M. Z. Nezhad, S. Rowshanzamir, M. H. Eikani, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 1292–1300.
- (45) T. J. Frankcombe, S. C. Smith, *Carbon*, **42** (2004) 2921–2928.
- (46) V. R. Choudhary, S. Banerjee, A. M. Rajput, *J. Catal.* **198** (2001) 136–141.
- (47) D. K. Liguras, K. Goundani, X. E. Verykios, *J. Pow. Sources* **130** (2004) 30–37.
- (48) F. Fang, R. J. Zeng, G. P. Sheng, H. Q. Yu, *Water Res.* **44** (2010) 3234-3242.
- (49) W. Baebprasert, P. Lindblad, A. Incharoensakdi, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 6611–6616.
- (50) C. Y. Chen, K. L. Yeh, Y. C. Lo, H. M. Wang, L. S. Chang, *Int. J. Hydrogen Energy* **30** (2010) 1–9.
- (51) K. Skjanes, G. Knutsen, T. Källqvist, P. Lindblad, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 511-521.
- (52) C. Li, K. Suzuki, *Bioresource Tech.* **101** (2010) 586–590.
- (53) A. Tanksale, Y. Wong, J. N. Beltramini, G. Q. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 717-724.
- (54) C. L. Aardahl, S. D. Rassat, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 6676–6683.
- (55) U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 6608–6630.

- (56) J. Zheng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, J. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 1048–1057.
- (57) L. Zubizarreta, A. Arenillas, J. J. Pis, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 4575–4581.
- (58) G. E. Ioannatos, X. E. Verykios, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 622–628.
- (59) R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, S. K. Peng, S. Lasher, K. McKenney, J. Sinha, M. Gardiner, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 4171–4184.
- (60) R. K. Ahluwalia, S. K. Peng, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 5476–5487.
- (61) R. Paggiaro, F. Michl, P. Benard, W. Polifke, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 648–659.
- (62) E. G. Ioannatos, X. E. Verykios, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 622–628.
- (63) B. Sakintuna, F. L. Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 1121–1140.
- (64) X. Q. Gu, W. Chen, D. M. Morales, C. M. Jensen, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **189** (2002) 119–124.
- (65) D. Sebastian, E. G. Bordejé, L. Calvillo, M. J. Lazaro, R. Moliner *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 1329–1334.
- (66) M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó, *Appl. Catal. A Gen.* **221** (2001) 397–419.
- (67) G. R. Kotelnikov, S. M. Komarov, V. P. Besalov, D. Sanfilippo, I. Miracca, *Studies in Surface Science and Catalysis* **147** (2004) 67–72.
- (68) P. Meridaudeau, Y. B. Taarit, A. Thangaraj, J. L. G. Alimeda, C. Naccache, *Catal. Today* **38** (1997) 243–247.
- (69) G. Zahedi, H. Yaqubi, M. Ba – Shammakh, *Appl. Catal. A Gen.* **358** (2009) 1–6.
- (70) N. Mimura, M. Saito, *Catal. Today* **55** (2000) 173–178.
- (71) A. Moronta, M. E. Troconis, E. Gonzalez, C. Moran, J. Sanchez, A. Gonzalez, J. Quiñonez, *Appl. Catal. A Gen.* **310** (2006) 199–204.
- (72) J. Salmones, J. A. Wang, J. A. Galicia, G. A. Rios, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **184** (2002) 203–213.
- (73) Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima, *Int. J. Hydrogen Energy* **31** (2006) 1348–1356.
- (74) D. Shee, A. Sayari, *Appl. Catal. A Gen.* **389** (2010) 155–164.
- (75) B. Y. Jibril, N. O. Elbashir, S. M. Al – Zahrani, A. E. Abasaheed, *Chem. Eng. Proc.* **44** (2005) 835–840.
- (76) N. S. Nesterenko, O. A. Ponomoreva, V. V. Yuschenko, I. I. Ivanova, F. Testa, F. Di Renzo and F. Fajula, *Appl. Catal. A Gen.* **254** (2003) 261–278.
- (77) L. Rodriguez, D. Romero, D. Rodriguez, J. Sanchez, F. Dominguez, G. Arteaga, *Appl. Catal. A Gen.* **373** (2010) 66–70.
- (78) S. Sato, R. Takahashi, H. Fukuda, K. Inui, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **272** (2007) 164–168.
- (79) C.-Yeh Shiau, S. Chen, J.C. Tsai, S.I. Lin, *Appl. Catal. A Gen.* **198** (2000) 95–102.

- (80) S. M. K. Airaksinen, J. M. Kanervo, A. O. I. Krause, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **136** (2001) 153–158.
- (81) D. Sanfilippo, I. Miracca, *Catal. Today* **111** (2006) 133–139.
- (82) www.uhde.eu/cgi-bin/byteserver.pl/.../uhde_brochures_pdf_en_12.00.pdf.
- (83) R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **55** (2000) 213–223.
- (84) F.B. Passos, D.A.G. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.* **178** (1998) 478–488.
- (85) R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal.* **71** (1981) 360–372.
- (86) H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Appl. Catal.* **30** (1987) 69–80.
- (87) A. Sachdev, J. Schwank, in: Proceedings 9th International Congress on Catalysis: Catalysis, Theory to Practice, Chemical Institute of Canada, Ottawa, Ont., 1988, pp. 1275–1282.
- (88) J.L. Margitfalvi, M. Hegedus, E. Talas, *J. Mol. Catal.* **51** (1989) 279–284.
- (89) R. Burch, *J. Catal.* **71** (1981) 348–359.
- (90) L.C. Loc, N.A. Gaidai, S.L. Kiperman, in: M.J. Phillips, M. Ternan (Eds.), Proceedings 9th International Congress on Catalysis: Catalysis, Theory to Practice, Chemical Institute of Canada, Ottawa, Ont., 1988, pp. 1261–1267.
- (91) A. Vasquez-Zavala, A. Ostoa-Montes, D. Acosta, A. Gomez-Cortes, *Appl. Surf. Sci.* **136** (1998) 62–72.
- (92) K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.* **127** (1991) 287–306.
- (93) R. Srinivasan, L.A. Rice, B.H. Davis, *J. Catal.* **129** (1991) 257–268.
- (94) N. Nava, T. Viveros, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **243** (2000) 689–696
- (95) R. Burch, *J. Catal.* **71** (1981) 348–359.
- (96) D. Rajeshwer, A. G. Basrur, D. T. Gokak, K. R. Krishnamurthy, *J. Catal.* **150** (1994) 135–142.
- (97) R. Srinivasan, B. H. Davis, *Appl. Catal.* **87** (1992) 45–67.
- (98) A. Borgna, S. M. Stagg, D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 5077–5081.
- (99) S. He, C. Sun, Z. Bai, X. Dai, B. Wang, *Appl. Catal. A Gen.* **356** (2009) 88–98.
- (100) H. Armendariz, A. Guzman, J. A. Toledo, M. E. Llanos, A. Vazquez, G. Aguilar – Rios, *Appl. Catal. A Gen.* **211** (2001) 69–80.
- (101) H. Zou, X. Ge, J. Shen, *Thermochim. Acta* **397** (2003) 81–86.
- (102) S. R. Bajaj, P. Pal, J. K. Gupta, L. D. Sharma, G. Murali Dhar, *Rec. Adv. Basic Appl. Aspect Ind. Catal.* **113** (1998) 365–373.
- (103) S. A. Bocanegra, A. Guerreo – Ruiz, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, *Appl. Catal. A Gen.* **277** (2004) 11–22.
- (104) P. Praserthdam, P. Choungchaisukasam, S. Assabumrungrat, T. Mongkhonsi, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **32** (2001) 143–149.

- (105) D.T. Gokak, A.G. Basrur, D. Rajeswar, G.S. Rao, K.R. Krishnamurthy, *React. Kinet. Catal. Lett.* **59** (1996) 315–323.
- (106) A.D. Qiu, Y.N. Fan, Y.F. Ma, P.C. Wu, Y. Chen, *Chin. J. Catal.* **22** (2001) 343–347.
- (107) Bo Wang a, D. Wayne Goodman a, Gilbert F. Froment, *J. Catal.* **253** (2008) 229–238.
- (108) S. Yolcular, O. Olgun, *Catal. Today* **138** (2008) 198–202.
- (109) N. Kariya, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A Gen.* **233** (2002) 91–102.
- (110) S. Hodoshima, H. Arai, S. Takaiwa, Y. Saito, *Int. J. Hydrogen Energy* **28** (2003) 1255–1262.
- (111) N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A Gen.* **247** (2003) 247–259.
- (112) C. Lucarelli, S. Albonetti, A. Vaccari, C. Resini, G. Taillades, J. Roziere, K-E. Liew, A. Ohnesorge, C. Wolff, I. Gabellini, D. Wails, *Catal. Today* **175** (2011) 504-508.
- (113) C. Resini, C. Lucarelli, M. Taillades-Jacquín, K.E. Liew, I. Gabellini, S. Albonetti S, et al., *Int J Hydrogen Energy* **36** (2011) 5972-5982.
- (114) Taillades-Jacquín M., Resini C., Liew K.E., Taillades G., Gabellini I., Wails D., Rozière I., Jones D, *App. Catalysis B Environmental* **142-143** (2013) 112-118
- (115) Reyes-Carmona Á., Gianotti E., Taillades-Jacquín M., Taillades G., Jones D.J. et al., *Catal. Today* **210** (2013) 26-32.

2 Parte sperimentale

Per la miglior comprensione del lavoro svolto, in questo capitolo sono riportate le operazioni pratiche compiute per la raccolta dei dati sperimentali, ovvero la preparazione dei catalizzatori, le condizioni di esercizio dell'impianto per le prove catalitiche, i calcoli effettuati per l'elaborazione dei dati e le tecniche di caratterizzazione

2.1 Impianto e miscele reagenti

È necessario fare alcune considerazioni preliminari riguardo la progettazione dell'impianto, discriminando innanzitutto la fase in cui si intende lavorare. Da letteratura (1) si è visto che nella reazione di deidrogenazione per ottenere buone conversioni all'equilibrio per reagenti ciclici è necessario lavorare a temperature superiori ai 300°C e che la temperatura di ebollizione del cherosene (2) cade intorno a questo valore, perciò si è deciso di lavorare in fase vapore ed è stato necessario predisporre un evaporatore a monte del reattore. Non da sottovalutare è la spesa energetica dovuta all'evaporazione del cherosene avio che deve essere alimentato come gas al reattore, è così necessario massimizzare l'estrazione di idrogeno da cherosene per aumentare l'efficienza complessiva del sistema.

L'impianto per la deidrogenazione del cherosene sul quale sono state eseguite tutte le prove catalitiche viene riportato in Figura 2.1.

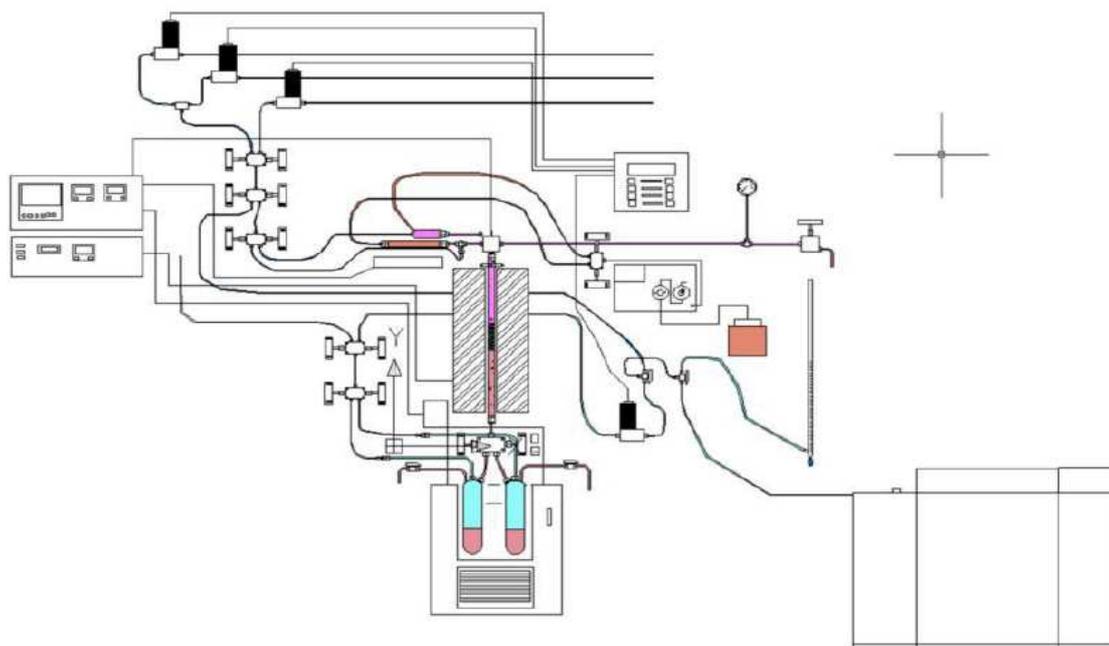


Figura 2.1 Schema dell'impianto di deidrogenazione catalitica.

L'impianto da laboratorio è costituito da due zone di alimentazione: una per i gas, dove sono presenti tre controllori di flusso per la regolazione delle portate di H₂, N₂ ed aria che a loro volta sono controllati da una centralina. I gas possono essere inviati al reattore oppure mediante una valvola alternativamente al GC, collegato on-line, o ad un flussimetro.

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

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

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

È stato eseguito il profilo termico del forno al fine di determinare la zona isoterma. Per riprodurre le condizioni di reazione, il reattore, riempito di quarzo, è stato portato ad una temperatura di 450 °C e ad una pressione pari a 10 bar. Le misure sono state eseguite dopo un'ora di stabilizzazione, spostando la termocoppia manualmente di un centimetro alla volta. Il profilo termico ottenuto viene riportato in Figura 2.2.

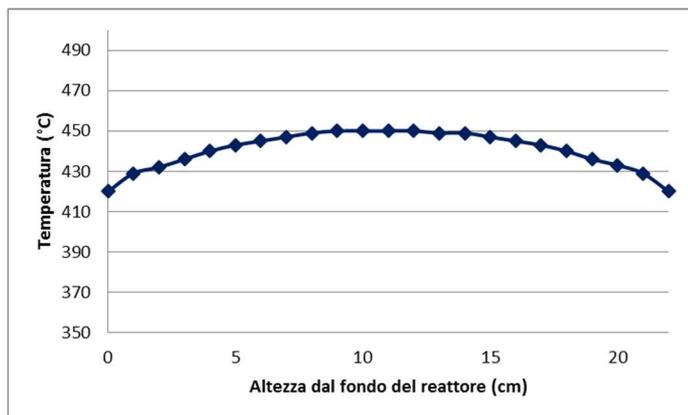


Figura 2.2 Profilo di temperatura del reattore tubolare

2.2 Miscele reagenti

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

Come combustibili reali sono stati utilizzati sia cherosene aereo, con un contenuto di zolfo tra i 250-500 ppm (Jet-A1) che cherosene desolfato, con quantità di zolfo inferiore ai 3 ppm, (LSK).

La composizione del cherosene aereo viene riportata di seguito Figura 2.3 (a). Sono quindi state preparate miscele di molecole organiche di diverse tipologie, con lo scopo di ottenere dei sistemi semplici ma che rappresentassero il cherosene aereo. Si sono formulate due composizioni caratterizzate da un diverso numero di componenti e quindi di complessità (Figura 2.3 (b) e (c)). Le composizioni sono state formulate mantenendo le proporzioni delle diverse classi di componenti confrontabile a quelle presenti nel Jet-A.

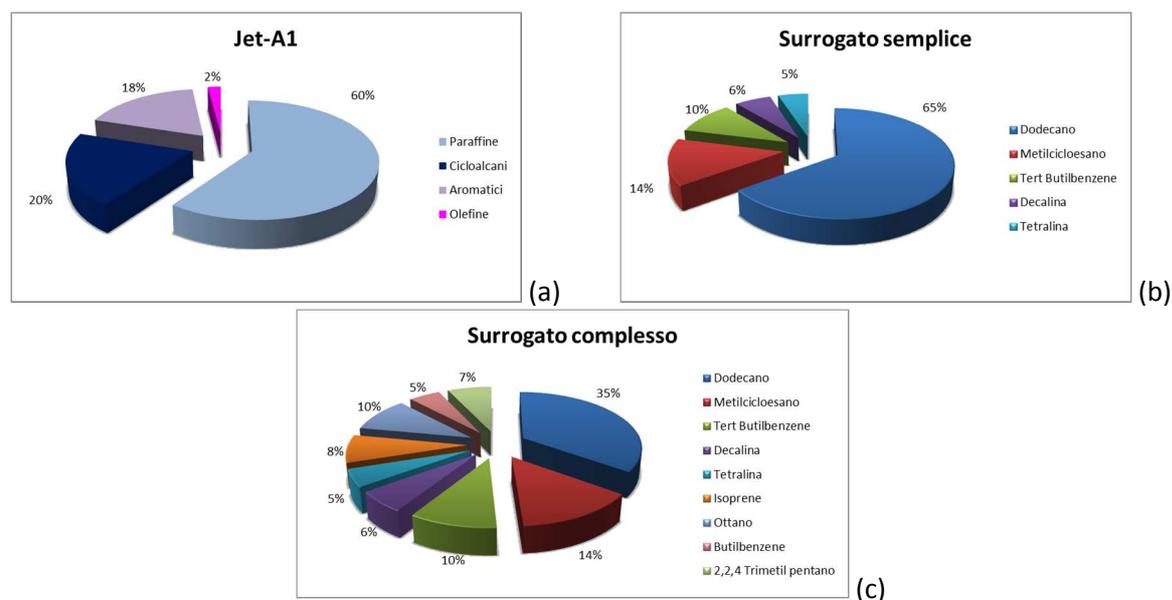


Figura 2.3 Composizione volumetrica percentuale del (a) cherosene aereo Jet –A1, (b) miscela surrogato semplice, (c) miscela surrogato complesso

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

2.3 Preparazione dei catalizzatori

I catalizzatori a base di Pt/Sn sono stati preparati da Johnson&Matthey mediante la tecnica di "incipient wetness impregnation". In Tabella 2.1 sono riportati i catalizzatori preparati, con le relative composizione e le sigle di riferimento utilizzate. L'impregnazione è avvenuta in due stadi successivi. Il supporto (γ -Al₂O₃, SCFa140 Sasol, BET area superficiale 140 m²/g) è stato prima impregnato con una soluzione di acido cloro platinico, H₂PtCl₆ (Johnson Matthey), poi portato a secco sotto vuoto in rotavapor; successivamente è stato essiccato a 110 °C per 2 ore e infine è stato calcinato in aria a 500 °C (8°C/min) per 8 ore. Sul catalizzatore calcinato si è eseguita poi la seconda impregnazione: si è utilizzata una soluzione di SnCl₂·H₂O (Alfa Aesar), ripetendo le medesime operazioni di essiccamento e di calcinazione eseguiti per la prima impregnazione. Per quanto riguarda invece il catalizzatore contenente K, è stata eseguita una terza impregnazione sul PtSn/Al₂O₃ calcinato, utilizzando una soluzione acquosa di KOH. Dopo l'impregnazione il catalizzatore è stato nuovamente essiccato e calcinato nelle stesse condizioni riportate prima.

Catalizzatore	%w Pt	%w Sn	%w K
Pt//Al ₂ O ₃	1		
PtSn/Al ₂ O ₃	1	1	-

$PtSn3/Al_2O_3$	1	3	
$PtSn0.5K/Al_2O_3$	1	1	0.5

Tabella 2.1 Composizione della fase attiva per i catalizzatori a base di Pt/Sn.

I catalizzatori a base di Pd/Pt sono invece stati preparati in laboratorio, utilizzando la tecnica di “incipient wetness impregnation”. In Tabella 2.2 sono riportati i catalizzatori da noi preparati, con le relative composizioni e le sigle di riferimento utilizzate. A differenza dei catalizzatori Pt/Sn in cui i due metalli sono impregnati in due passaggi successivi, nel caso dei catalizzatori Pd/Pt si è eseguita una sola impregnazione. Il supporto (γ - Al_2O_3 , SCFa140 Sasol, BET area superficiale 140 m^2/g) è stato impregnato con una soluzione di platino acetilacetato, Pt(Acac), e di palladio acetilacetato, Pd(Acac), entrambi disciolti in toluene. Si è essiccato a 120 °C per tutta la notte, e si è calcinato a 500 °C per 4 ore, secondo il seguente incremento di temperatura: da temperatura ambiente a 160 °C (10°C/min), 1 ora a 160 °C, da 160 a 500 °C (4°C/min). Il catalizzatore contenente solo Pt o Pd è stato preparato in modo analogo eseguendo l’impregnazione soltanto con il rispettivo acetato.

Catalizzatore	% metalli (Pd+Pt)	Rapporto molare Pd:Pt	% K
$Pd\ 1\%/Al_2O_3$	1	Solo Palladio	-
$Pt\ 1\%/Al_2O_3$	1	Solo Platino	-
$Pd_1Pt_1\ 2\%/Al_2O_3$	2	1	-
$Pd_2Pt_1\ 2\%/Al_2O_3$	2	2	-
$Pd_4Pt_1\ 2\%/Al_2O_3$	2	4	-
$Pd_2Pt_1\ 2\% + 0,5K/Al_2O_3$	2	2	0,5
$Pd\ 2\%/Al_2O_3$	2	Solo Palladio	-
$Pt\ 3,66\%/Al_2O_3$	3,7	Solo Platino	-
Pd_1Pt_1/Al_2O_3	2,8	1	-
Pd_2Pt_1/Al_2O_3	2,5	2	-
Pd_3Pt_1/Al_2O_3	2,4	3	-
Pd_4Pt_1/Al_2O_3	2,3	4	-

Tabella 2.2 Composizione e carico metallico della fase attiva dei catalizzatori a base di Pd/Pt.

La terza tipologia è costituita da catalizzatori a base di fosfuri di cobalto e nickel supportati su silice commerciale (Cab-osil EH-5, BET area superficiale 257 m²/g) preparati presso l'università di Màlaga.

In Tabella 2.3 sono riportati i catalizzatori preparati, con le relative composizioni e le sigle di riferimento utilizzate.

Catalizzatore	%w Co	%w Ni	%w K
<i>CoP</i>	5	0	0
<i>Ni₂P</i>	0	5	0
<i>Ni₂P+0.5K</i>	0	5	0,5
<i>Ni₂P bulk</i>	0	100	0

Tabella 2.3 Composizione della fase attiva per i catalizzatori a base di CoP e Ni₂P.

La sintesi del precursore parte da una soluzione di nickel (II) diidrogenofosfito (Ni(HPO₃H)₂) ed una di Co (II) diidrogenofosfito (Co(HPO₃H)₂) preparate per aggiunta della quantità stechiometrica di nickel (II) idrossido e cobalto (II) idrossido ad acido fosforoso. L'impregnazione del supporto avviene mediante la tecnica di "incipient wetness impregnation". Il catalizzatore viene quindi essiccato in aria a 40°C.

2.4 Attività catalitica

Le condizioni operative utilizzate variano in funzione dei catalizzatori impiegati. Le prove catalitiche sono state eseguite caricando 1,5 cm³ (30-40 mesh) o 3 cm³ (14-20mesh) di catalizzatore in pellets rispettivamente per i CoP Ni₂P/SiO₂ nel primo caso e Pt-Sn/Al₂O₃, Pd-Pt/Al₂O₃ nel secondo. Per posizionare il letto catalitico in corrispondenza della zona isoterma, il reattore è stato riempito con inerte (quarzo) prima e dopo il catalizzatore. I catalizzatori sono stati attivati mediante riduzione della fase attiva direttamente all'interno del reattore. Le condizioni utilizzate per l'attivazione vengono riportate nella Tabella 2.4.

	Catalizzatori Pt-Sn e Pd-Pt	Catalizzatori CoP e Ni₂P
<i>Pressione (bar)</i>	1	1
<i>Temperatura (°C)</i>	350	610, 650, 725
<i>Rampa di riscaldamento (°C)</i>	/	3
<i>Portata N₂ in ingresso (mL/min)</i>	120	/

<i>Portata H₂ in ingresso (mL/min)</i>	80	100
<i>Rapporto H₂/N₂</i>	2/3	/
<i>Tempo (h)</i>	2	2

Tabella 2.4 Condizioni operative utilizzate durante la riduzione dei catalizzatori Pt-Sn/Al₂O₃, Pd-Pt/Al₂O₃ e CoP Ni₂P/SiO₂

Le prove catalitiche, eseguite a seguito della riduzione, sono state ottenute nelle seguenti condizioni operative ottimizzate (Tabella 2.5):

	Catalizzatori Pt-Sn e Pd-Pt	Catalizzatori CoP e Ni₂P
<i>Pressione (bar)</i>	10	10
<i>Temperatura (°C)</i>	450	550
<i>Portata alimentazione liquida (ml/min)</i>	0.69	0.32
<i>Alimentazione vapore (%)</i>	93	93
<i>Ricircolo di H₂ (%)</i>	7	7
<i>Tempo di contatto (s)</i>	2	2

Tabella 2.5 Condizioni operative utilizzate durante i test catalitici con i catalizzatori Pt-Sn/Al₂O₃

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

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

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

2.5 Elaborazione dei risultati sperimentali

La produttività in idrogeno e la conversione dei reagenti sono stati calcolati mediante analisi cromatografiche eseguite con il gascromatografo Agilent 7890. Lo strumento è dotato di due

colonne capillari, DB-1 (lunghezza 40 m - diametro interno 0,1 mm - film 0,4 µm) e GS-CARBONPLOT (lunghezza 30 m - diametro interno 0,530 mm - film 3,00 µm), rispettivamente collegate a due detector di tipo FID e TCD.

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

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

Calcolo della produttività

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

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

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

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

%H₂out = percentuale di idrogeno nella corrente di gas in uscita dal reattore = Area GC*f

f = fattore di risposta per l'idrogeno

Portata H₂ingresso = portata di idrogeno in ingresso al reattore (mL/min)

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

T_n = temperatura normalizzata = 273,15/[273,5+T laboratorio (K)]

M = massa di catalizzatore (Kg)

Calcolo delle conversioni

Le conversioni sono state calcolate per le reattività con le miscele surrogato semplice e complesso.

La formula utilizzata è di seguito riportata.

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

%vol = AreaGC*fattore di risposta

2.6 Tecniche di caratterizzazione

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

2.6.1 Analisi elementare

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

2.6.2 Analisi TPD/R/O

Si è utilizzato lo strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest. All'interno del reattore in quarzo è stata caricata una quantità di campione compreso tra 0,06 e 0,07 g.

Nel caso dei campioni freschi, il pretrattamento consiste in un flusso di N₂ di 20 mL/min da temperatura ambiente a 150 °C con un incremento di 20 °C/min, mantenendo poi il campione a 150°C per 30 minuti. La riduzione è stata condotta in flusso di idrogeno in argon (20 mL/min – 5% H₂/Ar) con un incremento di 10 °C/min da 60 a 500 °C, e successivo mantenimento a 500 °C per 20 minuti. Terminata la riduzione il campione viene raffreddato fino a 60 °C in flusso di He. L'ossidazione è stata invece condotta in flusso di ossigeno in elio (20 mL/min – 5%O₂/He) con un incremento della temperatura di 10 °C/min da 60 a 500 °C; dopo 20 minuti di mantenimento a 500 °C il campione viene raffreddato fino a 60 °C in flusso di He. La seconda riduzione è stata condotta in flusso di idrogeno in argon (20 mL/min – 5% H₂/Ar) con un incremento di 10 °C/min da 60 a 900 °C, e successivo mantenimento a 900 °C per 20 minuti.

Prima di eseguire l'analisi, sui campioni disattivati è stato eseguito un pretrattamento per rimuovere le eventuali molecole organiche adsorbite sul campione. È stato effettuato un riscaldamento da temperatura ambiente fino a 485 °C/min con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min con una portata di N₂ pari a 20 mL/min. La temperatura di 485 °C è stata mantenuta per un'ora. L'ossidazione è stata condotta in flusso di ossigeno in elio (20 mL/min – 5%O₂/He) con un incremento della temperatura di 10 °C/min da 60 a 800 °C e un mantenimento del campione a 800 °C per 40 minuti.

2.6.3 Chemisorbimento del CO

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

2.6.4 Area superficiale e porosità

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

2.6.5 Diffrazione ai raggi X

Per determinare la tipologia di fase attiva e la sua evoluzione, sono state eseguite diffrazioni ai raggi X sui catalizzatori.

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

2.6.6 Microscopia elettronica a scansione

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

2.6.7 Microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione

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

2.6.8 Spettrometria di massa

Lo strumento utilizzato per la determinazione dei composti presenti nei prodotti deidrogenati è Agilent serie 6890N dotato di una colonna HP5 (5% fenil-metil-silicone) lunga 30 m e con diametro di 0.25 mm. La programmata di temperatura del forno contenente la colonna prevede un'isoterma di 2 min a 50 °C ed il successivo incremento fino a 250 °C con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min. L'iniettore è mantenuto a una temperatura costante pari a 250 °C. L'identificazione dei picchi ottenuti dal cromatogramma è effettuata tramite il software dello strumento, che confronta gli spettri ottenuti con quelli presenti nella library NIST.

2.6.9 Spettroscopia Raman

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

2.6.10 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X

Questa tecnica è stata utilizzata esclusivamente sui catalizzatori a base di fosfuri ed è stata eseguita presso l'università di Màlaga. È stata eseguita sui catalizzatori ridotti per valutare l'evoluzione della fase attiva. Lo spettro è stato ottenuto utilizzando lo spettrometro Physical Electronics PHI 5700. Si è utilizzata una radiazione Al K α non monocromatica (300 W, 15 kV, 1486.6 eV) con detector multicanale. Lo spettro è stato registrato con passaggio costante di energia a 29,35 eV, utilizzando un'area di analisi con diametro pari a 720 μm . La carica di riferimento è stata misurata per confronto con il carbonio (C 1s at 284.8 eV). L'acquisizione dei dati è stata eseguita mediante un software A PHI ACCESS ESCA-V6.0 F. Dai segnali è stata sottratta una linea di base di tipo Shirley. Il fitting di ogni spettro è stato eseguito tramite una curva di tipo Gaussiana-Lorentziana per determinare in maniera più accurata le energie di legame dei livelli "core" dell'elemento.

2.7 Bibliografia

- (1) U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schuth, *Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage – Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 6608
- (2) Handbook of aviation fuel properties, *Coordinating Research Council* (2004)

3 Risultati e discussione

Questo lavoro si colloca all'interno del progetto europeo "Green Air", al quale aderiscono tredici partners tra industrie, università e organizzazioni per la ricerca, ed è focalizzato sulla riduzione di emissioni in atmosfera sostituendo l'idrogeno al cherosene per la produzione di energia elettrica sugli aeromobili.

Attualmente l'energia dell'impianto elettrico a bordo degli aerei viene prodotta tramite tre sistemi: generatori elettrici posti nel motore, auxiliary power unit (APU) e batterie. Quando i motori non sono in funzione si utilizza l'energia elettrica prodotta dall'APU. Le batterie sono indipendenti mentre l'APU per poter essere avviata, necessita di carburante ed elettricità. È quindi necessaria un'altra fonte di energia elettrica che deve essere già collegata al circuito e il carburante deve poter fluire all'APU. I generatori dei motori necessitano che i motori siano in funzione e siccome l'accensione dipende da una fonte di energia elettrica va da sé che i generatori sono assolutamente dipendenti dall'APU.

Quindi i sistemi che generano elettricità sono tre e dipendenti l'uno dall'altro per cui il consumo attuale di carburante per la produzione di energia elettrica è circa il 20% di quello presente nei serbatoi.

Come già introdotto nel paragrafo 1.3 lo stoccaggio dell'idrogeno è molto complesso, in particolare a bordo di sistemi mobili. Nel caso particolare degli aerei non è possibile utilizzare i classici metodi di stoccaggio poiché a bordo per sicurezza non è possibile mettere nessun gas compresso, perciò l'unico modo per utilizzarlo è quello di produrlo "on - board" mediante deidrogenazione catalitica del cherosene avio.

Il progetto si propone di mettere a punto un sistema a bordo degli aerei dove il cherosene viene fatto fluire attraverso un reattore di deidrogenazione e l'idrogeno prodotto, ed estratto mediante un apposito sistema di separazione, viene alimentato alle fuel cells, generando l'energia elettrica necessaria al funzionamento di tutte le apparecchiature. Il cherosene deidrogenato viene successivamente re-immesso nei serbatoi per essere bruciato nelle turbine (Figura 3.1).

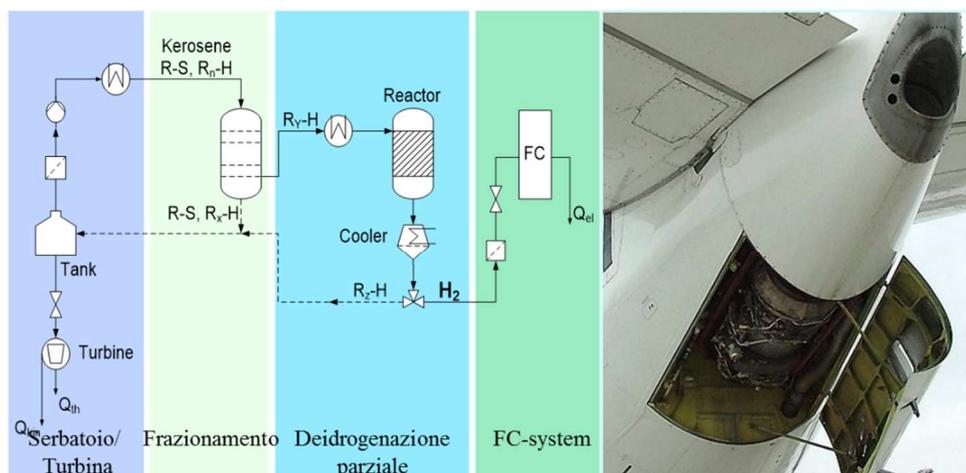


Figura 3.1 Schema di un sistema di produzione di idrogeno "on-board" con relative celle a combustibile.

In questo modo si produrrebbe un combustibile pulito, come l'idrogeno, da un combustibile fossile senza perdita di quest'ultimo poiché il cherosene avio deidrogenato potrebbe essere alimentato al reattore per la propulsione e non si consumerebbe più cherosene per la produzione di elettricità ma verrebbe dedicato esclusivamente alla propulsione dell'aeroplano.

È necessario che l'energia elettrica prodotta dalle celle a combustibile sia maggiore rispetto a quella spesa per estrarre l'idrogeno dal cherosene perché il processo sia vantaggioso, per cui la soglia di produttività minima in idrogeno richiesta è di 1000 NL/h/Kg_{CAT}, e rappresenta il target di produttività per tutte le prove catalitiche.

3.1 Studio dei parametri operativi

Essendo la reazione di deidrogenazione catalitica di cherosene poco studiata si è deciso di effettuare uno studio sui parametri operativi per ottenere massime prestazioni. Si sono confrontate le produttività in H₂ ottenute, il tempo di disattivazione del catalizzatore e le condizioni ingegneristiche necessarie per l'applicazione a bordo degli aerei. Tutte le prove sono stata effettuate con il catalizzatore PtSn/Al₂O₃.

3.1.1 Temperatura

Essendo la deidrogenazione una reazione endotermica quindi favorita alle alte temperature e la temperatura di ebollizione del cherosene superiore ai 300°C, si è deciso di effettuare uno screening su questo parametro operativo partendo da 350°C fino a 550°C. La pressione a cui si è lavorato è pari a 5 bar, per necessità dettate dal progetto europeo. I test sono stati effettuati alimentando la miscela surrogato in fase vapore diluita in N₂ in rapporto 10:90 v/v%.

Come possiamo vedere dalla Figura 3.2 vi è una buona produttività in idrogeno per la prova a 350°C che aumenta nella prova a 450°C, anche se in questo test si nota una maggiore disattivazione, come nella prova a 550°C. Questo comportamento, confermato dalle conversioni ottenute, dipende dall'aumento delle reazioni di cracking date dal dodecano.

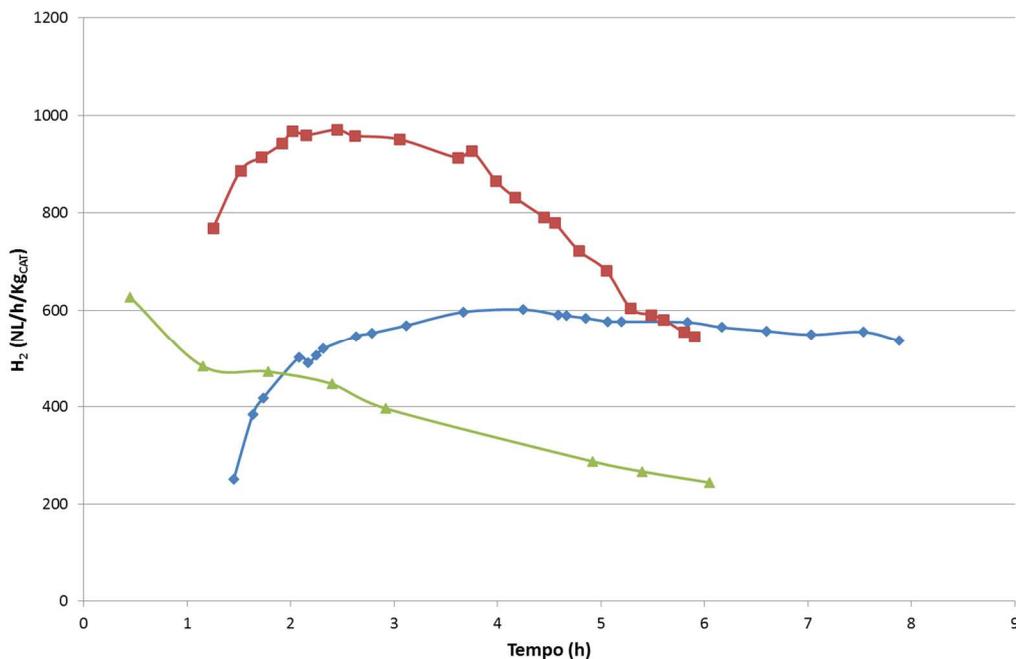


Figura 3.2 Produttività in H₂ per il catalizzatore PtSn a 350°C (blu), 450°C (rosso) e 550°C (verde) con pressione pari a 5 bar e un rapporto miscela surrogato/N₂ pari a 10:90 (v/v).

Ottenuti questi risultati si è deciso di condurre le prove successive a 450°C per ottenere la produttività in H₂ massima.

3.1.2 Ricircolo di H₂

La disattivazione dei catalizzatori utilizzati per le reazioni di deidrogenazione dipende in particolar modo dalla deposizione di residui carboniosi sulla superficie attiva dello stesso. Un modo per contrastare questa disattivazione è alimentare una piccola quantità di idrogeno insieme alla miscela surrogato per mantenere i pori del catalizzatore il più possibile liberi (1,2). Come è possibile vedere dalla Figura 3.4 alimentando idrogeno in ingresso al reattore non si ha solo una minore disattivazione ma anche un lieve incremento della produttività.

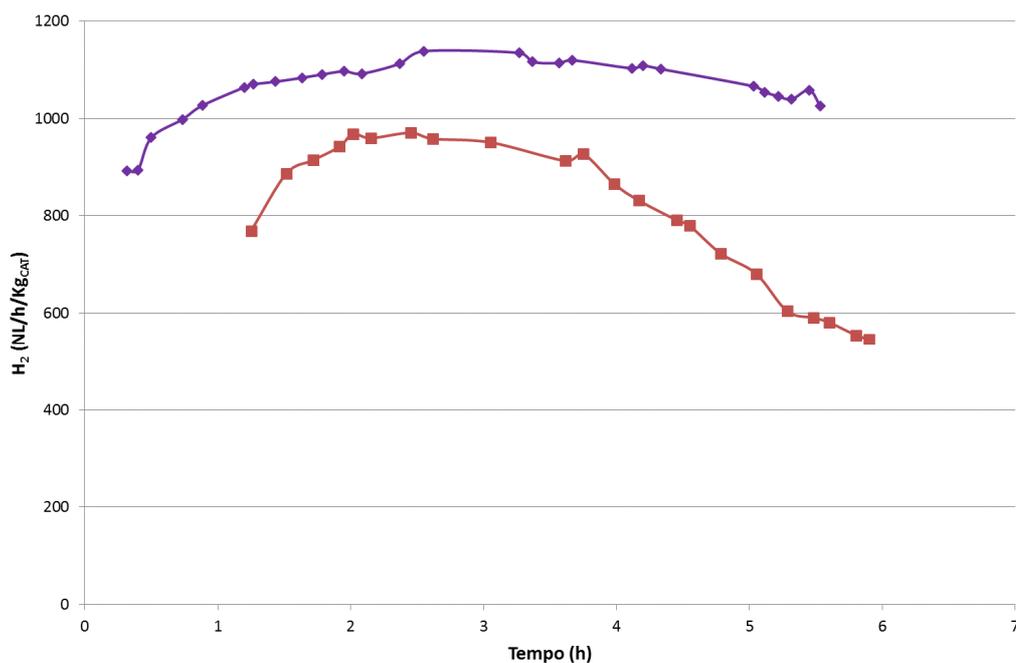


Figura 3.3 Produttività in H₂ con il catalizzatore PtSn con pressione pari a 5 bar e alimentando miscela surrogato al 10% v/v con (viola) e senza (rosso) ricircolo di H₂.

3.1.3 Pressione

La deidrogenazione degli idrocarburi è normalmente condotta a basse pressioni (3,4,5,6,7,8,9,10) per massimizzare la conversione. Sono state quindi effettuate prove a 450°C, alimentando la miscela surrogato con il 7 o 50% di H₂ a diverse pressioni (Figura 3.4).

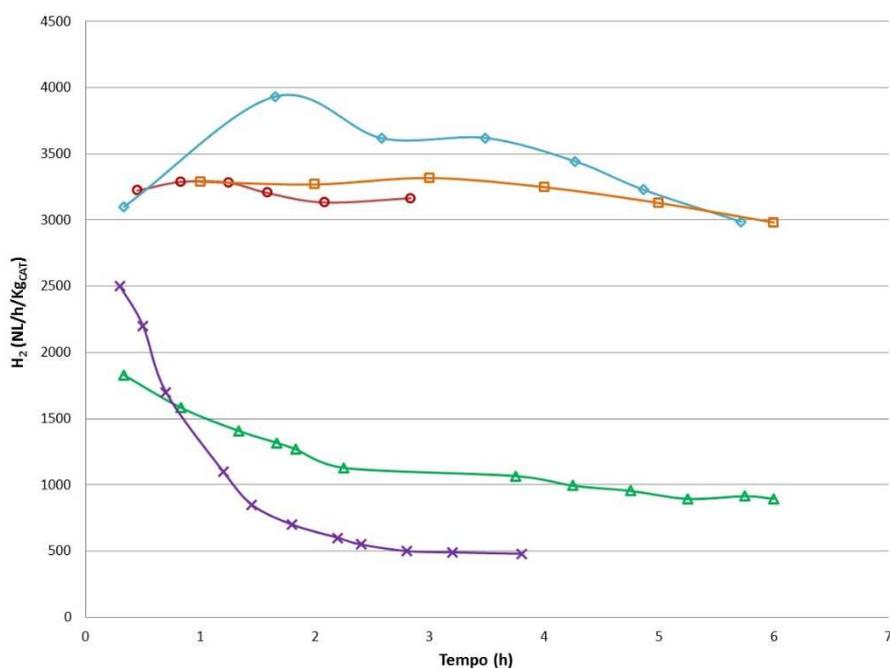


Figura 3.4 Produttività in H₂ in funzione del tempo per il catalizzatore PtSn alimentando miscela surrogato variando la pressione di esercizio e la percentuale di H₂ in ricircolo: 1 bar H₂/miscela surrogato 7/93 v/v (viola); 1 bar H₂/miscela surrogato 50/50 v/v (verde); 5 bar H₂/miscela

surrogato 7/93 v/v (azzurro); 7 bar H₂/miscela surrogato 7/93 v/v (rosso); 10 bar H₂/miscela surrogato 7/93 v/v (arancio).

Come possiamo vedere dalla Figura 3.4 la pressione ha un ruolo significativo sull'attività del catalizzatore. Osservando le prove effettuate con l'alimentazione H₂/miscela surrogato 7:93 v/v la differenza della produttività iniziale in H₂ è dovuta all'aumento della concentrazione della miscela surrogato che a sua volta aumenta con la pressione (Tabella 3.1). La differenza più pronunciata, è possibile vederla confrontando i test a 1 e 5 bar, mentre a pressioni superiori a 5 bar, il comportamento catalitico rimane quasi costante.

	93% miscela surrogato – 7%H ₂				50% miscela surrogato – 50% H ₂
<i>P_{tot}</i> (bar)	10	7	5	1	1
<i>C_{miscela surrogato}</i> (mol/L)	$1.57 \cdot 10^{-1}$	$1.10 \cdot 10^{-1}$	$7.83 \cdot 10^{-2}$	$1.56 \cdot 10^{-2}$	$8.42 \cdot 10^{-3}$
<i>C_{H₂}</i> (mol/L)	$1.01 \cdot 10^{-1}$	$7.09 \cdot 10^{-1}$	$5.28 \cdot 10^{-2}$	$7.50 \cdot 10^{-3}$	$1.21 \cdot 10^{-2}$

Tabella 3.1 Concentrazione dell'H₂ e della miscela surrogato alle differenti pressioni

Confrontando i test a 5, 7 e 10 bar con quello ad 1 bar H₂/miscela surrogato 7/93 v/v è possibile osservare che a 1 bar, la produttività in H₂ diminuisce drasticamente durante la prima ora di reazione, mentre si ha una maggiore stabilità durante i test a pressioni maggiori (Figura 3.4). È possibile spiegare questo comportamento, nei test ad alte pressioni, poiché la concentrazione dell'H₂ (H₂ alimentato + H₂ prodotto) sulla superficie del catalizzatore è sufficiente per idrogenare le molecole adsorbite sulla superficie del catalizzatore, evitando così in parte la formazione di residui carboniosi. Il test effettuato a 1 bar alimentando H₂/miscela surrogato 50:50 v/v conferma questa ipotesi, poiché mostra una disattivazione paragonabile a quelle dei test effettuati a 5, 7 o 10 bar (Tabella 3.1).

Riassumendo, si può affermare che la pressione gioca un ruolo chiave nelle prestazioni dei catalizzatori in quanto ne riduce la velocità di disattivazione. Infatti se si opera a pressione atmosferica il catalizzatore è talmente attivo e la deidrogenazione talmente favorita che in pochissimo tempo si formano residui carboniosi dagli idrocarburi deidrogenati. Se invece si lavora a pressioni superiori, da 5 bar fino a 10 bar, la reazione di idrogenazione comincia ad essere parzialmente favorita, permettendo in parte di impedire la deidrogenazione completa degli idrocarburi, e favorendo al contempo l'idrogenazione parziale dei residui carboniosi e/o dei suoi diretti precursori. L'aumento di produttività all'inizio della reazione che si osserva passando dalla

prova a pressione atmosferica a quella a 5 bar è un puro effetto di concentrazione dei reagenti sul catalizzatore.

Il miglior risultato in produttività in H₂ si è ottenuto con la pressione a 5 bar, ma le prove successive saranno effettuate a 10 bar perché le operazioni di purificazione del gas in uscita a valle del reattore richiedono pressioni superiori ai 5 bar prefissati.

3.2 Studio della composizione della fase attiva del catalizzatore

Dopo aver eseguito le prove per determinare i parametri ottimali di reazione sono stati studiati i catalizzatori noti per reazione di deidrogenazione, a base di Pt e Sn supportati su allumina, cercando la composizione ottimale della fase attiva.

Il catalizzatore utilizzato per lo studio preliminare condotto finora ha una formulazione classica per questa reazione 1%Pt1%Sn/Al₂O₃, la composizione della fase attiva e il ruolo dello Sn possono giocare un ruolo fondamentale, non solo per la produttività di H₂, ma soprattutto sul tempo di vita del catalizzatore. Per questo sono stati provati altri due catalizzatori uno con il solo platino (1%Pt/Al₂O₃) e un altro con una percentuale di stagno maggiore (1%Pt3%Sn//Al₂O₃), i risultati ottenuti sono riportati in Figura 3.5.

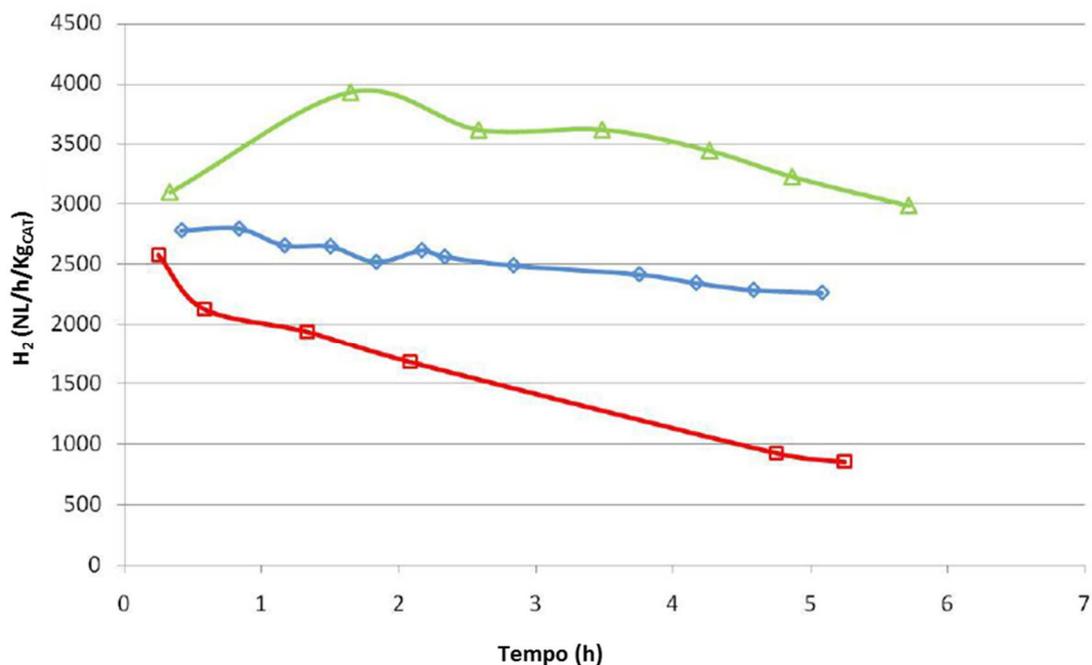


Figura 3.5 Effetto del contenuto di Sn sulla produttività in H₂ di catalizzatori supportati su Al₂O₃: Pt/Al₂O₃ (rosso), PtSn/Al₂O₃ (verde) e PtSn3/Al₂O₃ (azzurro).

Il catalizzatore contenente solo platino presenta una discreta produttività iniziale ma la disattivazione è molto rapida. L'aggiunta dello Sn produce un incremento significativo dell'attività e della stabilità del catalizzatore; tuttavia la velocità di disattivazione per il

catalizzatore contenente una maggior quantità di stagno è inferiore rispetto a quella con l'1%wt mentre l'attività catalitica peggiora passando dal 1%wt di Sn al 3%wt. Il comportamento dei catalizzatori Pt-Sn rispetto a quello contenente solo un metallo dipende dalla formazione delle leghe Pt-Sn e in particolar modo dalla concentrazione dello Sn presente (11).

Un buon compromesso tra stabilità e produttività è il catalizzatore PtSn/Al₂O₃.

I risultati ottenuti fino a questo momento sono molto incoraggianti, infatti le produttività in idrogeno sono superiori al target, sia in termini assoluti sia in termini di litri di H₂ prodotti per litro di miscela surrogato. Ma i tempi di vita del nostro catalizzatore sono troppo bassi per poter essere impiegato su un aereo, per cui al fine di migliorare il sistema catalitico si è deciso di studiare la disattivazione da residui carboniosi ed alimentare successivamente miscele reali, che contenessero una percentuale di zolfo all'interno.

3.3 Studio della disattivazione da residui carboniosi

Dopo aver determinato le condizioni ottimali per la reazione di deidrogenazione catalitica e studiato la composizione ottimale della fase attiva dei catalizzatori, data la veloce disattivazione si sono studiati i possibili motivi e le alternative con nuovi sistemi catalitici.

3.3.1 Caratterizzazione dei catalizzatori freschi

Nella Tabella 3.2 sono elencati i catalizzatori utilizzati per lo studio della disattivazione da residui carboniosi e i risultati ottenuti in termini di area superficiale, volume e ampiezza dei pori, dispersione della fase attiva e acidità.

<i>Campione</i>	BET area superficiale (m²/g)	BJH volume dei pori (cm³/g)	BJH ampiezza dei pori (Å)	Acidità (mmolNH₃/g)	Dispersione Pt (%)
<i>Al₂O₃</i>	137	0.439	89	-	-
<i>PtSn/Al₂O₃</i>	135	0.419	90	0.12	42
<i>PtSn0.5K/Al₂O₃</i>	138	0.430	87	0.023	44

Tabella 3.2 Composizione della fase attiva, area superficiale distribuzione dei pori, acidità e dispersione del metallo per Al₂O₃, PtSn/Al₂O₃ e PtSn0.5K/Al₂O₃.

La sostanziale invarianza dei parametri fisici è una indicazione sul fatto che il metallo supportato ha una buona dispersione e non occlude le porosità del supporto.

La presenza dello 0.5%wt di K nel PtSn0.5K/Al₂O₃ contribuisce effettivamente a diminuire l'acidità del catalizzatore, presupposto fondamentale per studiare la diversa reattività dei due sistemi catalitici.

I diffrattogrammi dei catalizzatori, freschi e disattivati, sono riportati in Figura 3.6: tutti i campioni mostrano i riflessi tipici della γ -allumina, non si osservano picchi riguardanti ai metalli probabilmente a causa della percentuale presente e dell'alta dispersione (dimensioni dei cristalliti inferiore a 5 nm) o per la struttura amorfa.

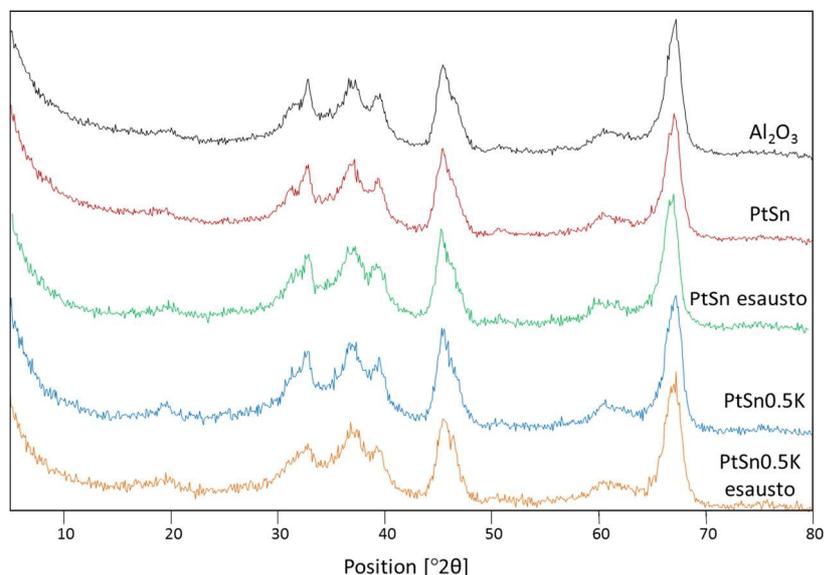


Figura 3.6 Diffrattogrammi dei catalizzatori PtSn/Al₂O₃ e PtSn0.5K/Al₂O₃, freschi ed esausti, e del supporto.

Al fine di caratterizzare i campioni si è effettuato l'HRTEM, dove si è confermata la microstruttura delle particelle di Pt e dei promotori Sn e K del catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃. Come possiamo vedere dalla Figura 3.7 il campione calcinato mostra specie di Pt molto piccole e non ben distribuite, la loro dimensione media può essere stimata tra gli 0.8 – 1.8 nm.

Probabilmente sono presenti anche nanocluster di platino dispersi più piccoli di 0.5 nm, ma non visibili con l'HRTEM. Le immagini mostrano l'assenza di Pt nanoparticellare metallico cristallino, tuttavia è presente PtOx amorfo in agglomerati cluster (1.5 nm) (12) o nanocluster disordinati Pt_n-Sn_m-O_x (13). Questi nanocluter Pt_n-Sn_m-O_x dispersi vengono stabilizzati sulla superficie allumina attraverso i legami Pt-O_m-Sn₂₊, mostrano elevata disomogeneità e disordine strutturale (13). È ben noto che la vera e propria struttura di queste nanoparticelle Pt-Sn dipende dal supporto, dal procedimento di preparazione, dalla quantità di metallo presente e dalla procedura di attivazione, e in particolare dalla temperatura di riduzione.

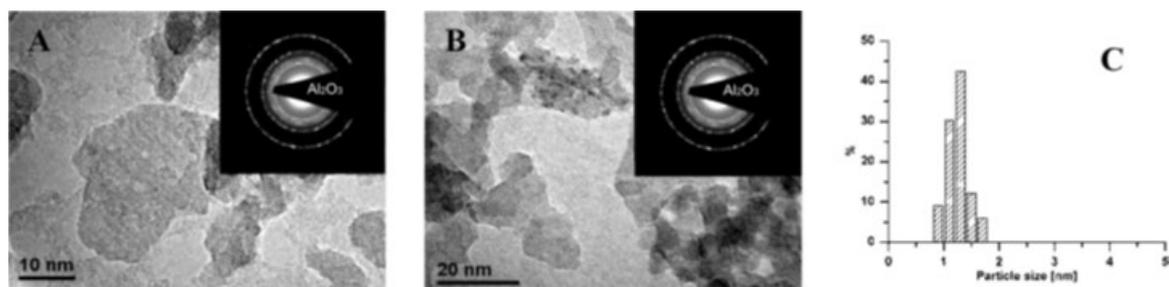


Figura 3.7 Morfologia del $\text{PtSn}_{0.5\text{K}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tramite HRTEM con corrispondente SAED (A,B) e distribuzione della dimensione delle particelle di Pt osservata con il TEM (dimensione media delle particelle 1.3 nm) (C)

Per confermare la formazione di leghe miste Pt-Sn, sono state eseguite analisi mediante microscopia HRTEM sui catalizzatori dopo trattamento di riduzione. Come si può osservare in Figura 3.8, sono presenti degli aggregati metallici visibili come punti neri, identificati come leghe Pt_xSn_y . Poiché il meccanismo di formazione della lega dipende dalla migrazione dello Sn sul Pt, i fenomeni diffusivi che si verificano portano alla formazione di una serie di “leghe-cluster” che variano per rapporti stechiometrici e per strutture reticolari (Tabella 3.3). E' noto in letteratura che la formazione delle leghe dipende dalla concentrazione dei metalli, dalla loro dispersione e dalla temperatura di riduzione, fattori che insieme concorrono alla formazione di una varietà di cluster metallici. La quantità di lega che si forma, infatti, aumenta proporzionalmente con il contenuto di Sn presente; per questo si possono formare diversi tipi di leghe Pt-Sn, più ricche in Pt o in Sn a seconda della concentrazione dei metalli [14, 15, 16, 17].

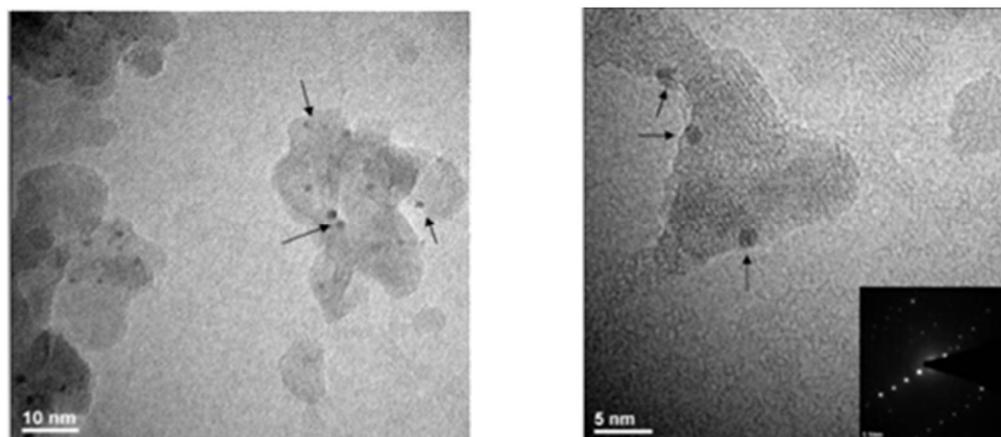


Figura 3.8 Immagini HR-TEM del campione $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopo trattamento di riduzione in H_2/N_2 (40/60) a 500°C per 2 ore.

Formula	Struttura cristallina	Costanti reticolari
PtSn	Hcp	A=4.10 C=5.43
PtSn_2	Fcc	A=6.425

<i>PtSn₄</i>	Ortorombico	A=6.363 B=6.393 C=11.311
<i>Pt₂Sn₃</i>	Hcp	A=4.337 C=12,960
<i>Pt₃Sn</i>	Fcc	A=4,005

Tabella 3.3 Caratteristiche delle leghe Pt_xSn_y rilevate tramite microscopia TEM.

Per studiare le proprietà redox dei catalizzatori sono stati eseguiti successivamente un ciclo di riduzione, un ciclo di ossidazione, e un ultimo ciclo di riduzione. In seguito sono riportati i profili relativi alla prima riduzione (Figura 3.9) e alla seconda riduzione (Figura 3.10) per i catalizzatori PtSn/Al₂O₃ e PtSn0.5K/Al₂O₃ freschi.

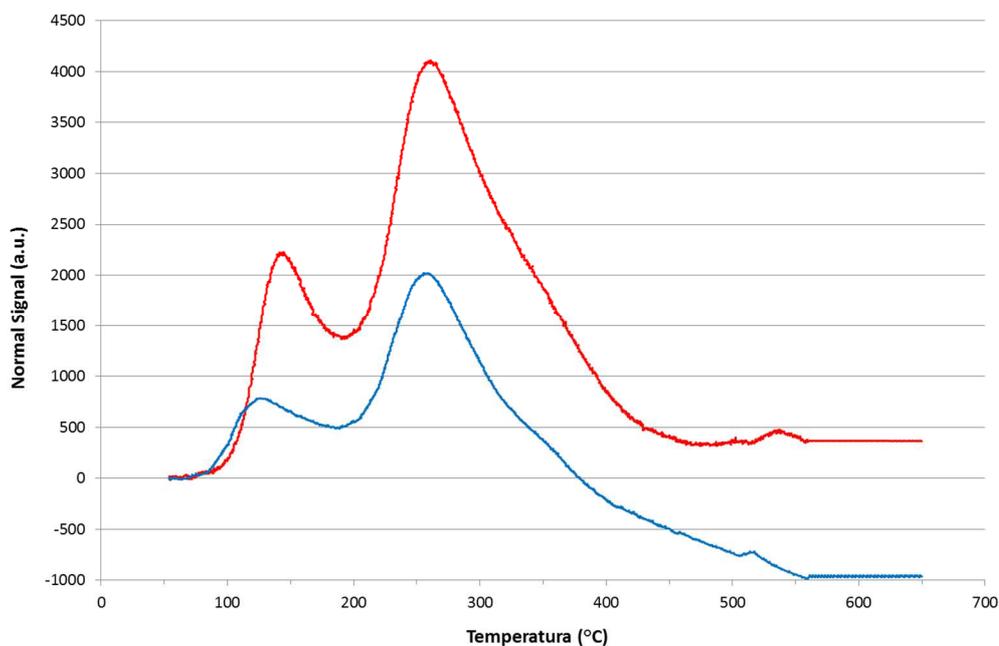


Figura 3.9 Profilo di riduzione per i catalizzatori PtSn/Al₂O₃ (rosso) e PtSn0.5K/Al₂O₃ (blu).

I profili TPR risultano abbastanza simili: nel profilo del PtSn/Al₂O₃ si osserva un picco a 150 °C, un secondo più intenso a circa 250°C, e infine una piccola spalla a circa 380 °C. Il primo picco può essere attribuito alla riduzione da Pt(IV) a Pt(0), mentre il secondo corrisponde alla riduzione da Sn(IV) a Sn(II). È noto in letteratura che la riduzione da Sn(IV) a Sn(II) si osserva tra 200-300 °C e tra 380-550 °C (18), anche se nel nostro caso avviene a temperature inferiori, per via dell'azione catalitica del Pt, che attiva la riduzione dello SnO₂ in presenza di H₂. La spalla a 380°C può essere attribuita alla presenza di una lega Pt-Sn, anche se la sua formazione è osservabile più facilmente nei profili di riduzione dopo trattamento ossidativo.

Per quanto riguarda il catalizzatore con potassio il profilo di riduzione sembra essere molto simile al campione precedente, quindi l'ulteriore introduzione di potassio non muta la proprietà dei siti metallici.

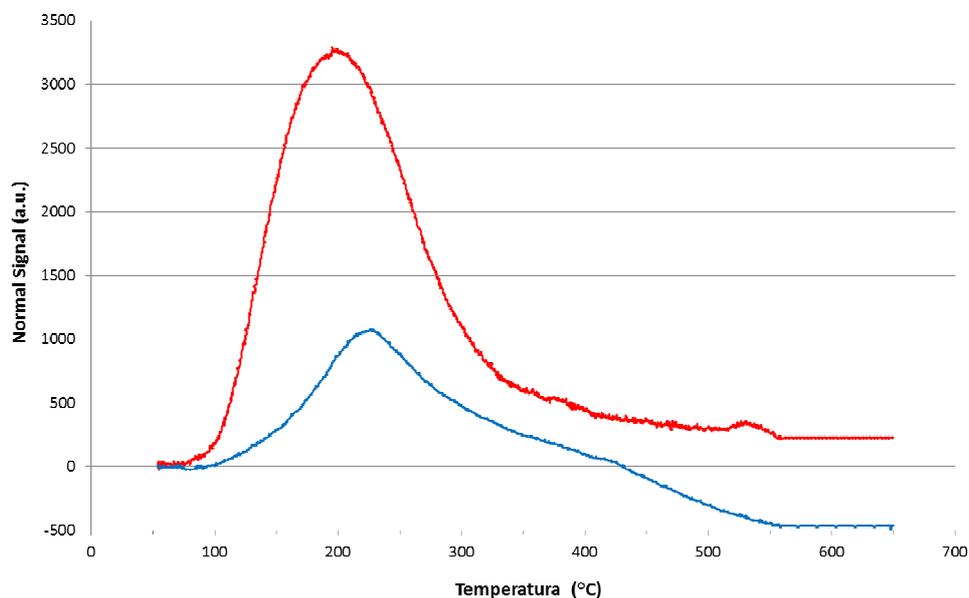


Figura 3.10 Profilo di riduzione dei catalizzatori $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (rosso) e $\text{PtSn0.5K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (blu).

Nel profilo di riduzione dopo ossidazione (Figura 3.10), i catalizzatori mostrano un cambiamento sostanziale dei profili di riduzione che può essere dovuto a una generale redistribuzione dei metalli, che favorisce la migrazione delle specie Sn verso il Pt. Per il catalizzatore $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la formazione della lega, verificata mediante analisi HR-TEM (Figura 3.8), è responsabile del debole picco intorno a 380 °C. Questo fenomeno è favorito dalla notevole dispersione della fase attiva, che non mostra effetti di sintering. Studi in letteratura riportano che l'ossidazione del Pt a circa 500 °C provoca una ridispersione del metallo, tale da rendere la fase attiva maggiormente dispersa rispetto al catalizzatore fresco (19). Le stesse osservazioni valgono per il campione contenente potassio. Dopo la caratterizzazione è possibile supporre che vi sono due tipologie di siti coinvolti, facendo riferimento ai precursori ossidici della fase attiva (Figura 3.11).

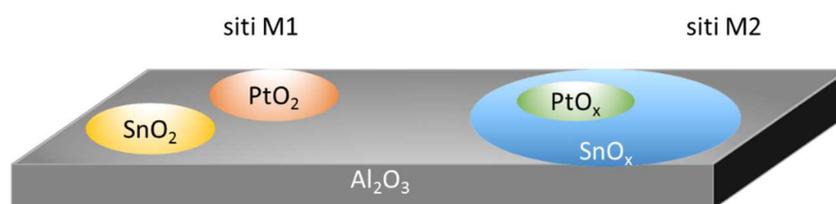


Figura 3.11 Schematizzazione dei siti di tipo M1 e siti di tipo M2 presenti nei catalizzatori Pt-Sn/ Al_2O_3

Nei siti M1, PtO_x e SnO_x non sono in contatto e il Pt⁰, che si forma a seguito della riduzione, è isolato, invece nei siti M2 Pt e Sn sono strettamente in contatto in una struttura a strati Pt-SnO_x-Al₂O₃, che può evolvere in lega a seguito della riduzione del catalizzatore.

Quindi l'aggiunta di stagno permette di passare da siti di tipo M1, responsabili delle reazioni di idrogenolisi, a siti di tipo M2, responsabili della reazione di deidrogenazione, riducendo il numero di siti che danno la formazione dei precursori dei residui carboniosi. La formazione di leghe Pt-Sn, però, porta alla presenza di una minor quantità di Pt⁰, con conseguente diminuzione della capacità deidrogenante.

3.3.2 Attività catalitica

Nelle prime prove, effettuate a 450°C, 10 bar e rapporto H₂/alimentazione 7/93 v/v, al catalizzatore PSn/Al₂O₃ è stato alimentato la miscela surrogato con (3 ppm) e senza zolfo e la miscela cherosene a basso a contenuto di zolfo (LSK). Come possiamo vedere dalla Figura 3.12 quando l'alimentazione è LSK la disattivazione del catalizzatore è più veloce, infatti il tempo impiegato per raggiungere il valore critico di 1000 NL/h/Kg_{CAT} passa da 20 h (miscela surrogato) a 8 h (LSK). La disattivazione più veloce del catalizzatore può essere dovuta sia all'effetto dell'avvelenamento da zolfo dei siti Pt che dalla composizione più complessa presente nel carburante reale, per la formazione più facile di residui carboniosi. Così si è deciso di alimentare assieme alla miscela surrogato 3 ppm di S: la produttività in H₂ diminuisce leggermente rispetto a quando si alimenta la sola miscela surrogato ma non abbastanza da giustificare le differenze osservate tra LSK e la miscela surrogato.

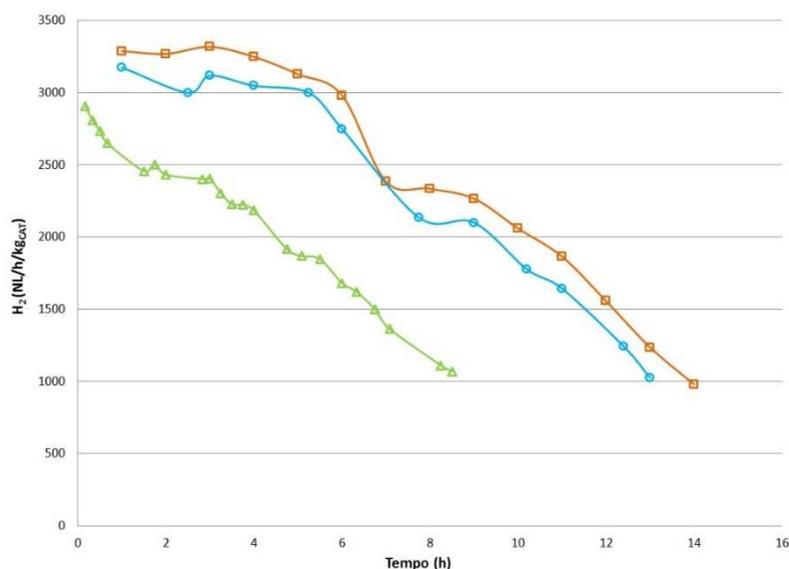


Figura 3.12 Produttività in H₂ in funzione del tempo per il catalizzatore PtSn/Al₂O₃ alimentando LSK (verde), miscela surrogato con 3 ppm di zolfo (azzurro) e miscela surrogato (arancio) a 450°C, 10 bar e rapporto H₂/alimentazione 7/93 v/v.

Quindi la disattivazione da zolfo, se presente in basso contenuto, come nel carburante LSK, è inferiore a quella correlata alla composizione idrocarburica della miscela reagente più complessa, che porta alla formazione di residui carboniosi.

È ben noto che l'acidità del supporto catalizza reazioni di cracking, isomerizzazione e di polimerizzazione (20). I catalizzatori Pt/Al₂O₃ drogati con alcali sono ampiamente utilizzati per la produzione industriale di alcheni leggeri da alcani, perché modificando l'acidità del supporto si rende possibile ridurre reazioni secondarie, diminuendo così la formazione di residui carboniosi (21,22), per questo il catalizzatore PtSn/Al₂O₃ è stato drogato con lo 0.5%wt di KOH (PtSn0.5K/Al₂O₃).

Per comprendere il ruolo della composizione della miscela e il meccanismo di reazione è stata preparata una miscela più complessa di idrocarburi, con l'aggiunta dell'8 % v/v di olefine.

I test sono stati eseguiti sui catalizzatori PtSn/Al₂O₃ (Figura 3.13) e PtSn0.5K/Al₂O₃ (Figura 3.14) alimentando la miscela surrogato, la miscela surrogato complessa e LSK. Quando si confrontano i comportamenti del catalizzatore drogato con K e non, è evidente come la velocità di disattivazione diminuisce in modo significativo per il PtSn0.5K/Al₂O₃. In particolare quest'ultimo quando si alimenta la miscela surrogato rimane attivo per più di 100 ore, a differenza PtSn/Al₂O₃ che si disattiva dopo 15 h.

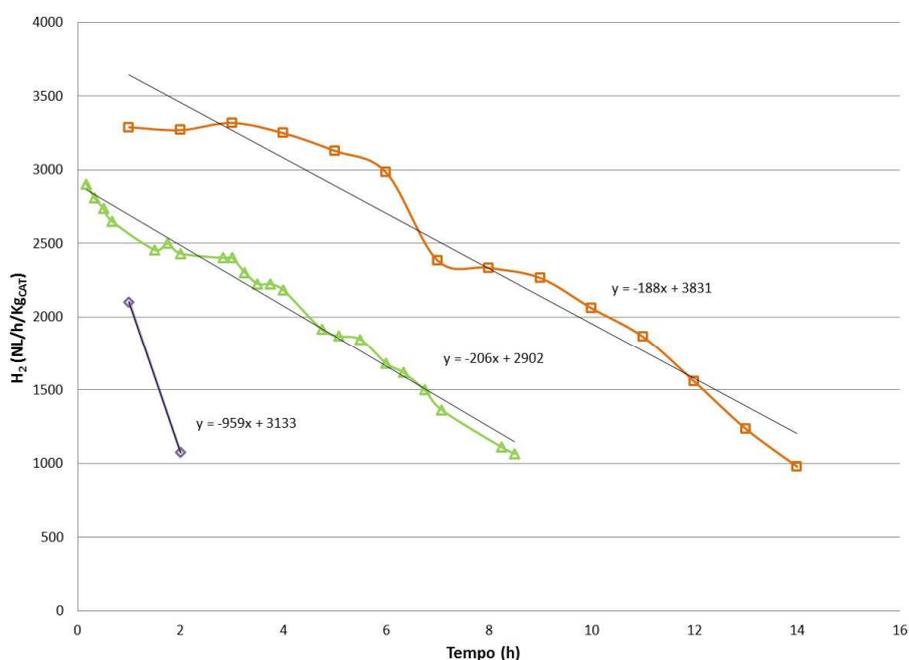


Figura 3.13 Produttività in H₂ in funzione del tempo per il catalizzatore PtSn/Al₂O₃ alimentando LSK (verde), miscela surrogato complessa (viola) e miscela surrogato (arancio) a 450°C, 10 bar e rapporto H₂/alimentazione 7/93 v/v.

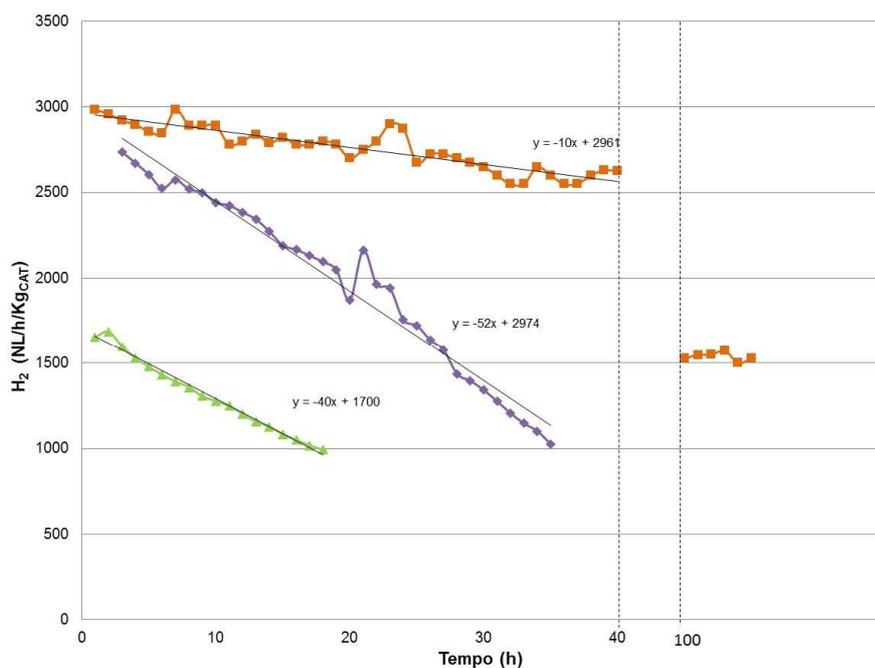


Figura 3.14 Produttività in H₂ in funzione del tempo per il catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃ alimentando LSK (verde), miscela surrogato complessa (viola) e miscela surrogato (arancio) a 450°C, 10 bar e rapporto H₂/alimentazione 7/93 v/v.

I dati riportati in Figura 3.14 indicano come, la produttività iniziale non mostra significative differenze passando da surrogato semplice a surrogato complesso, mentre ciò che varia è la velocità di disattivazione, infatti la pendenza osservata quando si alimenta surrogato complesso è molto maggiore. Come ipotizzato precedentemente, aumentando il numero di molecole cresce la quantità di specie precursori che portano alla formazione di depositi carboniosi, inoltre nel surrogato complesso si ha una maggior quantità di olefine, che portano alla formazione di una maggior quantità di residui carboniosi, tale affermazione è confermata confrontando i risultati ottenuti con il surrogato complesso ed LSK: è possibile notare come la velocità di disattivazione nel primo caso sia maggiore rispetto al secondo. Questo indica come la maggiore presenza di olefine (8%v/v contro 2%v/v) sia determinante per la stabilità del catalizzatore.

Confrontando i valori di produttività iniziale ottenuti con PtSn/Al₂O₃ (Figura 3.13) rispetto a quelli PtSn0.5K/Al₂O₃ (Figura 3.14), utilizzando le stesse tipologie di alimentazione, è possibile osservare come siano maggiori nel caso in cui si utilizzi il PtSn/Al₂O₃: il comportamento dipende dall'acidità del sistema: i siti acidi determinano una maggiore attività, poiché catalizzando reazioni di isomerizzazione, portano alla formazione di specie cicliche. Queste, essendo più facilmente deidrogenabili rispetto alle molecole lineari, permettono di ottenere produttività maggiori. L'elevata attività porta però alla formazione di un maggior numero di molecole insature, come conseguenza delle reazioni di cracking anch'esse catalizzate dall'acidità del supporto. La formazione di molecole insature e le deidrogenazioni consecutive portano alla formazione di una

maggior quantità di residui carboniosi. Infatti, a parità di tipologia di alimentazione è possibile osservare un incremento della velocità di disattivazione passando da PtSn0.5K/Al₂O₃ a PtSn/Al₂O₃. Un altro elemento interessante è determinato dalla inversione dei risultati ottenuti alimentando surrogato complesso e LSK nel PtSn/Al₂O₃ (Figura 3.13). La presenza di olefine, come detto in precedenza, porta alla formazione di una elevata quantità di residui carboniosi: nel caso in cui si utilizzi PtSn/Al₂O₃ la combinazione tra l'elevata acidità del sistema e l'alimentazione comporta una rapida disattivazione.

Per il PtSn0.5K/Al₂O₃ (Figura 3.15) la conversione delle molecole cicliche è elevata se confrontata con il dodecano e diminuisce solo leggermente nel tempo. La selettività verso il corrispondente composto aromatico è totale nel caso di metilcicloesano, mentre nel caso di decalina e tetralina la selettività verso naftalene non è totale, a causa della formazione sia di naftaleni sostituiti, che di prodotti condensati. Per questo motivo è ragionevole supporre che la formazione di idrogeno da queste due molecole è simile al valore teorico. Nel caso del dodecano la conversione non è selettiva verso un'olefina specifica.

Anche nel caso del PtSn/Al₂O₃ (Figura 3.16) la conversione mostra la stessa tendenza ma raggiunge valori più bassi in breve tempo.

Come già asserito precedentemente il ruolo degli alcali è rallentare la disattivazione data dall'acidità superficiale del supporto. È evidente, confrontando la conversione dopo 10 ore di reazione dei catalizzatori PtSn/Al₂O₃ e PtSn0.5K/Al₂O₃ alimentando miscela surrogato (Figura 3.17) che la conversione di tutte le molecole cicliche è inferiore per PtSn/Al₂O₃ (effetto di disattivazione da residui carboniosi) mentre la conversione del dodecano è superiore (effetto dell'acidità che promuove reazioni di cracking, isomerizzazione, ecc.).

È importante sottolineare l'effetto della composizione dell'alimentazione perché l'applicazione per la produzione H₂ on-board richiede l'uso di cherosene. Confrontando la conversione dopo 10 h di reazione per il PtSn0.5K/Al₂O₃ alimentando la miscela surrogato complessa e non, è evidente che, nel primo caso il dodecano mostra un'altissima conversione, non giustificata dalla produzione di H₂ (Figura 3.17). Una maggiore conversione delle molecole lineari può essere giustificata da un incremento delle reazioni di cracking per reazione delle stesse con i siti acidi del supporto. Questo determina un aumento nella formazione dei depositi carboniosi: i frammenti che vengono a formarsi agiscono da precursori dei residui carboniosi determinando la disattivazione del catalizzatore. La quantità di residui carboniosi, quindi, dipende dalle caratteristiche dell'alimentazione. Infatti, in questo caso l'alta conversione di molecole lineari è accompagnata da una disattivazione più veloce.

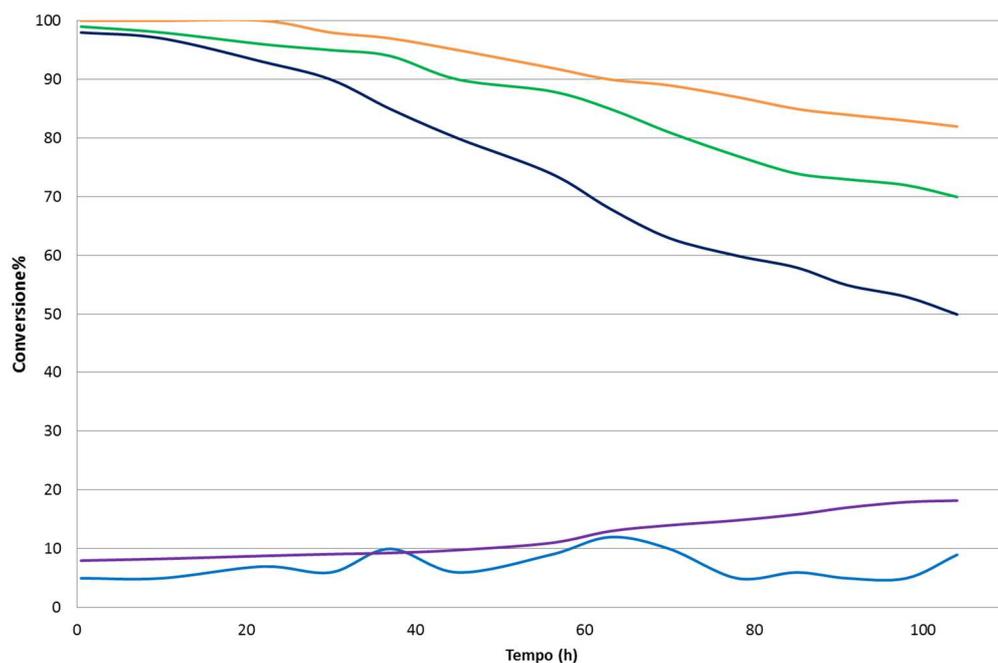


Figura 3.15 Conversione delle molecole presenti nella miscela surrogato in funzione del tempo per il catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃: dodecano (viola), metilcicloesano (blu), tertbutilbenzene (azzurro), decalina (verde), tetralina (arancio).

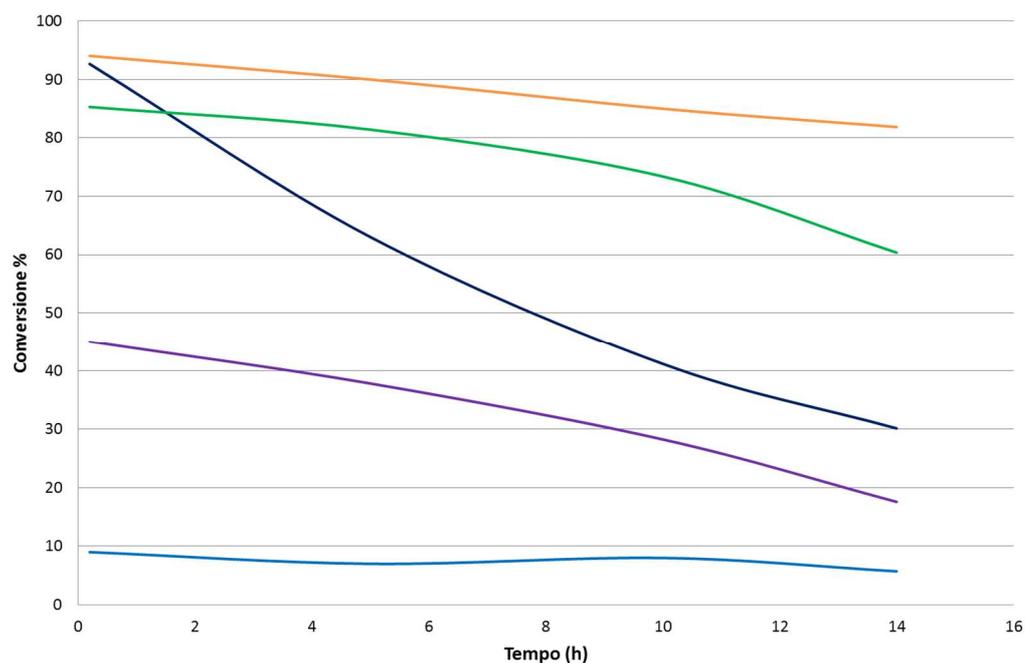


Figura 3.16 Conversione delle molecole presenti nella miscela surrogato in funzione del tempo per il catalizzatore PtSn/Al₂O₃: dodecano (viola), metilcicloesano (blu), tertbutilbenzene (azzurro), decalina (verde), tetralina (arancio).

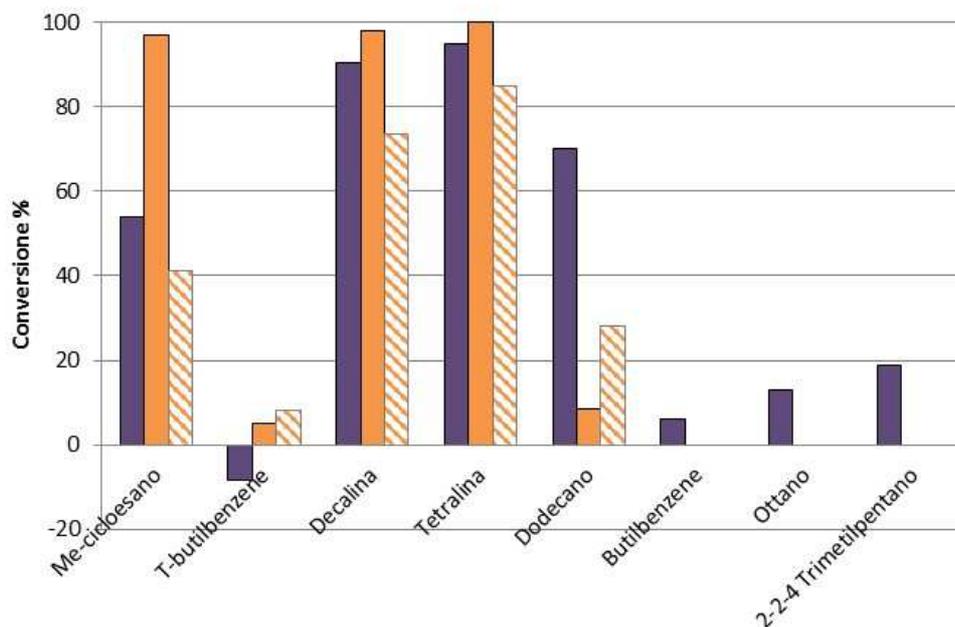


Figura 3.17 Confronto delle conversioni delle molecole presenti nelle miscele alimentate dopo 10 h di reazione per il catalizzatore PtSn0.5K con miscela surrogato complessa (viola) e con miscela surrogato (arancio); per il catalizzatore PtSn con miscela surrogato (arancio barrato).

Al fine di ottimizzare queste prestazioni promettenti, è necessario poter dimostrare come la composizione del catalizzatore influisce sul trend di disattivazione. È necessario comprendere sia il meccanismo di deidrogenazione parziale degli idrocarburi che il meccanismo di formazione dei residui carboniosi. Perciò sono state prese in considerazione molecole modello come metilcicloesano per le molecole cicliche e dodecano per le molecole lineari.

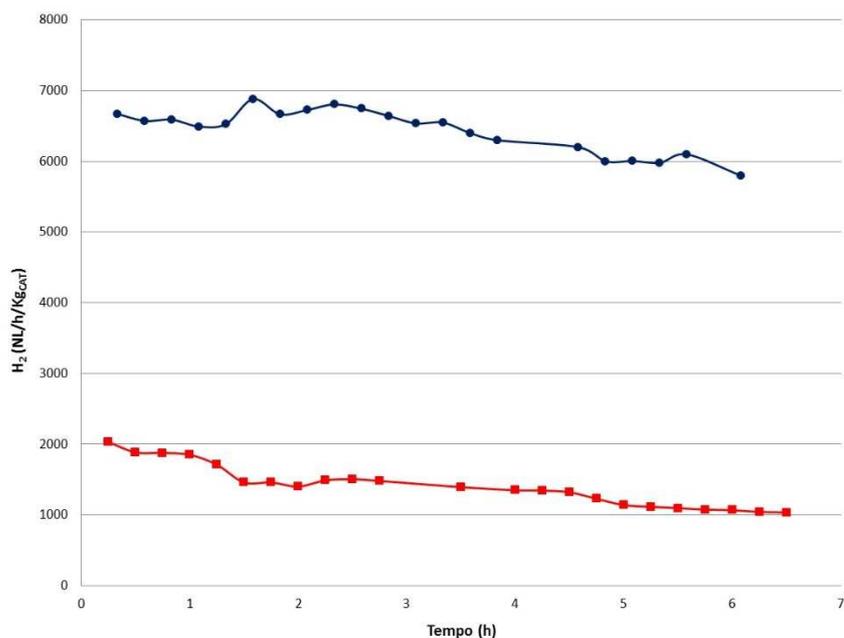


Figura 3.18 Produttività in H₂ per il catalizzatore PtSn a 450°C e 10 bar, alimentando metilcicloesano (blu) e dodecano (rosso).

Alimentando metilcicloesano si ottiene una elevata produttività ed una completa conversione del reagente. La reazione di deidrogenazione del metilcicloesano è selettiva a toluene, rilevato mediante analisi GC – MS, e porta alla formazione di 3 moli di idrogeno per mole di reagente convertito (Figura 3.19), con resa in H₂ pari al 50%.

Il dodecano dà luogo a reazioni di cracking portando alla formazione di olefine, idrocracking con formazione di alcani leggeri, catalizzate dai siti acidi del supporto e deidrociclizzazione con formazione di alchilati aromatici e composti ciclici insaturi, che necessitano sia del metallo nobile che dei siti acidi. Come si può notare dallo schema di reazione (Figura 3.20), solo la reazione di deidrociclizzazione porta alla produzione di idrogeno. Nel caso del dodecano il rapporto molare tra H₂ prodotto/moli di dodecano convertite è pari a 1.18 con il 5% di resa in H₂.

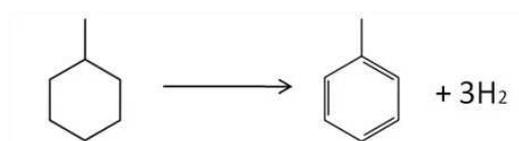


Figura 3.19 Schema della reazione di deidrogenazione del metil-cicloesano

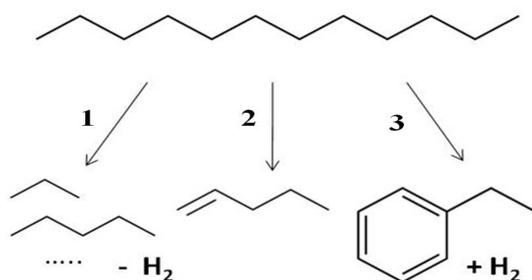


Figura 3.20 Schema delle reazioni di idrocracking (1), cracking (2), e deidrociclizzazione (3) del dodecano

Dalla Figura 3.18 è interessante osservare come la velocità di disattivazione del catalizzatore sembri abbastanza simile. Nel caso del metilcicloesano la durata complessiva della reazione, prima di raggiungere una produttività di idrogeno pari a 1000 NL/h*Kg_{CAT}, sarà notevolmente maggiore in quanto si parte da una produttività iniziale quasi quattro volte più alta.

La produzione di H₂ ottenuta con la miscela surrogato è intermedia a quelle ottenute con le due singole molecole modello, ma il comportamento è solo apparentemente intermedio, poiché considerando la conversione di ogni reagente della miscela surrogato si osserva un effetto competitivo tra le molecole che influenza la reattività di cicloalcani: la conversione del metilcicloesano, nel caso in cui venga alimentato da solo è pari al 100% mentre se alimentato in miscela la sua conversione subisce un calo pari al 75%.

La caratterizzazione dei residui carboniosi presenti sui catalizzatori esausti è il miglior modo per ottenere informazioni sul meccanismo di disattivazione. Per questo motivo si è utilizzata la spettroscopia Raman, ampiamente diffusa per identificare i materiali carboniosi, come diamante, grafite, fullereni e nanotubi di carbonio. Le caratteristiche del carbone sono infatti visibili mediante spettri Raman nella regione tra 800-2000 cm^{-1} : gli atomi di carbonio sp^3 , sp^2 ed sp^1 hanno un gap energetico compreso tra 0 e 5.5 eV, che corrisponde al range energetico dei sistemi IR-Vis-UV-Raman.

Nel nostro caso si è focalizzata l'attenzione sulla regione cosiddetta del primo ordine (1000-1800 cm^{-1}) utilizzando come laser quello con lunghezza d'onda di 781 nm. In letteratura sono riportati diversi studi del carbone con analisi Raman "multi-wavelength", in cui si confrontano le dispersioni delle bande G e D1 al variare della lunghezza d'onda del laser incedente, al fine di valutare il grado di ordine e la natura più o meno cristallina del carbone (23, 24). Nel nostro studio, per confrontare qualitativamente le diverse specie di depositi carboniosi formati sui catalizzatori, si sono registrati gli spettri Raman usando unicamente il laser a diodo (781 nm). Il carbone ordinato e il carbone disordinato sono identificati in uno spettro Raman grazie ad alcune bande caratteristiche. Le bande del carbone ordinato sono le seguenti:

- Banda G, 1580 cm^{-1} : grafite cristallina (simmetria E_{2g2}). Questa banda è dovuta allo stretching degli atomi di C sp^2 , sia presenti come strati aromatici sia come catene.
- Banda D1, 1350 cm^{-1} : diamond-like (simmetria A_{1g}). Questa banda corrisponde a una struttura intermedia tra grafite sp^2 e carbonio tetraedrico sp^3 . Essa è associata alla rottura della simmetria che avviene ai bordi degli strati grafiteici, dove possono trovarsi atomi di C sp^3 che si comportano da linkage tra i diversi strati sp^2 .

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

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

- Banda D4, 1200 cm⁻¹ (simmetria A_{1g}). E' attribuita alle vibrazioni dei reticoli disordinati della grafite, in particolare alle vibrazioni di C sp² ed sp³ di polieni e di impurezze ioniche.

Per indagare il tipo di carbone e risalire al meccanismo di disattivazione, si sono eseguiti gli spettri Raman sui campioni scaricati PtSn/Al₂O₃ e PtSn0.5K/Al₂O₃ relativi alle prove catalitiche dove sono state alimentate le diverse miscele di reazione. Successivamente sugli spettri è stata eseguita la convoluzione con fitting dei picchi caratteristici calcolati su un modello misto Gaussiana e Lorentziana.

Andando a confrontare gli spettri del catalizzatore PtSn/Al₂O₃ dove è stato alimentato metilcicloesano e dodecano, rispettivamente Figura 3.21 e Figura 3.22, sono significativamente diversi.

Il campione scaricato dopo reazione con dodecano mostra una intensità dei segnali relativi ai depositi carboniosi di gran lunga maggiore rispetto a quelli del catalizzatore scaricato dopo reazione con metilcicloesano, a parità di numero di ore; questo porta a dedurre che quando si alimentano molecole cicliche si deposita una quantità inferiore di carbone.

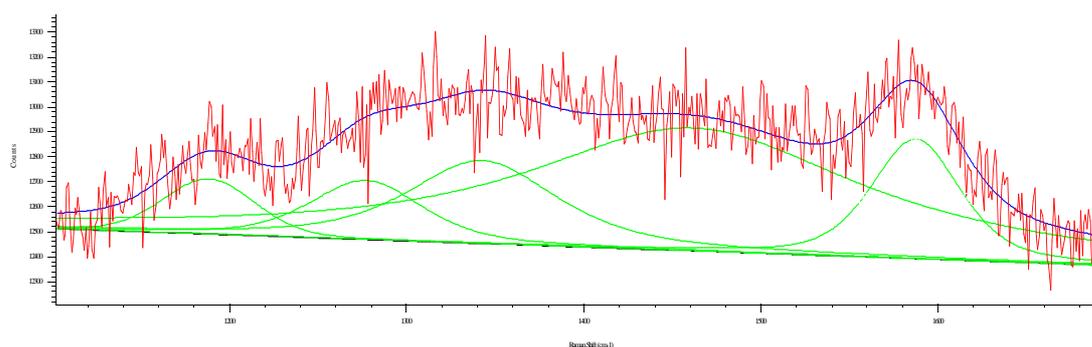


Figura 3.21 Spettro Raman registrato per il campione PtSn/Al₂O₃ scaricato dopo la prova catalitica con metilcicloesano

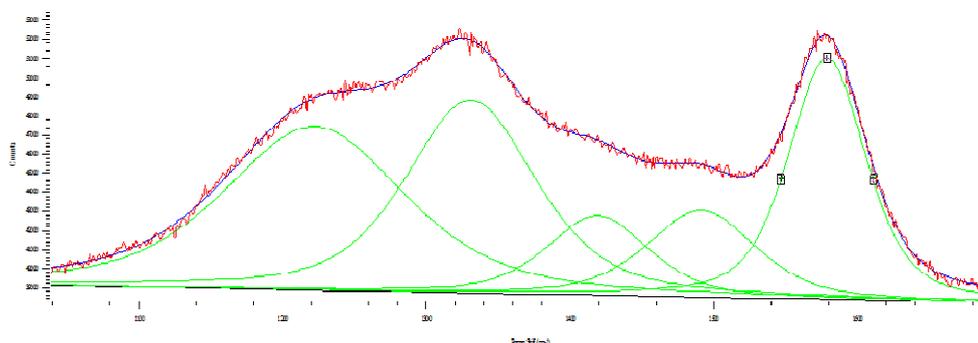


Figura 3.22 Spettro Raman registrato per il campione PtSn/Al₂O₃ scaricato dopo la prova catalitica con dodecano

Per quanto riguarda le caratteristiche morfologiche del carbone, si osserva che il coke formato da metilcicloesano è principalmente di tipo amorfo, poiché prevalgono nettamente le bande D2, D3

e D4 sulle bande G e D1. Nello spettro relativo alla prova con dodecano sono invece molto più evidenti le bande G e D1.

A dimostrazione del fatto che il carbone ha caratteristiche più cristalline simili alla grafite si è eseguita una valutazione quantitativa per stimare il grado di ordine del carbone nei diversi campioni, rapportando le intensità delle bande G+D1, rispetto alle bande D2+D3+D4.

Anche se la spettroscopia Raman eseguita senza l'impiego di un appropriato standard non è una tecnica quantitativa è comunque vero che la intensità del segnale è di fatto correlata alla quantità di molecole che lo generano, si è così eseguita una valutazione quantitativa per stimare il grado d'ordine del carbone nei diversi campioni rapportando l'intensità delle bande G + D1 (carbone ordinato) con le bande D2+D3+D4 (carbone disordinato), tramite la seguente equazione:

$$\frac{\sum_{i=1}^n \frac{I(G \text{ band})_i}{n} + \sum_{i=1}^n \frac{I(D1 \text{ band})_i}{n}}{\sum_{i=1}^n \frac{I(D2 \text{ band})_i}{n} + \sum_{i=1}^n \frac{I(D3 \text{ band})_i}{n} + \sum_{i=1}^n \frac{I(D4 \text{ band})_i}{n}} = \frac{O}{D}$$

Dove: I (x band)_i è l'intensità della banda x per l'i-th spettro; n è il numero totale degli spettri effettuati.

Questo rapporto rappresenta una stima del grado di ordine dei depositi carboniosi sulla superficie catalitica, i valori ottenuti possiamo vederli in Tabella 3.4.

	PtSn Metilcicloesano	PtSn Dodecano	PtSn0.5K Dodecano	PtSn Miscela surrogato	PtSn0.5K Miscela surrogato	PtSn0.5K Miscela surrogato complessa	PtSn0.5K LSK	PtSn LSK
(G+D1)=O	84889	2596000	726876	8144650	6312425	37218	1634176	646470
(D2+D3+D4)=D	216404	2737163	921271	8967007	1168967 5	26742	2250371	606096
O/D	0.39	0.93	0.79	0.90	0.54	1.39	0.73	1.07

Tabella 3.4 Intensità e relativo rapporto O/D per i catalizzatori PtSn e PtSn0.5K dopo reazione con relative miscele di alimentazione.

Osservando i risultati riportati in Tabella 3.4, emerge che il carbone da metilcicloesano è nettamente più amorfo rispetto a quello da dodecano, poiché nel primo caso il rapporto ordinato/disordinato è inferiore a 1, mentre per il dodecano è prossimo a 1.

Da questi risultati è possibile affermare che il metilcicloesano e il dodecano sono responsabili di un diverso meccanismo di disattivazione, che è dovuto sostanzialmente alla formazione di un diverso tipo di carbone. Nel caso del metilcicloesano, la deidrogenazione è selettiva a toluene e quindi in mancanza di precursori olefinici i residui carboniosi che si formano sono di tipo disordinato. Al contrario per il dodecano, la deidrogenazione e le reazioni secondarie portano ad una serie di olefine, precursori del carbone grafítico e di aromatici alchil-sostituiti in grado di sviluppare per alchilazione e condensazioni successive sia carbone amorfo che ordinato.

Per valutare come cambiano le specie di carbone al variare dell'acidità del supporto, a parità di reagente alimentato, dodecano, si è effettuata l'analisi Raman sul catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃. Osservando la Figura 3.23, si nota che il contributo della banda D3 estesa da 1400 a 1500 cm⁻¹ è più evidente rispetto a quanto osservato per il PtSn/Al₂O₃ nella medesima prova catalitica con dodecano.

La minore acidità del supporto comporta un aumento del carbone amorfo, poiché si riducono le reazioni di cracking e di polimerizzazione responsabili della formazione del carbone a partire da precursori olefinici. A confermare questo, è riportata la stima quantitativa del rapporto carbone ordinato/carbone disordinato, espresso come rapporto tra le intensità dei picchi (Tabella 3.4).

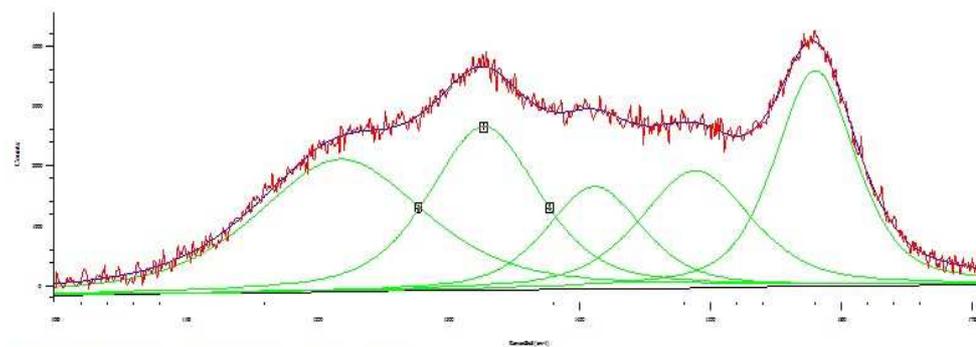


Figura 3.23 Spettro Raman registrato per il campione PtSn0.5K scaricato dopo la prova catalitica con dodecano

Per confermare i risultati ottenuti con la spettroscopia Raman si è utilizzata l'ossidazione in programmata di temperatura, O₂-TPO, che consiste in un trattamento termico in 5% O₂/He il cui scopo è quello di bruciare il carbone depositato sui catalizzatori scaricati.

In funzione del grado di ordine del carbone varia la facilità con cui brucia: tanto più alta è la temperatura di combustione, tanto più il carbone ha una struttura ordinata, di tipo grafítico o "diamond-like", che lo rende più difficile da bruciare. Oltre ad avere una struttura ordinata, si

deposita tipicamente sul supporto acido, con il quale stabilisce un'interazione molto forte: per questo la sua temperatura di combustione è molto alta, in genere oltre i 500 °C (25, 26). Il carbone amorfo, che generalmente si trova depositato sul sito metallico, brucia a temperature relativamente basse, comprese tra 380-400 °C. A temperature intermedie tra 400-500 °C brucia il carbone parzialmente grafítico, che si trova su siti acidi strettamente in contatto con altrettanti siti metallici.

In Figura 3.24 sono riportati i profili di ossidazione fino a 800 °C dei catalizzatori esausti PtSn/Al₂O₃ e PtSn0.5K/Al₂O₃. Per entrambi i campioni si osservano due picchi relativi alla produzione di CO_x, a temperature diverse: nel caso del PtSn/Al₂O₃ i massimi sono a 470 °C e a 550 °C, mentre per il PtSn0.5K/Al₂O₃ sono a 440 °C e a 500 °C. Come atteso, il carbone prodotto da dodecano per il PtSn0.5K/Al₂O₃ brucia a una temperatura inferiore rispetto al carbone formato sul PtSn/Al₂O₃, poiché la minore acidità fa aumentare il contributo della parte amorfa, più facile da bruciare. Questo risultato conferma quanto osservato al Raman, e permette di affermare che l'acidità del supporto ha un effetto significativo sulla reattività e sulla disattivazione del catalizzatore.

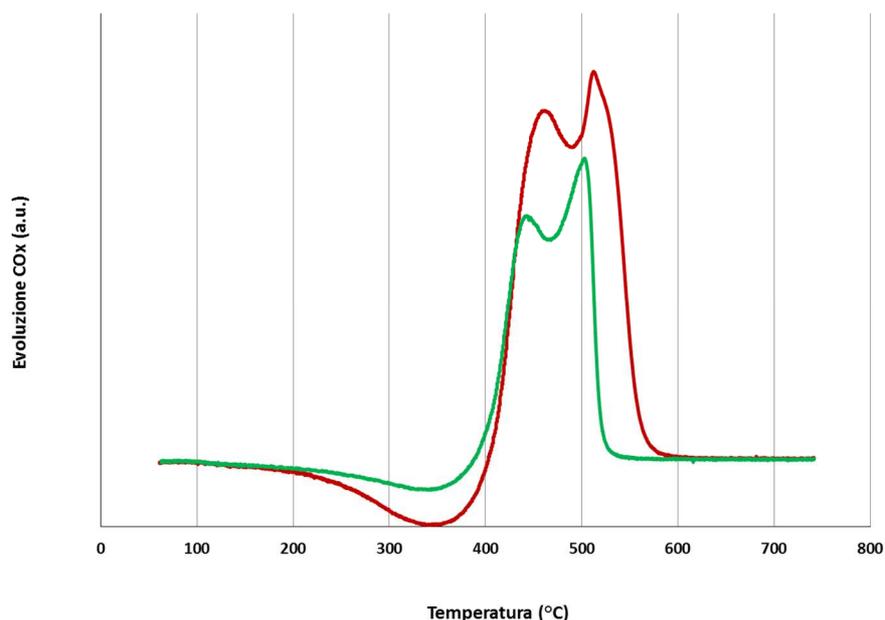


Figura 3.24 Profilo di ossidazione dei catalizzatori esausti PtSn/Al₂O₃ (rosso) e PtSn0.5K/Al₂O₃ (verde), in seguito alla prova catalitica con dodecano.

La medesima analisi O₂-TPO a 800 °C (Figura 3.25) è stata eseguita anche per il catalizzatore PtSn/Al₂O₃ a seguito della prova con metilcicloesano, vi è la presenza di un unico picco relativo alla produzione di CO_x a 400 °C. Rispetto ai campioni scaricati dopo la prova con dodecano il

carbone ha una temperatura di combustione notevolmente inferiore e ciò conferma chiaramente quanto osservato tramite gli spettri Raman: la temperatura di combustione determinata dall'analisi O₂-TPO permette di affermare che il carbone formato dalla deidrogenazione del metilcicloesano ha una struttura sostanzialmente amorfa, rendendo la sua combustione più facile rispetto a quella del carbone grafítico che invece si forma quando si esegue la reazione con dodecano.

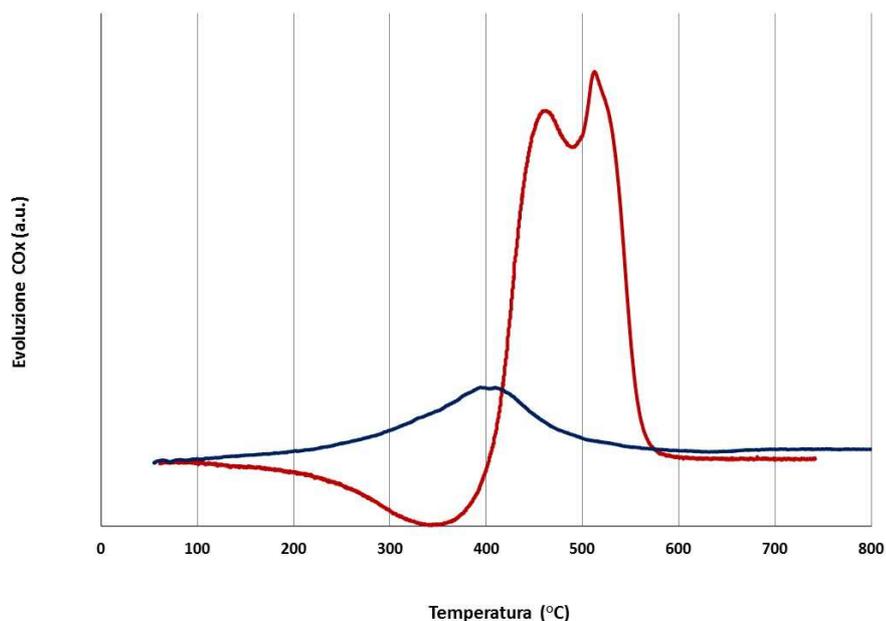


Figura 3.25 Profilo di ossidazione del catalizzatore esausto PtSn/Al₂O₃ in seguito alla prova con dodecano (rosso) e metilcicloesano (blu).

Dopo aver studiato il comportamento delle molecole modello si è effettuato lo studio sulle miscele complesse, confrontando inizialmente lo stesso catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃ disattivato con tre miscele di alimentazione differenti quali, miscela surrogato (Figura 3.26), miscela surrogato complessa (Figura 3.27) e LSK (Figura 3.28).

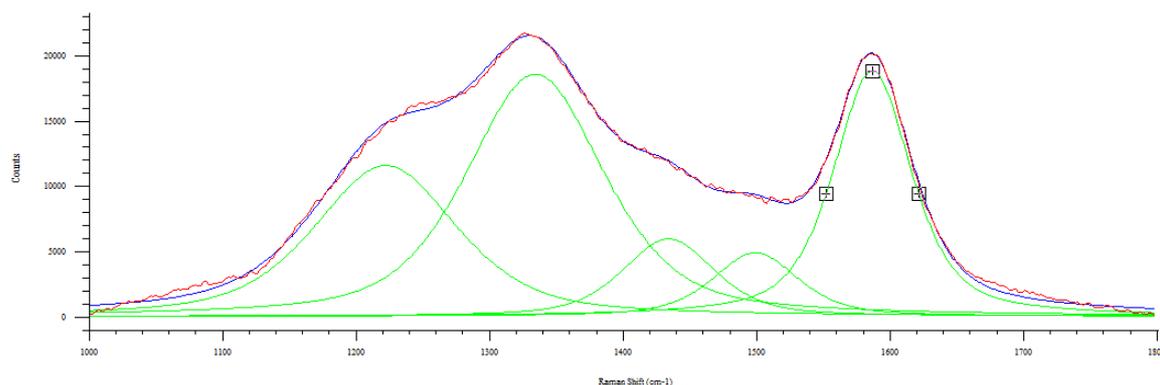


Figura 3.26 Spettro Raman registrato per il campione PtSn0.5K/Al₂O₃ scaricato dopo la prova catalitica con surrogato semplice

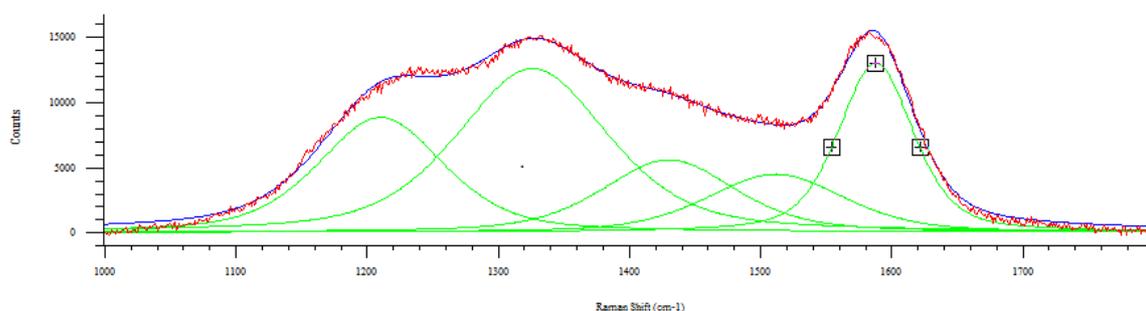


Figura 3.27 Spettro Raman registrato per il campione PtSn0.5K/Al₂O₃ scaricato dopo la prova catalitica con surrogato complesso

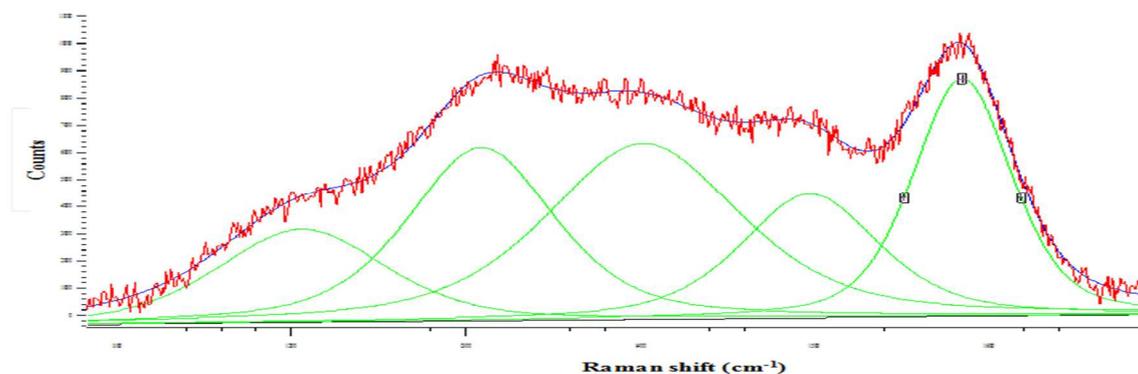


Figura 3.28 Spettro Raman registrato per il campione PtSn0.5K/Al₂O₃ scaricato dopo la prova catalitica con LSK.

Dai dati ottenuti dagli spettri e riportati in Tabella 3.4 si può vedere come il carbone che viene a formarsi alimentando il surrogato complesso sia caratterizzato da un elevato grado d'ordine, circa il doppio rispetto a quello osservato sul catalizzatore disattivato con LSK con il rapporto O/D pari a 1,39 rispetto a 0.73 per LSK. In Figura 3.29 vengono riportati profili delle analisi in programmata di temperatura O₂-TPO ottenuti per i tre campioni scaricati.

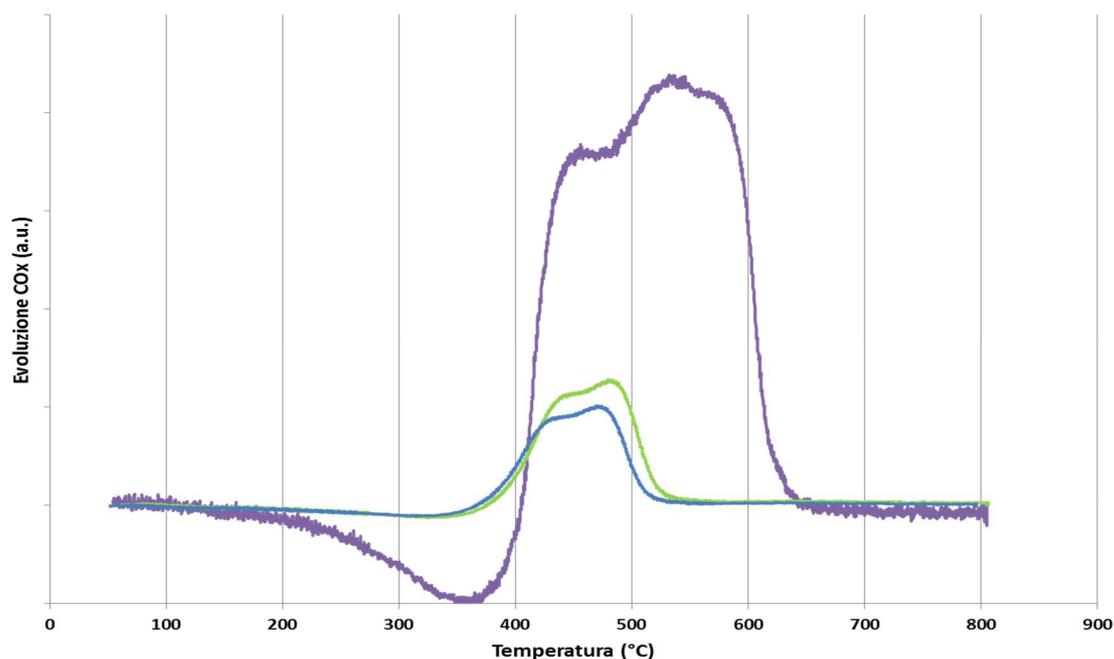


Figura 3.29 O₂-TPO su catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃ disattivato con surrogato semplice (azzurro), surrogato complesso (viola) e LSK(verde).

Come mostrato in Figura 3.29, i campioni disattivati con surrogato semplice e LSK sono molto simili, mostrano un picco a 480°C ed una spalla a 440°C: il primo segnale è attribuibile a carbone di natura semi ordinata, mentre il secondo ad uno con un maggior grado di disordine.

Osservando la curva relativa al campione disattivato con la miscela complessa si nota la presenza di tre tipologie di carbone. Il primo picco, a 460°C, corrisponde ad una tipologia di carbone semi ordinato; il picco a 540°C e la spalla a 580°C corrispondono alla combustione di due tipologie di depositi carboniosi con un grado di ordine molto elevato, superiore a quello presente sul campione disattivato con LSK.

La presenza di tipologie di carbone a così elevato grado d'ordine, a conferma di quanto osservato nell'analisi Raman, dà indicazioni di come la tipologia di molecole sia determinante nella produzione di residui carboniosi. Nel nostro caso è possibile affermare che sia l'isoprene, e quindi più in generale le olefine, a determinare la formazione di questa tipologia di depositi carboniosi. Essendo caratterizzata da doppi legami e da un carbonio terziario è estremamente reattiva; i siti acidi catalizzano le reazioni di isomerizzazione e polimerizzazione, portando alla formazione di una notevole quantità di depositi carboniosi.

Oltre all'influenza delle miscele alimentate, è necessario confrontare gli spettri Raman per i campioni PtSn/Al₂O₃ e PtSn0.5K/Al₂O₃ esausti dopo la prova catalitica con LSK, al fine di valutare le possibili differenze nel carbone depositato, modificando l'acidità del supporto. Confrontando la Figura 3.28 con la Figura 3.30, si nota chiaramente che il contributo della banda D3 estesa da 1400

a 1500 cm^{-1} è più evidente per il $\text{PtSn0.5K/Al}_2\text{O}_3$ rispetto al $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$. Anche in questo caso si conferma quanto osservato nelle prove effettuate con molecole modello, ovvero che la riduzione dell'acidità del catalizzatore comporta un aumento del carbone amorfo.

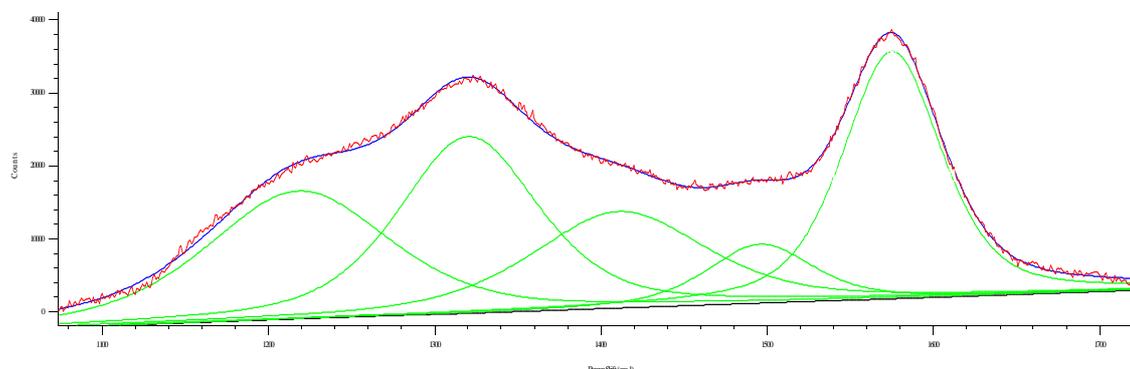


Figura 3.30 Spettro Raman registrato per il campione $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$ scaricato dopo la prova catalitica con LSK.

L'effetto dell'acidità nella formazione dei residui carboniosi è confermato anche dalle stime quantitative relative al rapporto carbone ordinato/carbone disordinato (Tabella 3.4). I valori mostrano come la differenza tra i diversi gradi di ordine del carbone sia ancor più marcata nel caso di miscele complesse come il cherosene.

Dai profili di ossidazione riportati in Figura 3.31 si osserva che nei due catalizzatori disattivati il carbone brucia a temperature diverse, in particolare per il $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$ si hanno una spalla a $430\text{ }^\circ\text{C}$ e un picco significativo a $580\text{ }^\circ\text{C}$, mentre per il $\text{PtSn0.5K/Al}_2\text{O}_3$ si osservano una spalla a $460\text{ }^\circ\text{C}$ e un picco intenso a $540\text{ }^\circ\text{C}$. Da questi risultati si evince che il carbone presente sul $\text{PtSn0.5K/Al}_2\text{O}_3$ viene bruciato più facilmente poiché la minore temperatura di combustione rilevata è decisamente inferiore rispetto a quella osservata per il $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$, a parità di condizioni di reazione. Inoltre, se si considera che l'area dei picchi è proporzionale all'evoluzione di CO e CO₂, emerge chiaramente che il carbone prodotto sul $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$ è significativamente maggiore rispetto a quello prodotto sul $\text{PtSn0.5K/Al}_2\text{O}_3$. Questo dato è significativo poiché conferma quanto messo in luce negli spettri Raman.

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

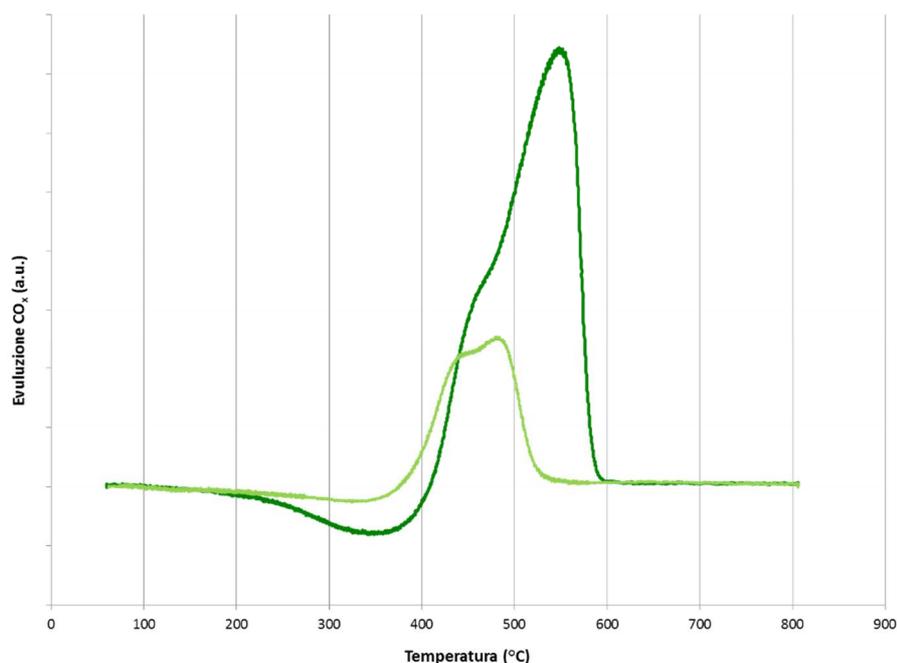


Figura 3.31 Profilo di ossidazione dei catalizzatori esausti PtSn/Al₂O₃ (verde scuro) e PtSn0.5K/Al₂O₃ (verde) in seguito alla prova catalitica con LSK.

Concludendo quando si confrontano i valori del rapporto O/D per i catalizzatori PtSn/Al₂O₃ e PtSn0.5K/Al₂O₃ è chiaro che l'ordine dei composti carboniosi decresce dal catalizzatore senza K al catalizzatore dove è presente. Per il catalizzatore PtSn/Al₂O₃ confrontando il grado d'ordine delle singole molecole alimentate emerge che i residui carboniosi nel caso del metilcicloesano sono più amorfi rispetto al dodecano. Per il catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃ se si osservano le alimentazione inviate al catalizzatore, aumentando la quantità di olefine nella miscela, la quantità di carbone ordinato aumenta in questo ordine surrogato semplice < LSK < surrogato complesso.

Per riassumere le considerazioni fatte sopra in una possibile reazione, per la disattivazione dei catalizzatori contenenti sia siti acidi che metalli nobili, viene riportato il seguente schema (Figura 3.32):

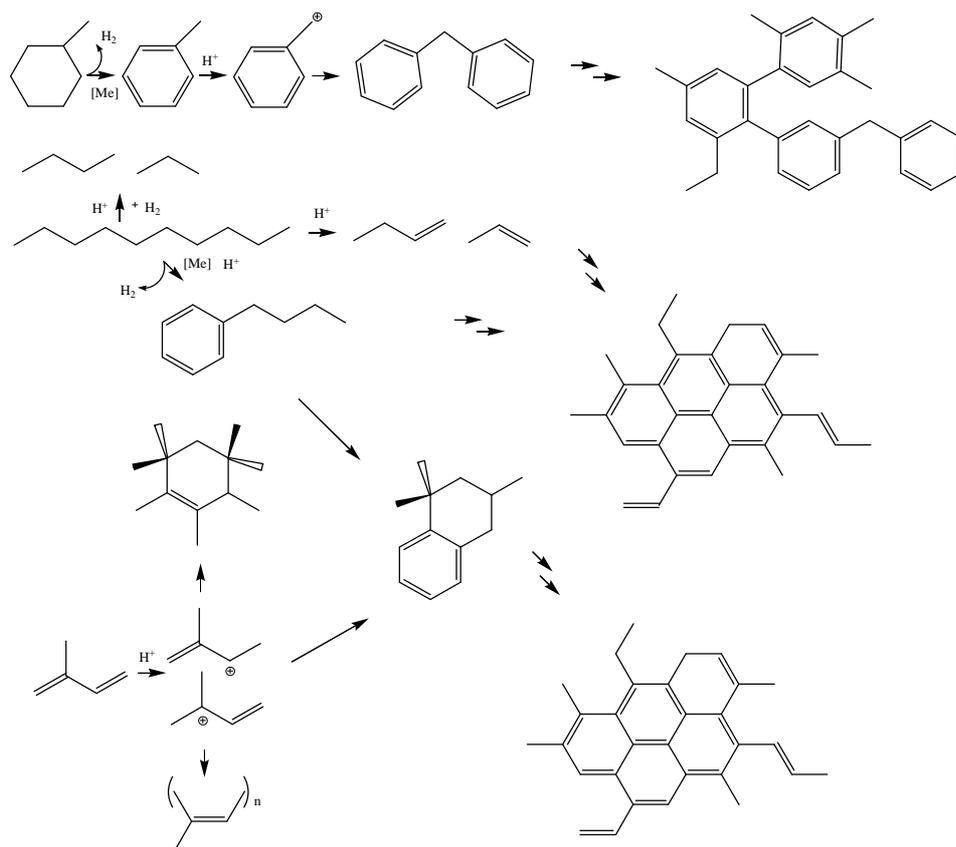


Figura 3.32 Possibile meccanismo per la formazione di residui carboniosi.

È possibile osservare che la formazione di un tipo di composto carbonioso è strettamente legato alla natura del reagente alimentato, dalla presenza dei siti acidi e dalle proprietà di deidrogenazione della fase attiva. Per quanto riguarda la natura del reagente alimentato, è possibile rilevare la seguente scala di reattività: olefine > alcani > aromatici > saturi molecole cicliche. Quando una molecola ciclica è presente in una miscela, la deidrogenazione diminuisce per effetto competitivo, anche se il tasso di formazione di composti carboniosi aumenta perché il carbocatione formato sul sito acido può facilmente reagire con molecole aromatiche. In conclusione, il meccanismo di disattivazione dei catalizzatori mediante formazione di residui carboniosi è molto complesso quando si considerano più di una classe di molecole; tuttavia, è possibile definire alcune linee guida alimentando un vero e proprio carburante complesso, in termini di condizione di reazione e di messa a punto delle proprietà catalitiche.

3.3.3 Rigenerazione

Per ridurre l'impatto economico dei catalizzatori sul processo di deidrogenazione ci si è concentrati sulla possibilità di rigenerarli, poiché è possibile rimuovere almeno in parte i residui

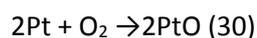
carboniosi depositati sulla superficie del catalizzatore, in modo da ripristinarne le caratteristiche iniziali.

È necessario però effettuare sui campioni disattivati dei pretrattamenti con N₂ o H₂ (27), nel primo caso si ha un desorbimento dei residui carboniosi per craking delle molecole, mentre utilizzando H₂ si può osservare anche un fenomeno di idrogenolisi degli idrocarburi, catalizzato dallo stesso Pt. Entrambi i trattamenti permettono di ottenere un parziale recupero dell'area superficiale, dovuto alla rimozione di una parte di carbone, in particolare le molecole con un numero di atomi di carbonio compreso tra 10 e 37, mentre un'altra parte resta comunque legata al catalizzatore per effetto di un forte adsorbimento delle molecole più pesanti o per trasformazione, a seguito delle reazioni di cracking ed idrogenolisi, in carbone "non solubile". In seguito al pretrattamento in idrogeno il metallo attivo del catalizzatore risulta essere parzialmente ridotto e il carbone che viene rimosso è associato ad esso.

La rimozione dei residui carboniosi avviene mediante la combustione con aria o una miscela di aria ed inerte, ed essendo una reazione fortemente esotermica il controllo della temperatura è fondamentale per non alterare le interazioni Pt-Sn, poichè un effetto dell'aumento della temperatura è la sinterizzazione dell'allumina e la segregazione dello stagno dal platino (28).

La rimozione del carbone può avvenire anche con l'anidride carbonica, dando una reazione endotermica (29), ma questa tecnica non è utilizzata in quanto la rimozione del coke è di tipo parziale, con il vapore d'acqua, ma comporta una progressiva ed irreversibile sinterizzazione dell'allumina, con idrogeno, dove l'esotermicità della reazione è più contenuta di quella che utilizza ossigeno (30, 31). Per rimuovere il carbone a basse temperature (125°C-150°C) può essere utilizzato l'ozono (28), bilanciando l'aumento della velocità di combustione del carbone e di decomposizione dell'ozono. Questo agente ossidante viene attivato dalla γ -Al₂O₃ e la combustione parte dal supporto che procede sul carbone depositato sulla fase attiva metallica per spillover dell'ossigeno. Aumentando la temperatura prevale il fenomeno di decomposizione dell'ozono e combustione ad opera dell'ossigeno.

A temperature maggiori è possibile effettuare una rigenerazione ad opera dell'ossigeno, a differenza di quella dell'ozono, viene attivata per dissociazione sul metallo, secondo il meccanismo:



per poi proseguire sul supporto mediante spilt-over dell'ossigeno attivato.

Rispetto all'ossidazione con ozono, che necessita di un tempo di rigenerazione maggiore, poiché la combustione parte dal supporto, nel caso dell'ossigeno vi è un più rapido recupero dell'attività in quanto il primo carbone rimosso è quello associato alla fase attiva. Nella rigenerazione in

ossigeno, quindi, la combustione parte dai depositi sul Pt (caratterizzati da maggior rapporto H/C) per effetto della sua azione catalitica. L'ultima parte di carbone che viene rimosso è quello più distante dai siti attivi, con un minor rapporto H/C.

Il fattore fondamentale durante la rigenerazione è la temperatura perché influenza direttamente la stabilità della fase metallica e del supporto. Aumentando la temperatura si dovrebbe ottenere un maggior recupero dell'area superficiale, della porosità e conseguentemente dell'attività catalitica, ma aumentandola oltre i 450°C è possibile osservare una sinterizzazione della fase attiva con conseguente perdita di area superficiale. In funzione della temperatura a cui si esegue la rigenerazione, è necessario variare il tempo del trattamento e viceversa (32).

Per questo motivo sono state effettuate prove catalitiche utilizzando il catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃ disattivato con LSK.

Sono state eseguite prove preliminari di rigenerazione del catalizzatore disattivato in reattore di quarzo (Figura 3.33) per identificare le condizioni di rigenerazione ottimali, per il ripristino dell'attività catalitica. È stato effettuato un pretrattamento in idrogeno per la rimozione dei composti organici assorbiti sul catalizzatore, successivamente un breve stazionamento in elio ha invece la funzione di rimuovere l'idrogeno, prima di effettuare il trattamento con aria.

Per valutare la quantità di deposito carbonioso rimasto sulla superficie del catalizzatore i campioni "rigenerati" sono stati sottoposti ad analisi O₂-TPO (Figura 3.34).

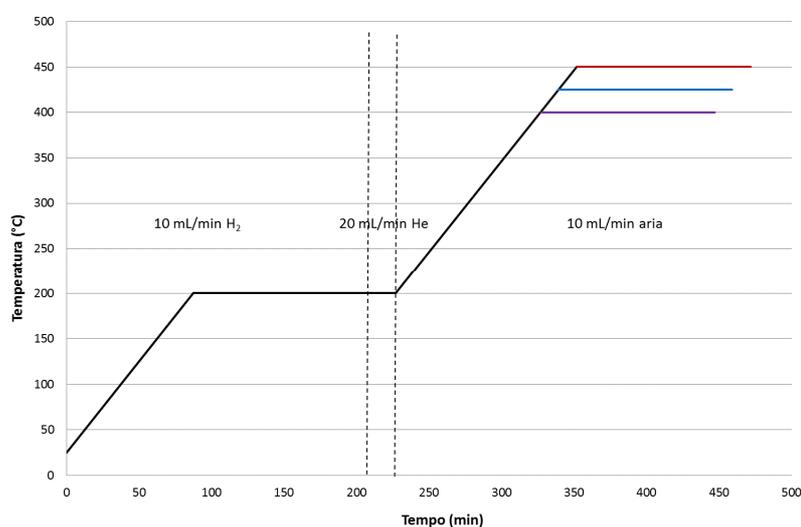


Figura 3.33 Condizioni di rigenerazione mantenute nel reattore di quarzo a pressione atmosferica a diversa temperatura: 400°C (viola), 425°C (azzurro) e 450°C (rosso).

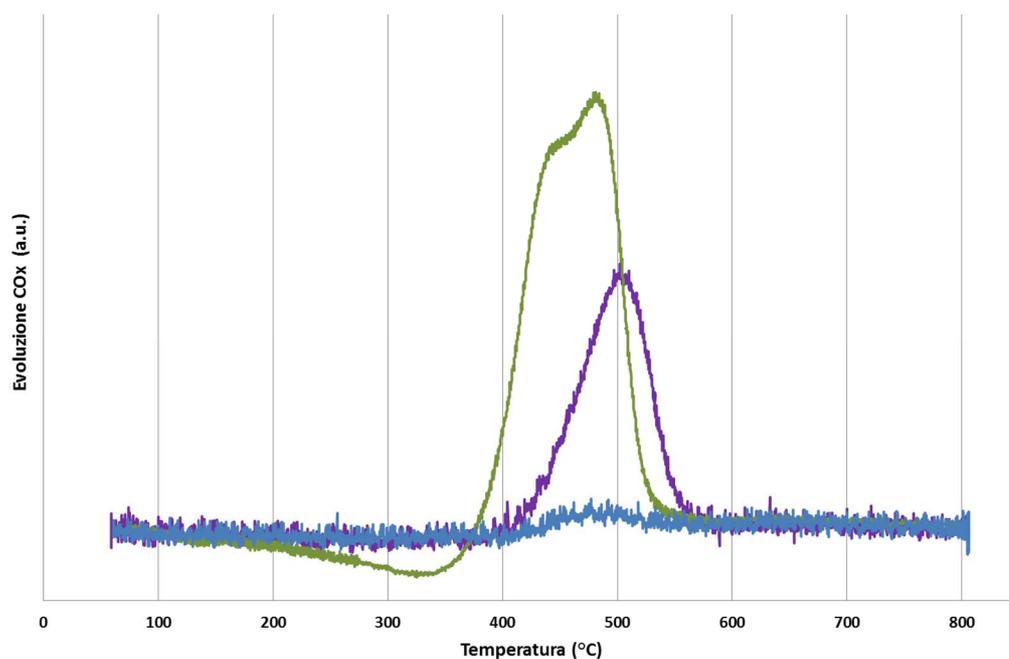


Figura 3.34 O₂-TPO sul catalizzatore PtSn_{0.5}K/Al₂O₃ disattivato con LSK (verde) e rigenerato in reattore di quarzo a 400°C (viola) e 425°C (azzurro).

Confrontando il catalizzatore disattivato con LSK e il catalizzatore rigenerato a 400°C si può osservare come la temperatura di combustione del residuo carbonioso si sposti da 480°C a 500°C, questo accade probabilmente perché il campione non raggiunge omogeneamente la temperatura tale da permetterne la combustione, ma vi è la formazione di ulteriori legami che portano ad ottenere una forma più ordinata, caratterizzata da una maggiore temperatura di combustione.

È evidente che a 425°C i depositi carboniosi sono già completamente rimossi e sulla base di questo risultato questa temperatura è stata presa come riferimento iniziale per i successivi test sull'impianto.

Per valutare come la temperatura di rigenerazione influenzasse l'attività del catalizzatore sono stati effettuati più cicli reazione/rigenerazione, alimentando LSK. La rigenerazione è avvenuta in flusso di aria (100% v/v), dopo un pretrattamento con idrogeno per rimuovere i composti organici volatili adsorbiti sul catalizzatore, con velocità di riscaldamento pari 2°C/min e a diverse temperature (425°C, 475°C e 550°C) con stazionamento di 2 ore a pressione atmosferica. In Figura 3.35 vengono riportati i risultati ottenuti.

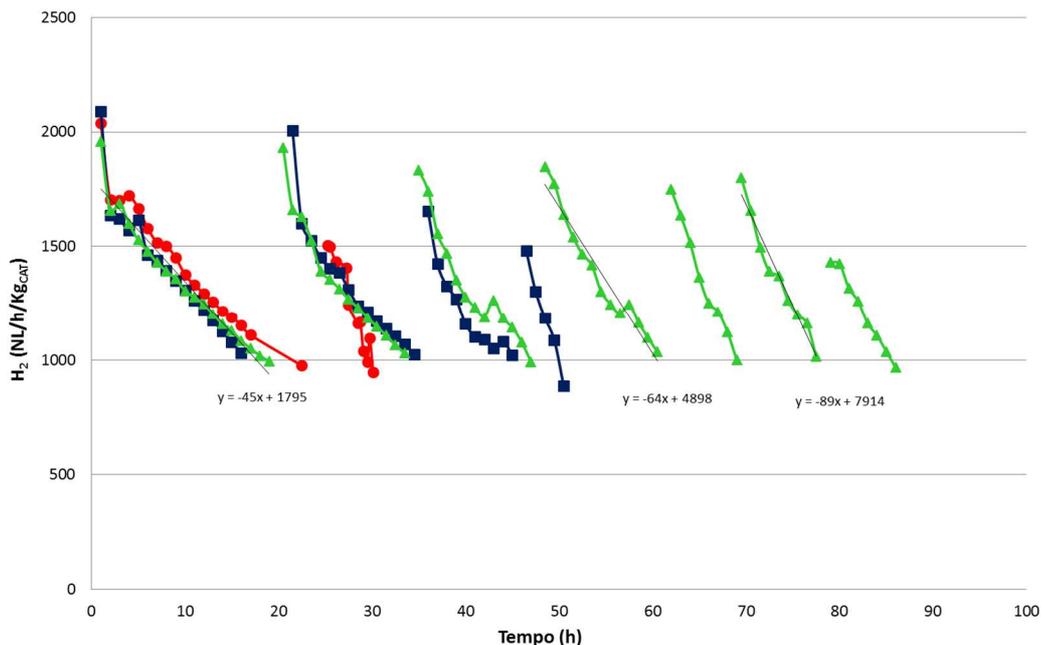


Figura 3.35 Produttività in H₂ ottenuta nei cicli reazione/rigenerazione con PtSn0.5K disattivato con LSK e rigenerato a 425°C (rosso), 475°C (blu) e 550°C (verde) in impianto.

La prima prova è stata svolta rigenerando il catalizzatore a 425°C (Figura 3.35), è possibile osservare come il recupero della produttività iniziale sia solo parziale; inoltre il tempo di vita del catalizzatore risulta notevolmente diminuito dopo la rigenerazione. Questi risultati, a differenza da quanto ci si aspettava alla luce dei risultati ottenuti nelle prove di rigenerazione nel reattore di quarzo, mostrano che il carbone depositato sulla superficie non sia stato completamente rimosso, ciò può essere giustificato, nonostante un rapporto aria alimentata/massa di catalizzatore costante, da una diffusione più efficiente del gas tra le particelle nel caso del reattore di quarzo, non compensato da un maggiore tempo di permanenza alla massima temperatura.

È stato così eseguito un trattamento in aria a 475 °C: dopo la prima rigenerazione si osserva una produttività confrontabile con quella del catalizzatore fresco, ma continuando a rigenerare il catalizzatore sia la produttività iniziale che il tempo di vita del catalizzatore mostrano una diminuzione, perciò si è deciso di rigenerare il catalizzatore a 550°C, per provare a rimuovere in maggior quantità i residui carboniosi presenti. Si può notare come la produttività iniziale, ottenuta nelle diverse reattività, sia abbastanza stabile, benchè vi è una progressiva diminuzione passando dalla prima all'ultima serie di reattività, a conferma di una buona rimozione del carbone. Se viene calcolata la retta di regressione, la pendenza passa da -45 a -64 e -89, ciò indica una maggiore velocità di disattivazione.

Questi fenomeni possono essere attribuiti a cause diverse dalla presenza di carbone residuo cioè alla modifica della fase attiva o all'avvelenamento irreversibile da zolfo.

La modifica della fase attiva può dipendere da due fenomeni causati dalla temperatura: la fase attiva dispersa sul supporto può sinterizzare diminuendo la superficie disponibile per la reazione e/o a seguito dei diversi cicli di riduzione/reazione/rigenerazione, platino e stagno possono costituire leghe a diverse stechiometrie, le quali essendo caratterizzate da una minore attività nella reazione di deidrogenazione, comportano una diminuzione dell'attività del catalizzatore.

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

Sui campioni scaricati, alla fine dei vari cicli reazione/rigenerazione, è stata effettuata un'analisi elementare CHN (Tabella 3.5) e Raman per valutare la quantità e la tipologia di carbone superficiale.

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

Tabella 3.5 Analisi elementare del contenuto di C e H per il catalizzatore esausto PtSn0.5K a seguito dei cicli reazione/rigenerazione disattivato con LSK

Il campione rigenerato a 425°C presenta una maggiore quantità di carbone rispetto agli altri due, probabilmente dipende dal fatto che il carbone formatosi durante la prima reattività non viene rimosso durante la rigenerazione e quindi quello che si forma durante la reattività successiva si somma a quello già presente.

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

Di seguito vengono riportati gli spettri Raman registrati sui campioni scaricati (Figura 3.36, Figura 3.37, Figura 3.38) ed i rapporti delle intensità (Tabella 3.6).

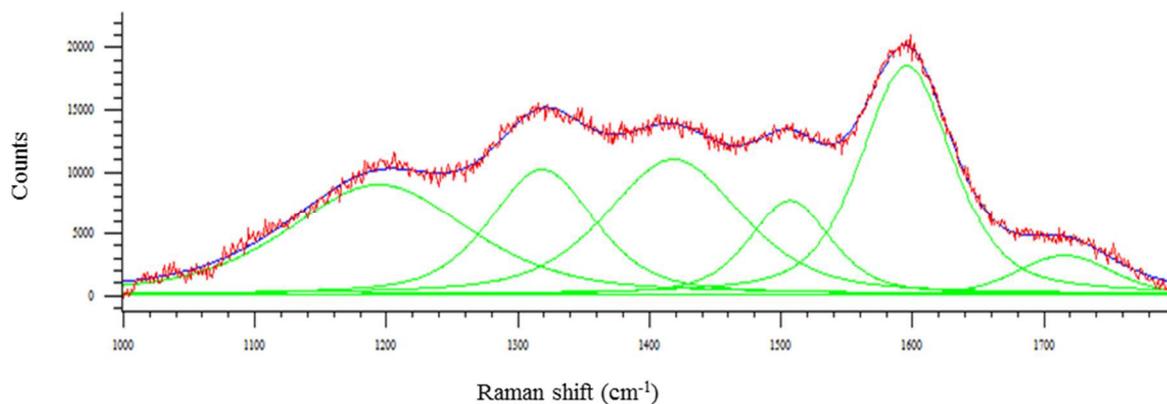


Figura 3.36 Spettro Raman registrato per il campione PtSn_{0.5}K/Al₂O₃ scaricato dopo successive rigenerazioni a 425°C

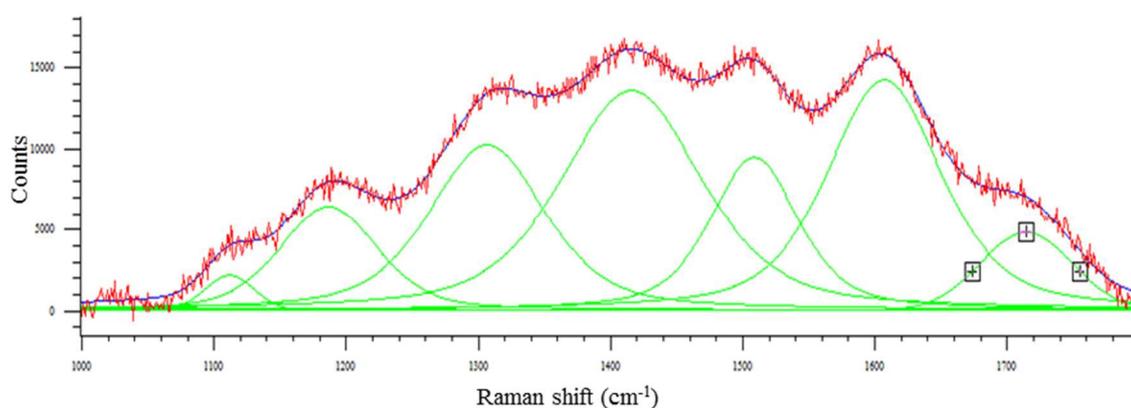


Figura 3.37 Spettro Raman registrato per il campione PtSn_{0.5}K/Al₂O₃ scaricato dopo successive rigenerazioni a 450°C

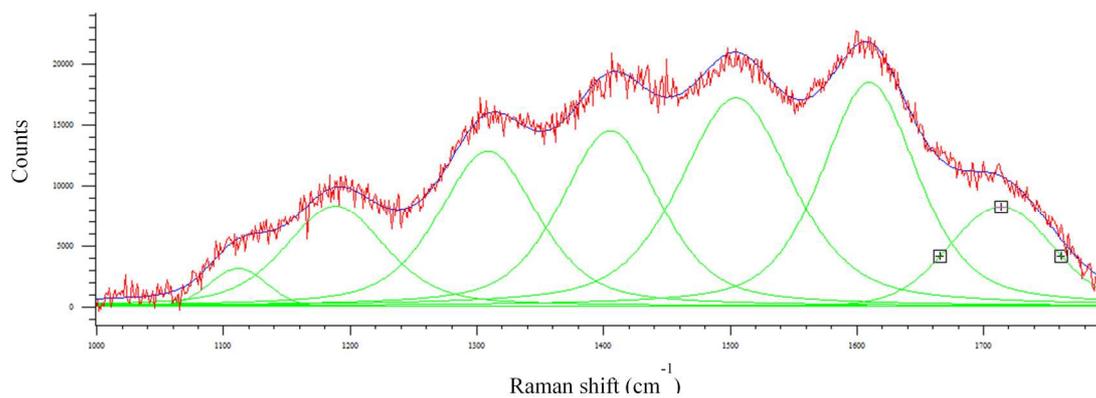


Figura 3.38 Spettro Raman registrato per il campione PtSn_{0.5}K/Al₂O₃ scaricato dopo successive rigenerazioni a 550°C

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

Tabella 3.6 Rapporto delle intensità (counts) dei picchi Raman per il coke ottenuto a seguito della disattivazione con LSK e delle rigenerazioni a diverse temperature

Il campione rigenerato a 425°C mostra una quantità di carbone ordinato maggiore rispetto ai campioni rigenerati a temperature più alte. Probabilmente la temperatura mantenuta durante il trattamento non è sufficiente per bruciare il carbone ordinato e nella reattività successiva questo tende ad accumularsi sul catalizzatore, aumentando il rapporto tra carbone ordinato e disordinato, ciò che era stato dedotto prima dalla prove catalitiche è quindi confermato.

Come mostrato in Tabella 3.6 il rapporto O/D è simile per il catalizzatore disattivato da una singola reattività e per quello che ha subito il trattamento di rigenerazione a 550°C questo indica che la rigenerazione è efficace.

Durante la rigenerazione a 475°C vengono rimossi gran parte dei depositi carboniosi, infatti non sono presenti variazioni significative tra questo spettro (Figura 3.37) e quello della rigenerazione a 550°C (Figura 3.38).

Negli spettri sopra riportati (Figura 3.37 e Figura 3.38) è possibile osservare la presenza di due segnali a 1010 e a 1720 cm⁻¹, non osservati nei campioni disattivati una sola volta, corrispondono a vibrazioni associate al carbone disordinato (33).

Per comprendere l'evoluzione del catalizzatore durante le prove sono state effettuate analisi HRTEM sui catalizzatori disattivati.

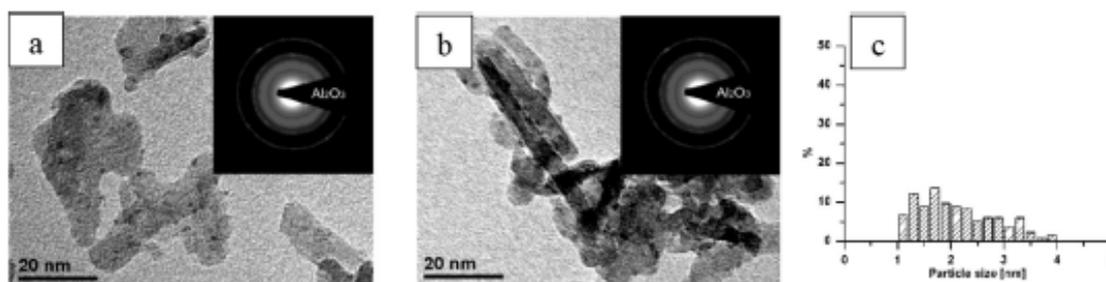


Figura 3.39 Morfologia HRTEM con corrispondente SAED sul catalizzatore disattivato PtSn0.5K dopo 100 h di reazione con la miscela surrogato a 450°C e 10 bar (a,b) e la corrispondente distribuzione delle particelle di Pt osservate al TEM (diametro medio delle particelle 2 nm) (c).

La Figura 3.39 mostra le immagini HRTEM e la corrispondente distribuzione granulometrica del Pt per il catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃ disattivato dopo 100 h di reazione di deidrogenazione con la

miscela surrogato. Il catalizzatore presenta una stretta distribuzione granulometrica del metallo: i valori variano tra 1.0 -4.0 nm (dimensione media delle particelle pari a 2 nm). Ciò significa che la stabilizzazione granulometrica del Pt da parte dello Sn è ancora alta dopo 100 h di reazione, ciò è infatti confermato dalla sua attività catalitica, come si può vedere in Figura 3.14.

Il catalizzatore fresco deve essere attivato, tramite riduzione in H₂, per ottenere la corrispondenza iniziale tra i siti metallici attivi e i siti acidi del supporto.

I catalizzatori di deidrogenazione hanno bisogno di centri metallici con siti acidi e questi ultimi devono essere opportunamente ridotti dalla deposizione di metalli alcalini (ad esempio K). Nel catalizzatore Pt-Sn supportato su allumina il Pt può ancorarsi sulla superficie dell'ossido di Sn per formare nuovi siti attivi (sito M2) con "struttura a sandwich ", o posizionarsi direttamente sul supporto di allumina per formare siti M1 (34), come già introdotto nel paragrafo 3.3.1.

Prima della riduzione dei nanoclusters di Pt_nSn_m, per quanto riguarda la stabilità delle nanoparticelle di Sn e Pt, hanno luogo sia un comportamento tipico di una lega che uno dipendente dalle dimensioni dei nanoclusters, e come risultato, in base alla concentrazione di stagno, si formano una soluzione solida con reticolo f.c.c ricca in Pt, una lega amorfa Pt/Sn e clusters di Pt e Sn.

È ben noto che quando si confrontano le temperature di transizione dei nanocluster e il corrispondente metallo bulk appaiono differenze significative. Inoltre diminuendo la dimensione dei cluster si ha una riduzione significativa sia in termini temperatura critica di ordine-disordine che punto di fusione osservato (11, 34, 35).

Sebbene in letteratura siano suggerite diverse ipotesi, la presenza di queste leghe influisce sull'attività catalitica, poichè diminuiscono l'attività deidrogenante (36,37), si pensa che questo sia dovuto ad un trasferimento elettronico dallo Sn al Pt, per la minore elettronegatività dello Sn, che determina una polarizzazione del tipo Pt^{δ-}-Sn^{δ+} tale da provocare un calo nell'attività deidrogenante del Pt (28). Questa peculiarità dello Sn porta alla modulazione dell'alta attività deidrogenante del Pt metallico evitando una disattivazione veloce sulla superficie del catalizzatore.

La Figura 3.40 a,b mostra immagini HRTEM con la corrispondente distribuzione della dimensione delle particelle di Pt del catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃ disattivato dopo i cicli di disattivazione/rigenerazione a 550°C (Figura 3.35). La distribuzione granulometrica è bimodale: la prima parte varia da 1 a 12 nm, mentre la seconda parte da 15 a 40 nm. La microstruttura di queste nuove particelle metalliche è presentata in Figura 3.40 (c, d, f). Sono principalmente leghe PtSn e Pt₂Sn₃. Durante i cicli di reazione/rigenerazione gli atomi di Sn preferenzialmente si segregano alla superficie dei cluster e al supporto. Dal punto di vista catalitico l'attività

deidrogenante è più elevata per i nanocluster Pt_n-Sn_m ricchi di Pt. Mentre quando aumenta la frazione di Sn diminuisce l'attività di deidrogenazione (35,36,37), quindi le particelle di lega ricche di Sn sono inattive in deidrogenazione.

Nella Figura 3.40 (e) è possibile vedere la struttura core shell ricca in Pt con lo shell composto di ossido di Sn.

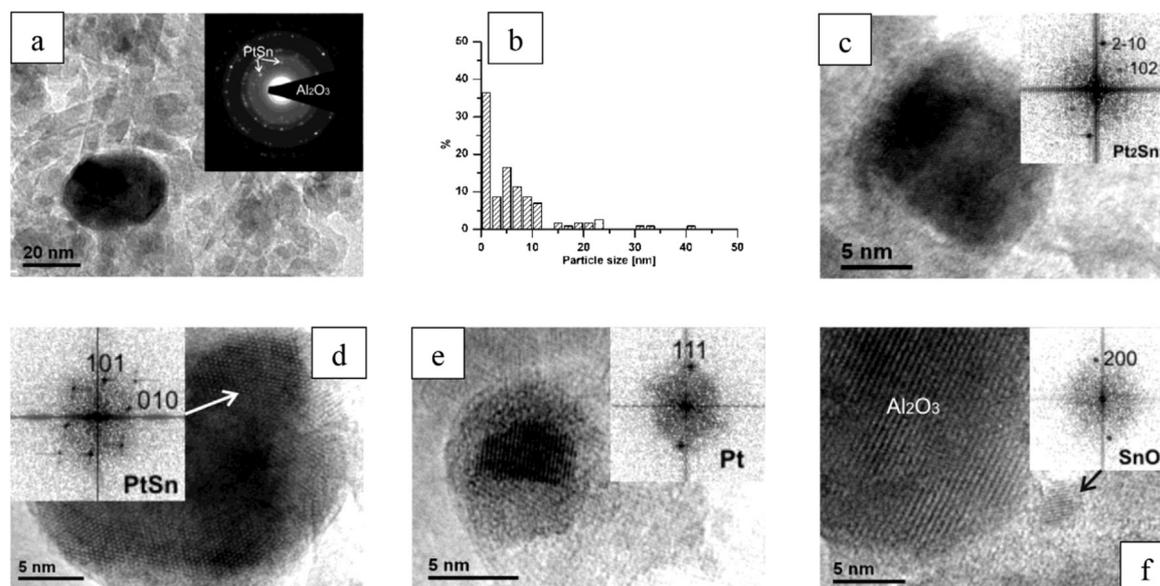


Figura 3.40 HRTEM con corrispondente SEAD del PtSn_{0.5K} rigenerato a 550°C dopo aver alimentato LSK, con 7 cicli disattivazione-rigenerazione (a), corrispondente distribuzione della dimensione delle particelle di Pt osservate con il TEM (diametro medio 6 nm) (b), immagini HRTEM con FFT (c,d,e,f).

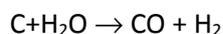
Da quanto emerso dai test catalitici è possibile effettuare una rigenerazione per i sistemi catalitici studiati, ma per ottenere una efficiente rimozione del carbone è necessario utilizzare elevate temperature, che ne permettano una completa combustione. Dalle analisi HRTEM, abbiamo visto che l'aumento della temperatura comporta però, a seguito del ciclo ossidazione/riduzione, una evoluzione della fase attiva, con formazione di leghe caratterizzate da minore attività. Dopo diverse reattività, quindi, il ripristino completo delle caratteristiche del catalizzatore non è più possibile.

Quindi, l'impossibilità di evitare l'evoluzione fase attiva richiede una soluzione complementare come l'allungamento di ogni ciclo di reazione aggiungendo alcuni gas reattivi, come l'acqua.

3.3.4 Diminuzione della velocità di disattivazione

La possibilità di diminuire il fenomeno della disattivazione dei catalizzatori risulta essere un'opportunità molto interessante ai fini di ridurre i costi nei processi di deidrogenazione, quindi affiancato al processo di rigenerazione si può affiancare l'utilizzo di acqua insieme alla miscela di alimentazione per diminuire la velocità di disattivazione.

Già utilizzata nel processo STAR per la deidrogenazione del propano, in rapporti molari propano/vapore acqueo compreso tra 3.5 e 4.2, l'acqua gioca un ruolo fondamentale nel moderare la disattivazione da residui carboniosi, perché reagisce con il deposito carbonioso depositato sul catalizzatore gassificandolo, secondo la reazione:



Le prove catalitiche sono state effettuate utilizzando il catalizzatore PtSn/Al₂O₃, in quanto disattivandosi in tempi più brevi rispetto al PtSn0.5K/Al₂O₃ permette di notare meglio un eventuale effetto. Per ridurre al minimo le variabili del sistema come alimentazione è stata utilizzata la miscela surrogato a cui è stata aggiunta una quantità di acqua crescente (1000-2500-5000 ppm), in modo tale da valutarne l'effetto e determinare le condizioni ottimali.

I risultati ottenuti vengono riportati in Figura 3.41 e come si può vedere aggiungendo 1000 ppm di acqua si osserva un notevole aumento della stabilità del catalizzatore: dopo 45 h di reazione la produttività in idrogeno è di circa 1500 NL/h/Kg_{CAT}.

Nelle prove con 2500 – 5000 ppm di acqua si osserva un peggioramento delle prestazioni del catalizzatore.

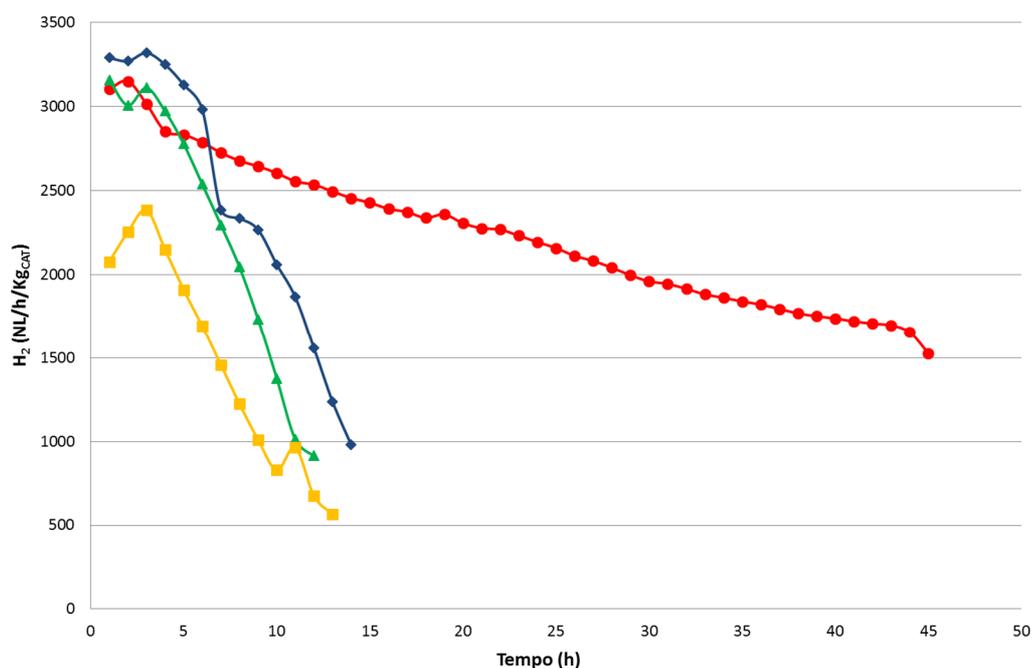


Figura 3.41 Produttività in H₂ ottenuta con PtSn alimentando surrogato semplice (blu) a diversi tenori di acqua 1000 ppm (rosso), 2500 ppm (verde) e 5000 ppm (giallo)

Possiamo dedurre che l'acqua riduce il fenomeno della disattivazione interagendo con i depositi carboniosi che vengono parzialmente rimossi mantenendo liberi i siti attivi, ma all'aumentare della concentrazione dell'acqua aumentano di importanza le reazioni di cracking, catalizzate dall'acidità del supporto, si osserva quindi un aumento della velocità di disattivazione.

L'aumento del fenomeno del cracking è confermato dalle analisi sui composti deidrogenati; passando da 1000 a 5000 ppm di acqua si osserva un aumento dei picchi come si vede dal cromatogramma, per bassi valori del tempo di ritenzione (Figura 3.42).

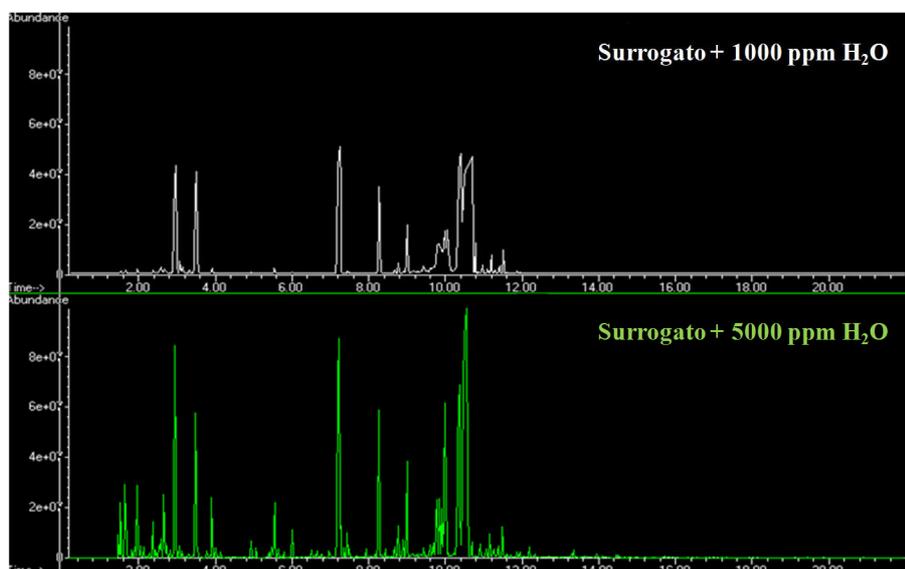


Figura 3.42 Cromatogrammi relativi ai prodotti deidrogenati ottenuti alimentando surrogato semplice +1000 ppm H₂O e surrogato semplice +5000 ppm H₂O con PtSn.

In Figura 3.43 vengono riportate le conversioni dei reagenti ottenute passando da 1000 a 5000 ppm di acqua aggiunta al surrogato semplice. Il valore ottenuto per la conversione relativa al tertbutilbenzene conferma le reazioni di cracking che avvengono durante la reazione con 5000 ppm di acqua. Osservando la composizione del gas al termine della reazione, riportato in Figura 3.44, si può notare come la purezza dell'idrogeno vari passando dai 1000 ppm di acqua, dove come impurezza vi è solo metano in ridotte percentuali, mentre aggiungendo alla miscela surrogato 5000 ppm di acqua si osserva invece la comparsa di altri idrocarburi leggeri. Questo conferma che aumentando la quantità di acqua, il catalizzatore si disattiva in tempi più brevi.

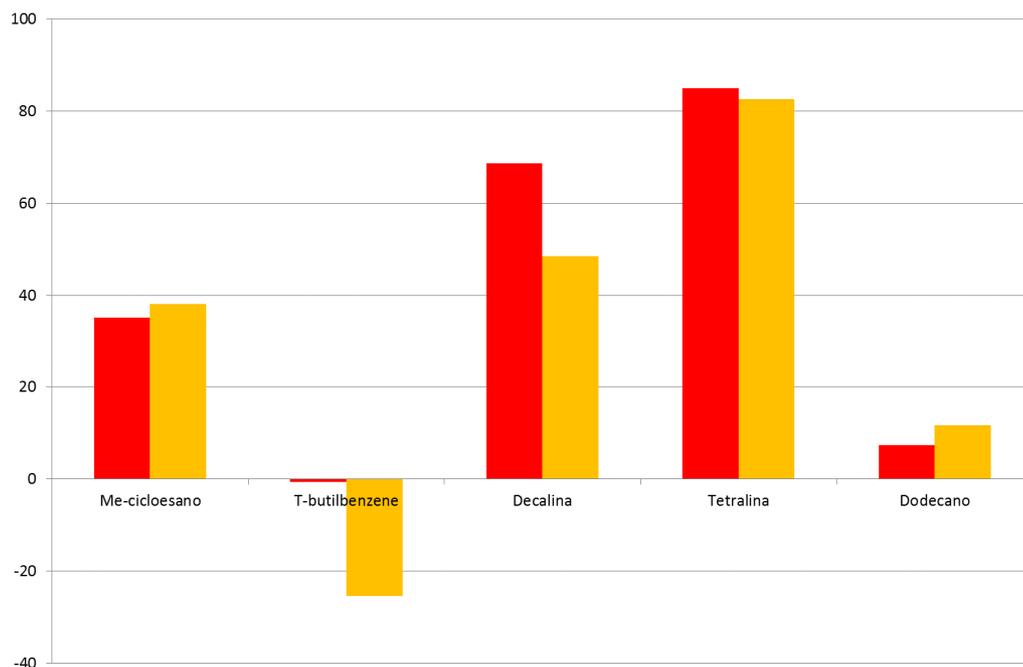


Figura 3.43 Conversione dei reagenti ottenuta con PtSn/Al₂O₃ alimentando surrogato semplice con 1000 ppm (rosso) e 5000 ppm (giallo) di H₂O.

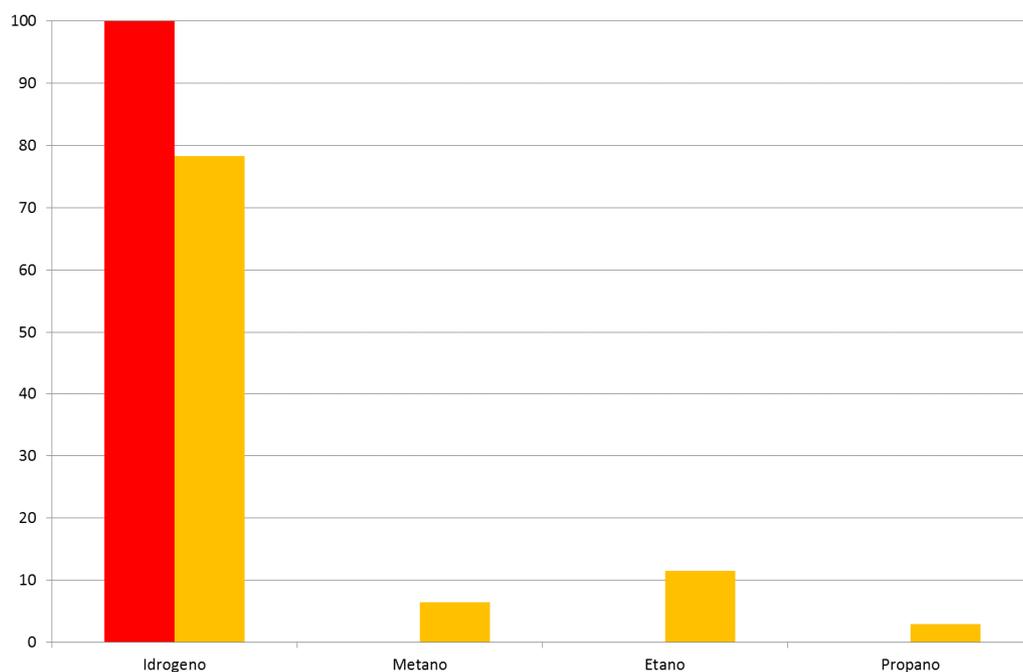


Figura 3.44 Confronto delle composizioni dei gas ottenute al termine delle reazioni con il catalizzatore PtSn/Al₂O₃ con miscela surrogato semplice, addizionata con 1000 ppm (rosso) e 5000 ppm (giallo) di H₂O.

Per determinare la tipologia di carbone formatosi durante la reazione è stata effettuata una spettroscopia Raman sui campioni disattivati. I risultati ottenuti vengono di seguito riportati (Figura 3.45, Figura 3.46, Figura 3.47, Figura 3.48).

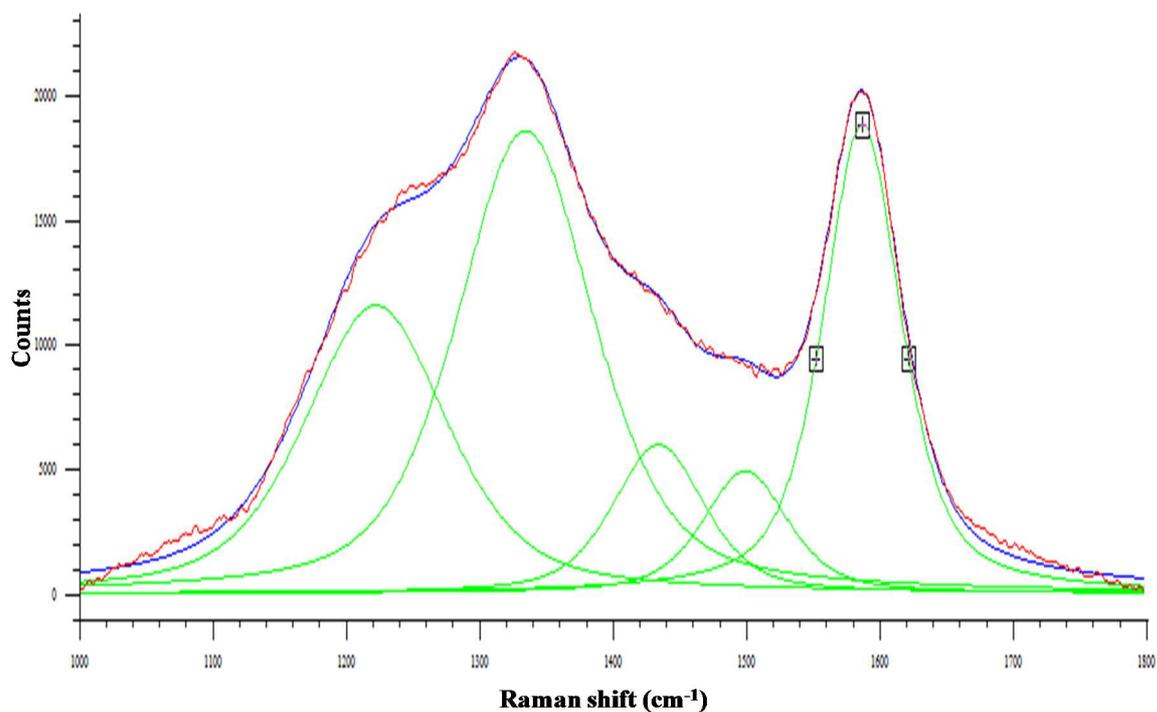


Figura 3.45 Spettro Raman registrato per il campione PtSn/Al₂O₃ scaricato dopo reazione con surrogato semplice

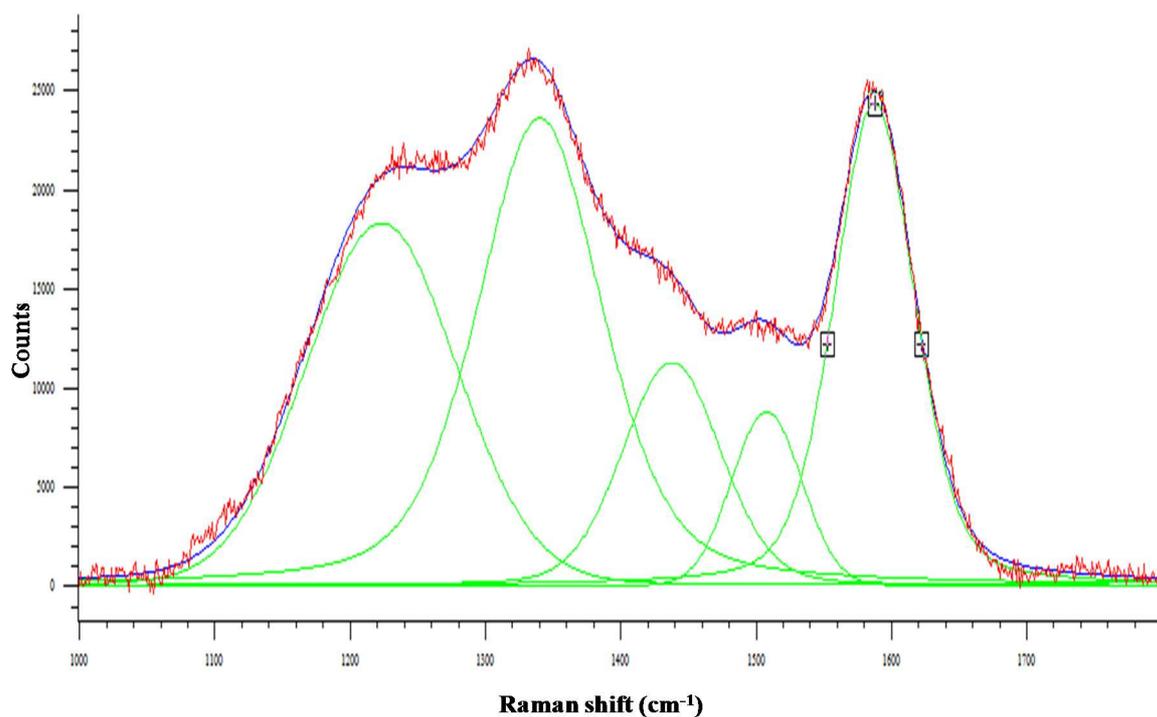


Figura 3.46 Spettro Raman per il campione PtSn/Al₂O₃ scaricato dopo reazione con surrogato semplice+1000 ppm H₂O

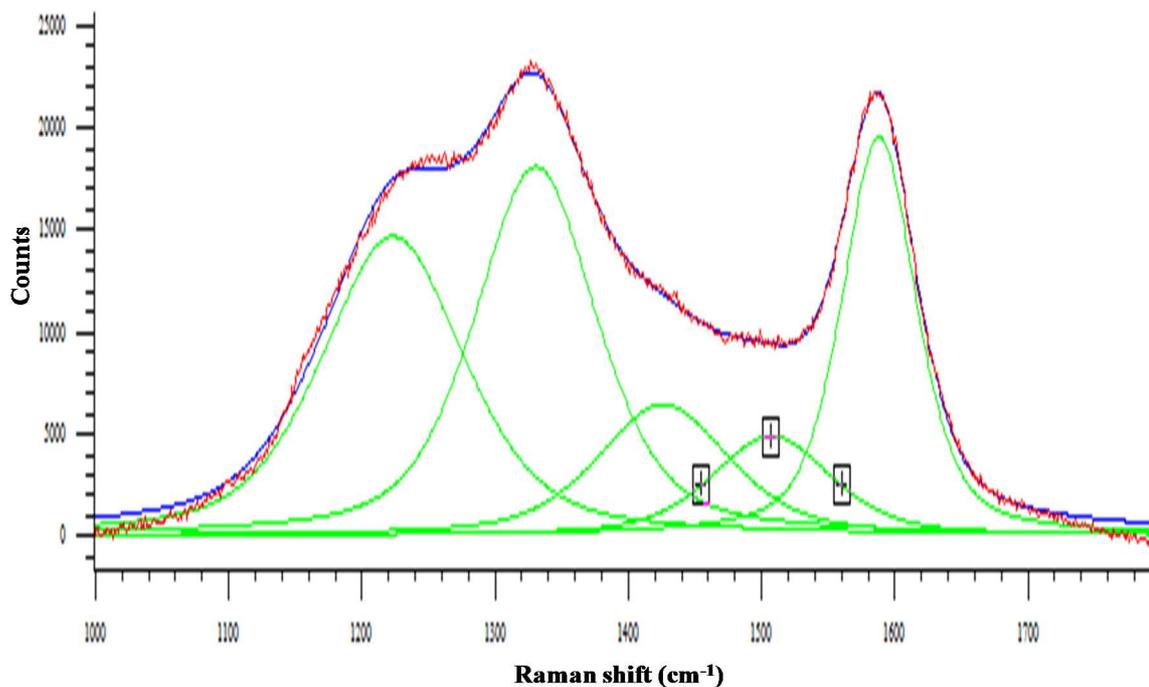


Figura 3.47 Spettro Raman per il campione PtSn/Al₂O₃ scaricato dopo reazione con miscela semplice +2500 ppm H₂O

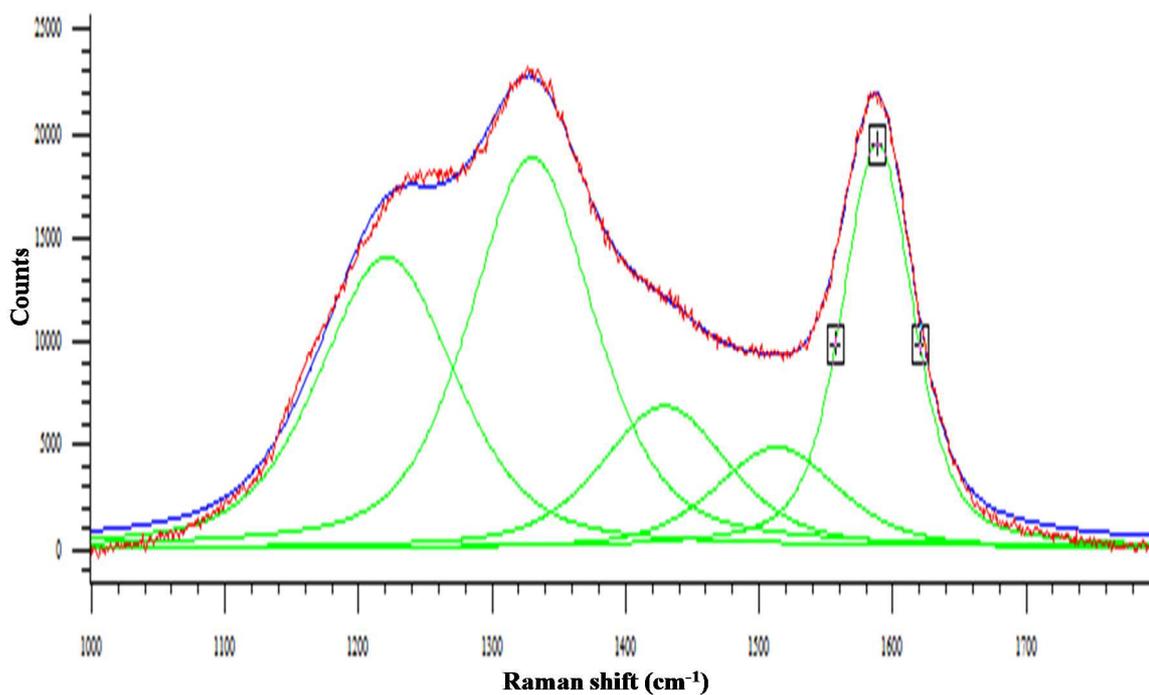


Figura 3.48 Spettro Raman registrato per il campione PtSn/Al₂O₃ scaricato dopo reazione con surrogato semplice +5000 ppm H₂O

In Tabella 3.7 è possibile osservare come passando dalla miscela surrogato alla miscela surrogato con 1000 ppm di acqua vi è un importante diminuzione dell'ordine strutturale dei residui carboniosi, a conferma della effettiva rimozione da parte dell'acqua dei depositi. Aumentando il

contenuto di acqua, invece, si ha un incremento del grado d'ordine del carbone formatosi, ciò conferma l'incremento delle reazioni steam cracking. La formazione di specie insature favorisce la creazione di cross linking tra i diversi frammenti costituenti le strutture carboniose aumentando l'ordine.

Alimentazione	Miscela surrogato	Miscela surrogato +1000ppm H₂O	Miscela surrogato +2500ppm H₂O	Miscela surrogato +5000ppm H₂O
$I (G+D1) = O$	38251	11284	39591	40673
$I (D2+D3+D4) = D$	22931	54845	27322	27310
O/D	1,67	0,60	1,45	1,49

Tabella 3.7 Rapporto delle intensità dei picchi Raman per il campione PtSn alimentando miscela surrogato, miscela surrogato con 1000 ppm H₂O, 2500 ppm H₂O, 5000 ppm H₂O.

I risultati ottenuti dalle analisi Raman vengono confermati dalle analisi O₂-TPO (Figura 3.49). Il campione disattivato con miscela surrogato con 1000 ppm di acqua mostra un picco a 570°C, relativo al carbone ordinato, ed una spalla a 480°C.

Nel caso di tenori di acqua pari a 2500-5000 ppm, il picco relativo al coke ordinato ha una temperatura di combustione pari a 580°C ed una spalla mentre il coke amorfo viene bruciato a 480°C è anche presente una spalla a 640°C, si tratta della combustione di un carbone con un grado d'ordine superiore non osservato nei test precedenti.

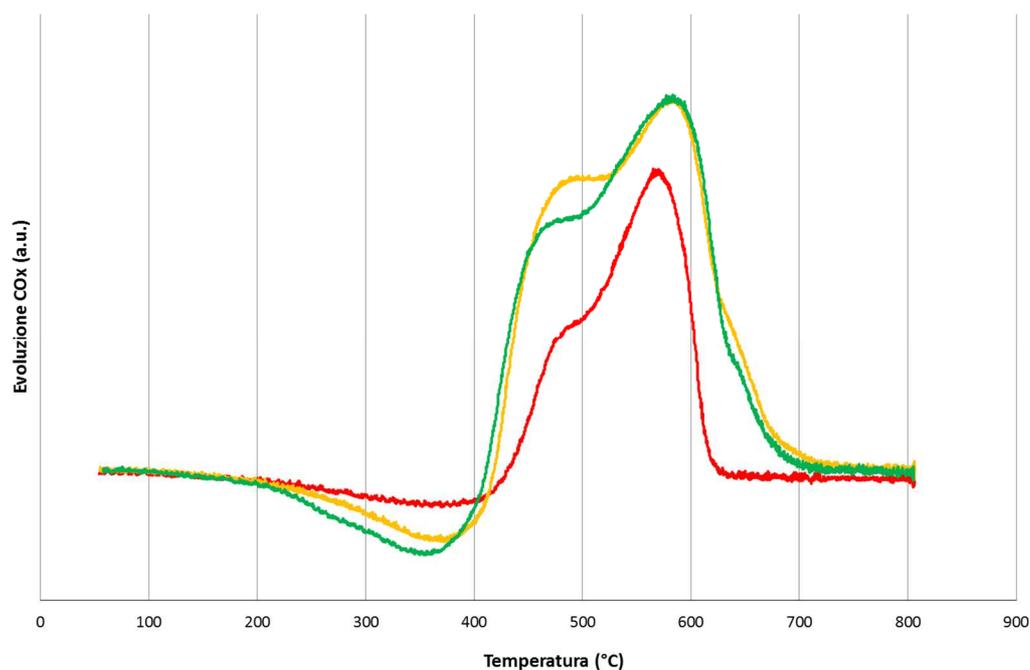


Figura 3.49 O₂-TPO sul catalizzatore PtSn/Al₂O₃ disattivato con miscela surrogato semplice a diverso contenuto di acqua: 1000 ppm (rosso), 2500 ppm (verde) e 5000 ppm (giallo).

L'aggiunta di acqua in contenuti ridotti (1000 ppm) alla miscela idrocarburica alimentata ha permesso di ottenere una diminuzione della disattivazione del catalizzatore portando ad un netto incremento del tempo di vita del sistema catalitico.

3.4 Studio della disattivazione per avvelenamento da zolfo

I catalizzatori classici per deidrogenazione non sono utilizzabili a bordo degli aerei poiché il cherosene dovrebbe essere desolfurato in maniera molto spinta e costerebbe troppo.

Attualmente i combustibili per aerei sono caratterizzati da elevati tenori di zolfo, in particolare il Jet fuel A1 presenta un valore compreso tra i 250 ed i 500 ppm. Per poter utilizzare queste miscele come alimentazioni nei processi di deidrogenazione è necessario trovare sistemi catalitici che non siano soggetti ad avvelenamento ad opera dello zolfo.

La presenza di composti a base di zolfo è un potente veleno per i catalizzatori a base di Pt supportati su γ - Al_2O_3 , poiché lo zolfo è in grado di provocarne disattivazione irreversibile anche se presente in tracce (38). A questo scopo sono stati studiati due tipologie di sistemi catalitici:

1) Catalizzatori bimetallici a base di Pd e Pt supportati su Al_2O_3 , la cui tioreistenza è nota nelle reazioni di idrogenazione degli aromatici ed è noto in letteratura che il modo migliore per aumentare la resistenza allo zolfo dei metalli nobili è modificarne le proprietà elettroniche, creando una lega tra il metallo attivo e un altro metallo (39).

2) Sistemi a base di CoP e Ni_2P , originariamente progettati per la reazione di idrodesolforazione, perciò adatti a miscele idrocarburiche contenenti zolfo.

Prima di essere utilizzato il carburante viene raffinato tramite idrodesolforazione, attualmente vi sono due tipi di processi: a stadio singolo in cui i sistemi catalitici sono tipicamente solfuri CoMo e NiMo supportati su allumina oppure a doppio stadio in cui vengono utilizzati catalizzatori al platino. Pur essendo economici i catalizzatori utilizzati nel processo a singolo stadio e tolleranti allo zolfo, presentano bassi valori di attività e quindi costringono ad operare a temperature e pressioni elevate. Per questo a livello industriale esistono processi a doppio stadio dove nel primo si esegue la rimozione dello zolfo per permettere poi nel secondo la saturazione dei composti aromatici da parte del Pt/ Al_2O_3 . In questo modo si può operare in condizioni più blande e meno dispendiose (40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47).

Grazie ai processi di idrodesolforazione dei combustibili si è raggiunto un contenuto minimo di zolfo pari a 50 ppm, ma questo non risolve il problema dell'avvelenamento sui catalizzatori per deidrogenazione (48), che finora è stato affrontato per i sistemi catalitici a base di Pt utilizzati nelle reazioni di idrogenazione di composti aromatici (48, 49, 50).

Il meccanismo di avvelenamento da zolfo è caratterizzato dal forte chemisorbimento delle molecole contenenti zolfo sul sito metallico, seguito dalla sua idrogenolisi che porta alla formazione di un solfuro metallico stabile sulla superficie che rende il metallo completamente inattivo, come mostrato dalla reazione che segue.



Per aumentare la tioreistenza del catalizzatore è necessario mantenere l'equilibrio spostato a sinistra aumentando la pressione parziale di H₂ oppure aumentando la temperatura essendo la reazione esotermica ed infine modificando le caratteristiche chimico-fisiche degli atomi metallici, per esempio modificandone le proprietà elettroniche, poiché gli atomi di zolfo si comportano da elettroni-accettori (51, 52): tanto più il metallo nobile viene reso elettroni-deficiente, tanto più aumenta la sua tioreistenza; per aumentare l'elettroni deficienza del metallo, ci sono varie alternative.

È possibile modificare l'acidità del supporto, in alternativa ad Al₂O₃ e SiO₂ è possibile utilizzare supporti acidi, quali zeoliti, ove si creano interazioni tra il metallo ridotto e i siti acidi di Brønsted formandosi delle specie metalliche elettroni-deficienti Pt^{δ+} che abbassano la forza del legame Me-S. I primi risultati catalitici sono stati osservati nelle reazioni di idrogenazione degli aromatici (40, 48).

L'acidità del supporto gioca un ruolo fondamentale nelle reazioni di idrogenazioni, per questo è necessario modularla per trovare un buon compromesso tra reattività e reazioni indesiderate di cracking (53), isomerizzazione e ring opening. Per questo motivo oltre a supporti acidi si sono studiati sistemi basici, come ossidi misti Mg/Al (54), e si è così visto che la resistenza allo zolfo non dipende solo dall'acidità del supporto, ma anche dal ruolo dei metalli.

Un'altra possibilità è quella di formare una lega tra il metallo attivo (Pt) e un altro metallo. Nelle reazioni di idrogenazione vengono utilizzati catalizzatori con fase attiva Pd/Pt, ciò migliora in primis la resistenza allo zolfo, aumenta le selettività e l'attività catalitica. La scelta di questo metallo dipende dalla poca affinità che dimostra nei confronti dello zolfo, come riportato in Tabella 3.8 dove viene riportata l'affinità del metallo con lo zolfo tramite dati termodinamici e possiamo vedere che diminuisce nel seguente ordine: Ni-S > Pt-S > Pd-S. Il solo Pd però non avrebbe un'attività idrogenante sufficiente quindi si affianca al Pt per formare sistemi misti (55).

Composti	PM (uma)	Tfusione (°C)	Δ_fH° (kJ/mol)	Δ_fG° (kJ/mol)
<i>Pd</i>	106.42	1555	0	0
<i>Pt</i>	195.08	1769	0	0
<i>Pd₄S</i>	457.75	~ 761	-69.04	-68.24
<i>PdS</i>	138.49	~ 1000	-70.71	-66.72

PtS	227.15	~ 1330	-83.09	-77.54
-----	--------	--------	--------	--------

Tabella 3.8 Dati termodinamici di Pd e Pt e dei relativi solfuri [50]

È possibile esprimere l'equazione del meccanismo di disattivazione visto prima, come:

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

Chiamiamo M1 il Pt e M2 il Pd, se si forma una lega tra i due metalli, lo zolfo avrà bisogno di un'energia maggiore per reagire con M1 all'interno della lega (M1+M2), rispetto a quella necessaria per la reazione con M1 monometallico, per questo si spiega l'aumento della tioreistenza nei sistemi bimetallici Pd/Pt. Come già introdotto per aumentare la resistenza allo zolfo si può agire aumentando la temperatura e il rapporto $P(H_2)/P(H_2S)$.

In letteratura si trovano molti esempi di reazioni di idrogenazione dove la presenza di entrambi i metalli aumenta fortemente la resistenza allo zolfo: idrogenazione della tetralina (56, 49), idrogenazione di aromatici (48, 57), idrogenazione del toluene (55), isomerizzazione del n-esano in presenza di tiofene (58), ma diverse sono le teorie che ne spiegano il motivo. L'aggiunta di Pd potrebbe inibire l'agglomerazione delle particelle di Pt e quindi si avrebbe una migliore dispersione del metallo (52), oppure potrebbe dipendere da un effetto strutturale-elettronico (59). Altri parametri importanti che influenzano notevolmente la tioreistenza sono: il rapporto molare Pd/Pt (56), la temperatura (55), la preparazione del catalizzatore (40) e la tipologia di precursori utilizzati (amminici, cloruri, nitrati, etc) (50), i trattamenti termici, come essiccamento e calcinazione (60) e la segregazione superficiale del Pd (61), dimensione dei cluster metallici e il grado di formazione della lega (soluzione solida o cluster) (40).

Se prendiamo in considerazione l'idrogenazione del toluene (55) e valutiamo ciò che accade a livello energetico lo zolfo porta ad un aumento dell'energia di attivazione della reazione coinvolta: l'aumento è più elevato per il Pt (E_a da 36 a 160-180 kJ/mol), moderato per il sistema bimetallico PdPt (E_a da 36-57 a 96 kJ/mol) e relativamente bassa per il solo Pd (E_a da 64 a 76 kJ/mol): la minore variazione osservata per la presenza del Pd permette di dimostrare l'aumento della tioreistenza nei sistemi bimetallici.

L'adsorbimento di H_2 e di H_2S sulle superfici di Pt, Pd e Pd/Pt (62) conferma quanto appena detto, infatti la presenza di entrambi i metalli provoca una diversificazione dei siti di adsorbimento preferenziale di H_2 rispetto a H_2S e S; questo comporta un aumento dell'energia di adsorbimento (E_{ads}) di H_2 e rende l'adsorbimento dissociativo di H_2 più competitivo dell'adsorbimento di H_2S (63). In particolare, le variazioni di E_{ads} si osservano al variare del rapporto molare Pd/Pt, il massimo di E_{ads} che si verifica per il rapporto Pd/Pt pari a 4:1, conferma quanto osservato nei

diversi studi catalitici eseguiti su questi sistemi, dai quali appunto emerge che i catalizzatori con rapporto 4:1 permettono di ottenere i migliori risultati in termini di tioreistenza (62).

Un altro fattore che influisce sulla tioreistenza è l'effetto che hanno promotori/droganti come il fluoro, l'itterbio e il germanio.

Impregnando NH₄H₂F prima dei metalli sul supporto, il fluoro incrementa la resistenza allo zolfo sia per catalizzatori monometallici sia per i bimetallici (64,65). Questo comportamento può dipendere dalla forte elettronegatività e quindi avrebbe un effetto elettrone-attrattore che potrebbe rendere i siti metallici più poveri di elettroni, oppure potrebbe ridurre l'interazione metallo-supporto consentendo un'interazione maggiore tra gli atomi di Pd e quelli di Pt.

Drogando il catalizzatore con itterbio si è meno propensi alla disattivazione da zolfo, poiché permette di desorbire ed assorbire molto più velocemente le molecole reagenti raddoppiando l'attività idrogenante (66). I risultati dell'aggiunta di germanio sono in linea a quelli ottenuti nel caso dell'itterbio.

Infine, riveste molta importanza la dispersione superficiale dei clusters, ciò vale per qualsiasi catalizzatore, poiché più sono presenti siti attivi, più l'attività catalitica aumenta e la velocità di disattivazione dovrebbe diminuire poiché le molecole solforate impiegano più tempo per saturare un'area superficiale maggiore (67, 68, 69). Diminuendo la dimensione dei cluster vi è anche una diversa interazione tra metallo e supporto, che va poi ad incidere sulla forza di legame tra il sito attivo ed il composto solforoso disattivante. A tale proposito è stato dimostrato che catalizzatori Pd/Pt aventi clusters più dispersi e più finemente suddivisi presentano una minore tendenza ad essere "aggrediti" dallo zolfo (70).

Nelle reazioni di idrodesolforazione, in alternativa ai catalizzatori a base di Co e Mo, hanno preso piede metalli di transizione in forme di carburi, boruri e nitruri-carburi e nitruri i quali hanno mostrato instabilità in presenza di H₂S. Anche i fosfuri di metalli di transizione sono stati proposti come catalizzatori ad elevata attività nella idrodesolforazione, in particolare con metalli come cobalto e nichel. Inizialmente applicati nelle reazioni di idrogenazione sono poi stati sviluppati per reazioni di idrodesolforazione ed idrodeazotazione.

Ciò che caratterizza questi catalizzatori, chiamati anche fosfuri "metallo-ricchi", sono le proprietà intermedie che hanno tra i metalli, come conduttività elettrica e termica, ed i materiali ceramici, come resistenza meccanica, analogamente a carburi, nitruri e boruri (71). La loro struttura è particolare dato che gli atomi di fosforo hanno dimensioni superiori rispetto alle cavità ottaedriche presenti nelle strutture compatte dei metalli, così gli atomi di metallo formano prismi triangolari all'interno dei quali si dispone l'atomo di fosforo, come mostrato in Figura 3.50. La diversa disposizione delle unità porta alla formazione delle varie strutture osservate.

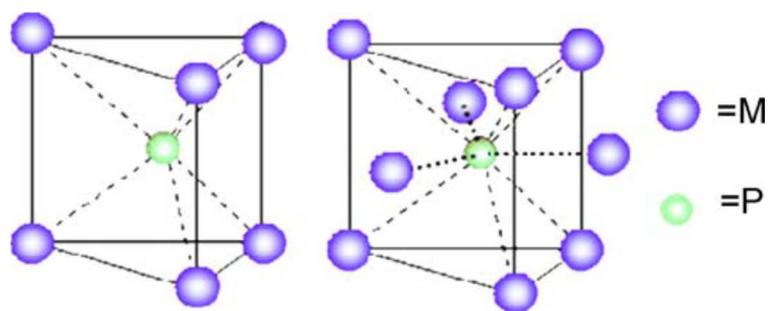


Figura 3.50 Prismi triangolari e strutture tetraedriche tipiche dei fosfuri (71)

In termini di attività catalitica il fosfuro più promettente è il Ni_2P (72) ed in Figura 3.51 ne viene rappresentata la struttura. Durante la reazione si ha la formazione di un coating di tipo fosfo-solfuro per incorporazione dello zolfo, attiva nella reazione di deidrosolforazione.

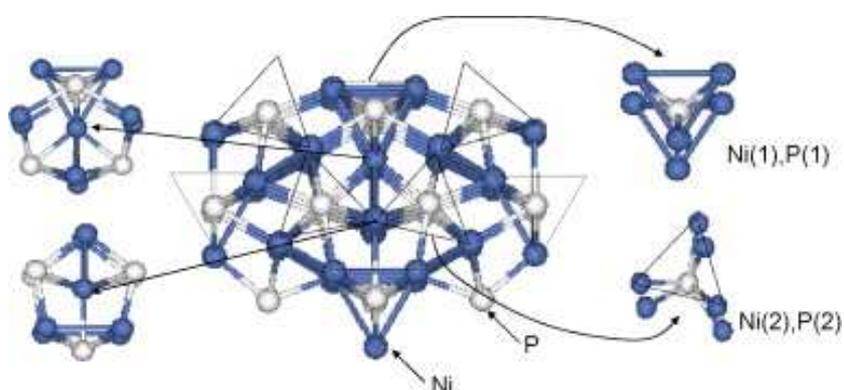


Figura 3.51 Struttura di Ni_2P con coordinazione del fosforo (destra) e del nichel (sinistra) (71)

La scelta del supporto risulta essere di fondamentale importanza per le proprietà geometriche ed elettroniche della fase attiva, in particolare i supporti acidi promuovono la reazione di idrogenazione ed una elettrone deficienza del sito metallico, riducendo la disattivazione per deposizione di residui carboniosi (73). La silice è un supporto altrettanto utilizzato, in quanto porta ad interazioni più blande con il fosforo e non necessita di trattamenti di attivazione.

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

A. Jmenez-Lopez (73, 74) riporta un metodo per la produzione dei precursori dei fosfuri di cobalto e nichel, partendo dai corrispettivi acidi fosforosi: in questo modo è più facile ottenere la fase attiva voluta durante la riduzione. L'ottenimento della fase attiva voluta, con la stechiometria corretta, è funzione di un controllo accurato del riscaldamento in fase di riduzione, alla temperatura ed al tempo di riduzione.

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

I catalizzatori a base di platino e stagno supportati su allumina si sono dimostrati quelli più attivi e stabili nel tempo nella reazione di deidrogenazione alimentando miscela in assenza o con 3 ppm di S. Nelle figure successive (Figura 3.52 e Figura 3.53) vengono mostrate le curve di produttività alimentando miscela surrogato in assenza e in presenza di 50 ppm S, come 3-metiltiofene. È possibile notare che la tioreistenza di tali catalizzatori è troppo bassa e quindi la loro applicazione è limitata ad alimentazioni esenti da composti solforati.

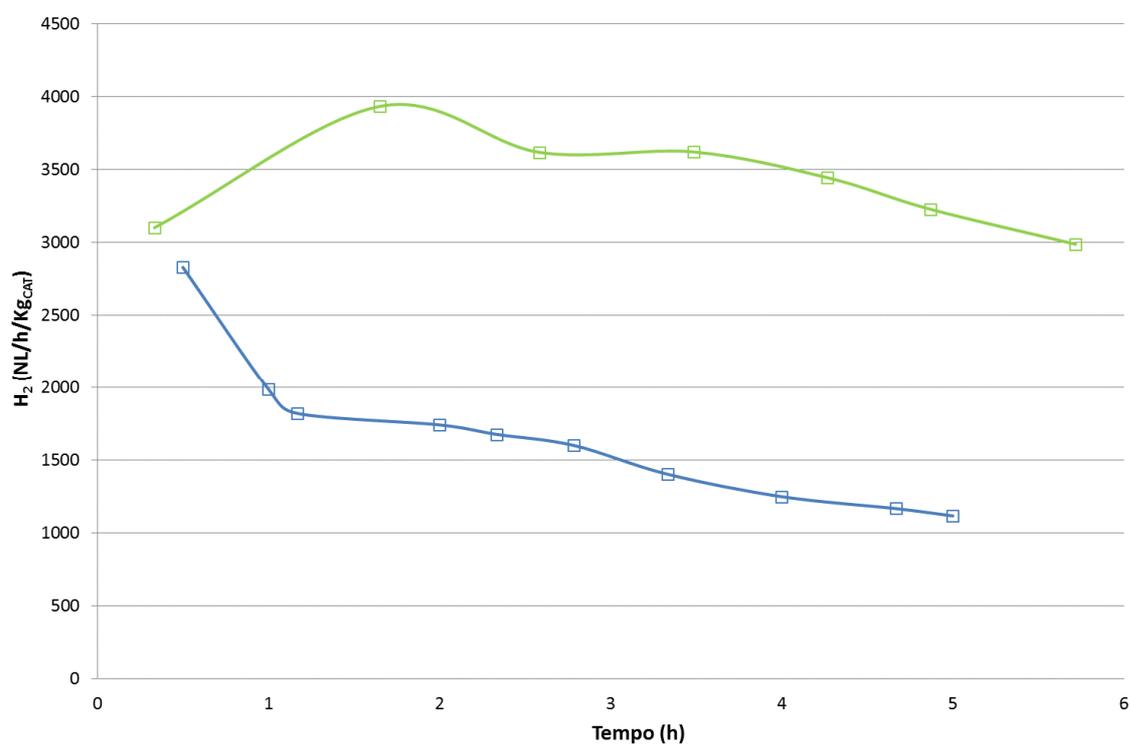


Figura 3.52 Produttività di H₂ del catalizzatore PtSn/Al₂O₃ impiegato in reazione con miscela surrogato (verde) e miscela surrogato con 50 ppm di zolfo (blu).

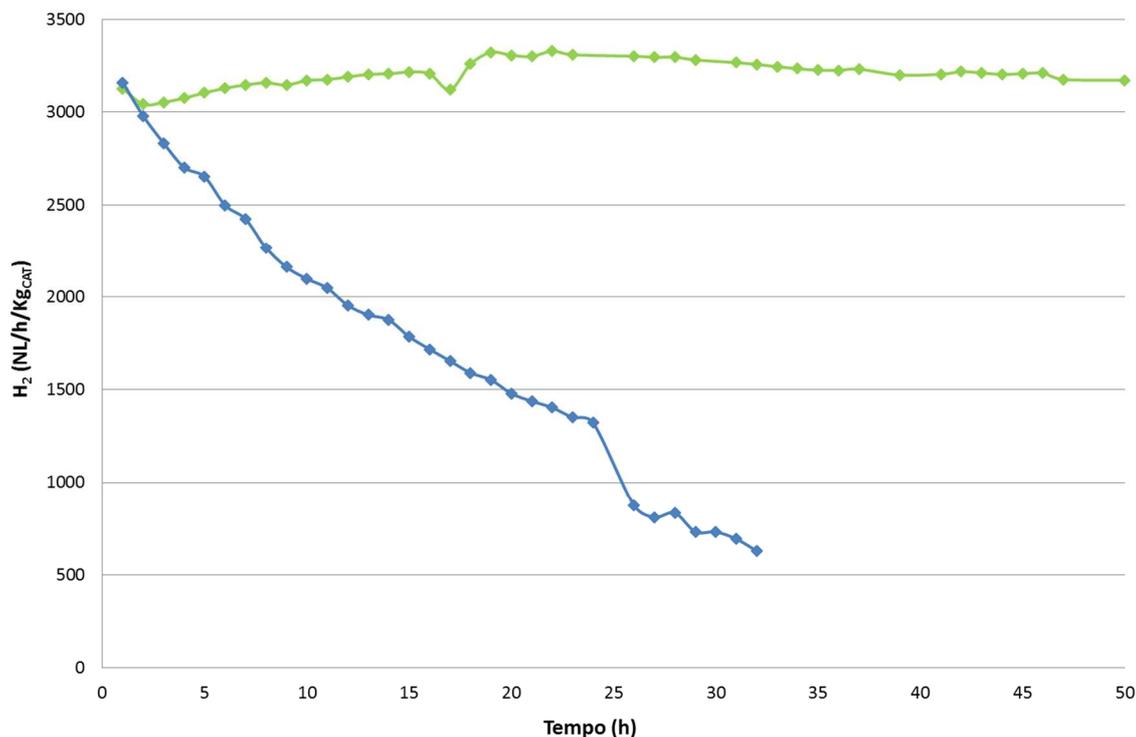


Figura 3.53 Produttività di H₂ riferita al catalizzatore PtSn0.5K/Al₂O₃ impiegato in reazione con miscela surrogato (verde) e miscela surrogato con 50 ppm (blu).

Risulta chiaro che vi è la necessità di identificare catalizzatori alternativi per adeguarsi al contenuto di zolfo del cherosene avio, per questo si è deciso di studiare l'attività catalitica dei sistemi bimetallici Pd/Pt e dei sistemi a base di fosfuri su silice.

3.4.1 Catalizzatori Pd/Pt su allumina

La prima parte dello studio sulla disattivazione da zolfo si è concentrato sui sistemi Pd/Pt supportati su γ -Al₂O₃. Seguendo gli studi riportati in letteratura sulla idrogenazione, questi catalizzatori sono stati applicati al processo di deidrogenazione di cherosene avio, per valutare il loro comportamento deidrogenante rispetto all'attività catalitica e alla resistenza allo zolfo.

3.4.1.1 Attività catalitica

Sono stati effettuati innanzitutto test preliminari sui due catalizzatori monometallici contenenti rispettivamente l'1% in peso di palladio e di platino (Pd 1%/Al₂O₃ e Pt 1%/Al₂O₃) per valutare l'attività deidrogenante delle due fasi attive prese singolarmente. Nelle reazioni di idrogenazione il catalizzatore Pd 1%/Al₂O₃ mostra una buona attività (75, 76) e lo si è provato per vedere se viene mantenuta anche in deidrogenazione. Come è possibile vedere dalla Figura 3.54 l'attività catalitica del platino è migliore di quella del palladio che, in deidrogenazione, ha prestazioni inferiori rispetto alle reazioni opposte di idrogenazione. Se confrontiamo le curve di produttività tra

PtSn0.5K/Al₂O₃ (Figura 3.53) ed il Pt 1%/Al₂O₃ (Figura 3.54), pur avendo la stessa quantità di Pt, disattivano in tempi non confrontabili, per il ruolo fondamentale che giocano lo Sn e il K nel contrastare la disattivazione da residui carboniosi. Quindi se si identificasse una fase attiva tiroresistente, sarebbe comunque necessario considerare l'importanza di avere un catalizzatore che sia capace anche di limitare il problema dei residui carboniosi.

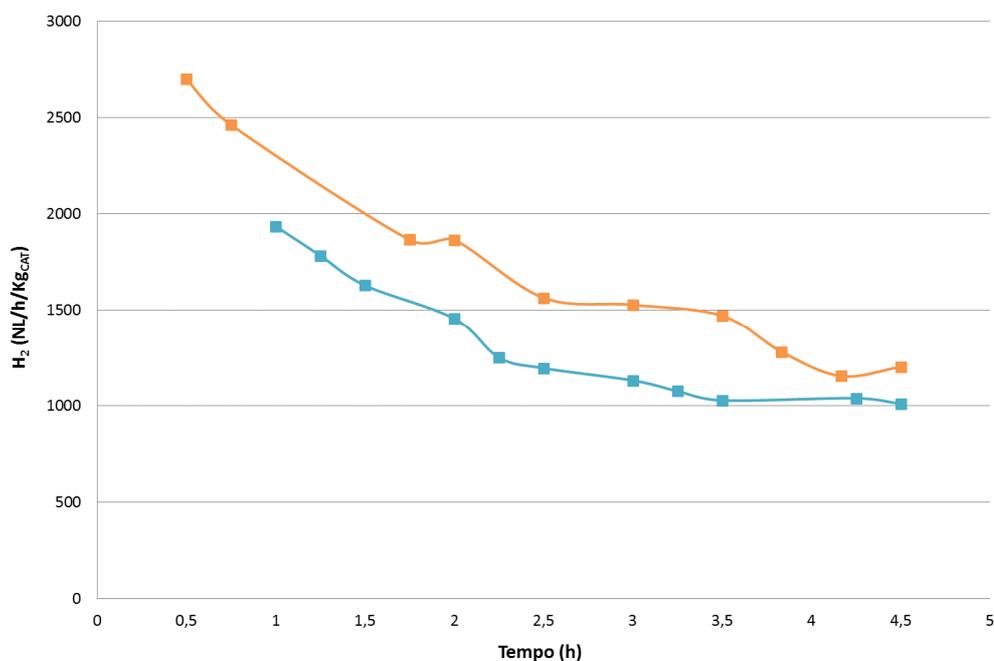


Figura 3.54 Produttività di H₂ riferita ai catalizzatori 1% Pd/Al₂O₃ (azzurro) e 1% Pt/Al₂O₃ (arancio) con miscela surrogato

Per effettuare uno screening dei catalizzatori Pd/Pt le prime prove catalitiche sono state effettuate con surrogato puro con tre catalizzatori contenenti la stessa quantità in peso di fase attiva (2%) ma con un diverso rapporto Pd:Pt: Pd₁Pt₁ 2% (Pd:Pt=1), Pd₂Pt₁ 2% (Pd:Pt=2) e Pd₄Pt₁ 2% (Pd:Pt=4). Come è possibile notare dalla Figura 3.55 l'attività catalitica iniziale e la velocità di disattivazione per tutti i catalizzatori è molto simile, infatti dopo circa 26 ore di reazione raggiungono i 1000 NL H₂/h/Kg_{CAT} contemporaneamente: i risultati ottenuti sono in accordo con altri studi riportati in letteratura in reazioni di idrogenazione che non hanno evidenziato marcate differenze in termini di attività catalitica tra catalizzatori Pd/Pt a diversa formulazione (77). Inoltre i catalizzatori misti Pd/Pt mantengono una discreta attività in deidrogenazione poiché hanno tempi di vita più lunghi di circa 10 h rispetto al catalizzatore PtSn/Al₂O₃.

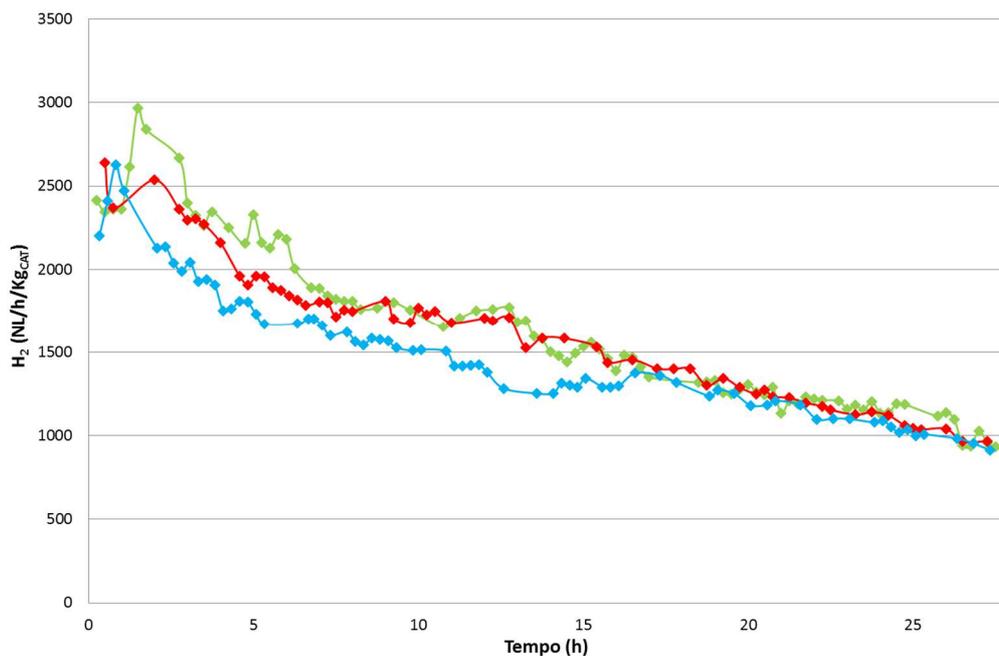


Figura 3.55 Produttività di H₂ dei catalizzatori Pd₁Pt₁ 2% (verde), Pd₂Pt₁ 2% (rosso) e Pd₄Pt₁ 2% (azzurro) con miscela surrogato

Per indagare le capacità di tioreistenza questi catalizzatori sono stati provati in presenza di 50 ppm di zolfo, come 3-metiltofene. In Figura 3.56 possiamo vedere che per il Pd₄Pt₁ 2% si ha la maggiore velocità disattivazione, infatti raggiunge la produttività di 1000 NL H₂/h/Kg_{CAT} in 4 ore, tempi più brevi, rispetto al catalizzatore PtSn/Al₂O₃ (Figura 3.52). I risultati ottenuti per il catalizzatore Pd₄Pt₁ 2% contrastano con studi eseguiti in reazioni di idrogenazione (75, 76, 78), i quali riportano che è il catalizzatore bimetallico che mostra la più elevata tioreistenza. Viene così confermato quanto le diverse condizioni di reazione tra idrogenazione e deidrogenazione incidano sulla stabilità del catalizzatore in presenza di zolfo.

A differenza del PtSn/Al₂O₃ e del Pd₄Pt₁ 2%, i catalizzatori con rapporto molare 2:1 e 1:1 mostrano andamenti di produttività più stabili nel tempo, in particolare il Pd₂Pt₁ 2% dopo 13 ore di reazione mostra una produttività di idrogeno leggermente superiore ai 1000 NL H₂/h/Kg_{CAT}.

Ma quello che è fondamentale in presenza e in assenza di 3-metiltofene all'interno della miscela reagente sono le differenze tra le produttività di idrogeno: nel caso del PtSn/Al₂O₃ e del Pd₄Pt₁ 2% si registra un vero e proprio crollo di attività mentre per il Pd₂Pt₁ 2%, pur avendo il tempo di vita dimezzato a causa dello zolfo, mantiene una velocità di disattivazione pressoché costante nel tempo. Ciò indica che il catalizzatore con rapporto molare Pd:Pt pari a due presenta una certa tioreistenza.

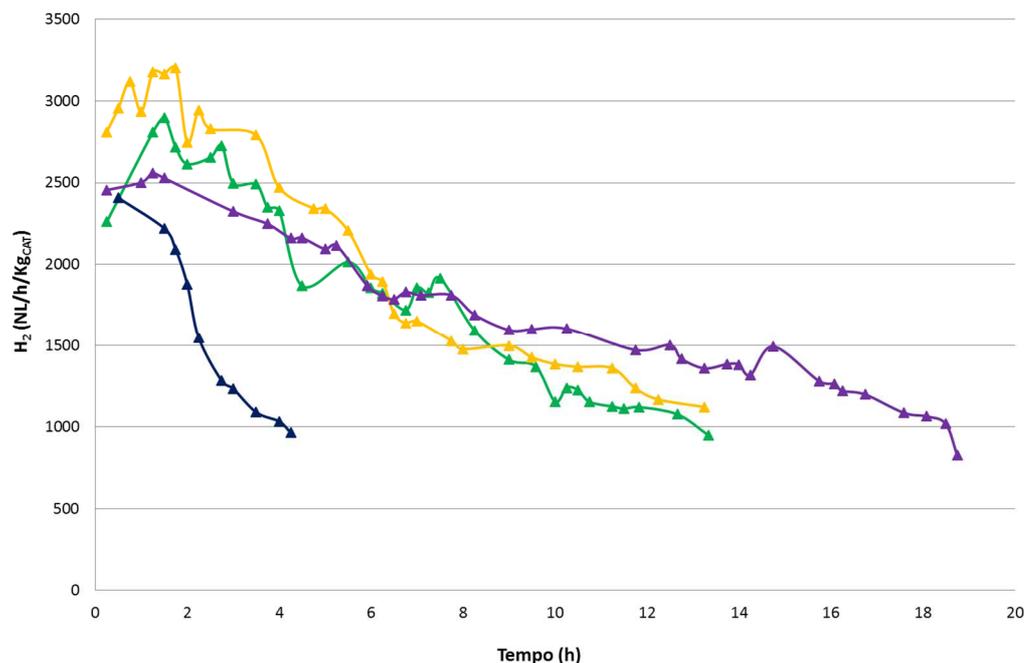


Figura 3.56 Produttività di H₂ dei catalizzatori Pd₁Pt₁ 2% (verde), Pd₂Pt₁ 2% (giallo), Pd₄Pt₁ 2% (blu) e Pd₂Pt₁ 2% + 0,5% K (viola) con miscela surrogato con 50 ppm di zolfo.

Come visto sopra per il PtSn/Al₂O₃ e il PtSnK/Al₂O₃ (Figura 3.52 e Figura 3.53), per migliorare le prestazioni catalitiche in funzione della disattivazione da residui carboniosi, si è aggiunto al Pd₂Pt₁ 2% lo 0.5% in peso di K, che riducendo l'acidità del supporto, permette una minore disattivazione da residui carboniosi. Le curve di produttività del Pd₂Pt₁ 2% e del Pd₂Pt₁ 2% + 0.5% K (Figura 3.56) mostrano come il promotore basico allunghi il tempo di vita a quasi 20 ore. Il catalizzatore drogato con K, benché faccia riscontrare una produttività iniziale inferiore gode di una più elevata stabilità in reazione. La disattivazione più lenta può essere il risultato dell'effetto sinergico tra la minore deposizione di residui carboniosi, ottenuta attraverso l'aggiunta del potassio, e la tioreistenza della fase attiva Pd:Pt pari a 2.

Per confermare come il promotore basico migliori la stabilità in reazione del catalizzatore Pd₂Pt₁ 2% si sono eseguite le analisi TPO fino a 800 dei campioni scaricati. In Figura 3.57 si può osservare come il consumo di ossigeno causato dalla combustione del carbone sia nettamente maggiore per il catalizzatore privo di potassio, ciò indica che la più veloce disattivazione del Pd₂Pt₁ 2% sia da imputare alla maggiore quantità di carbone che si deposita sui siti metallici.

Quindi la presenza di K e la fase attiva Pd:Pt pari 2:1 sono un buon compromesso per la reazione di deidrogenazione di miscele in presenza di 50 ppm di S.

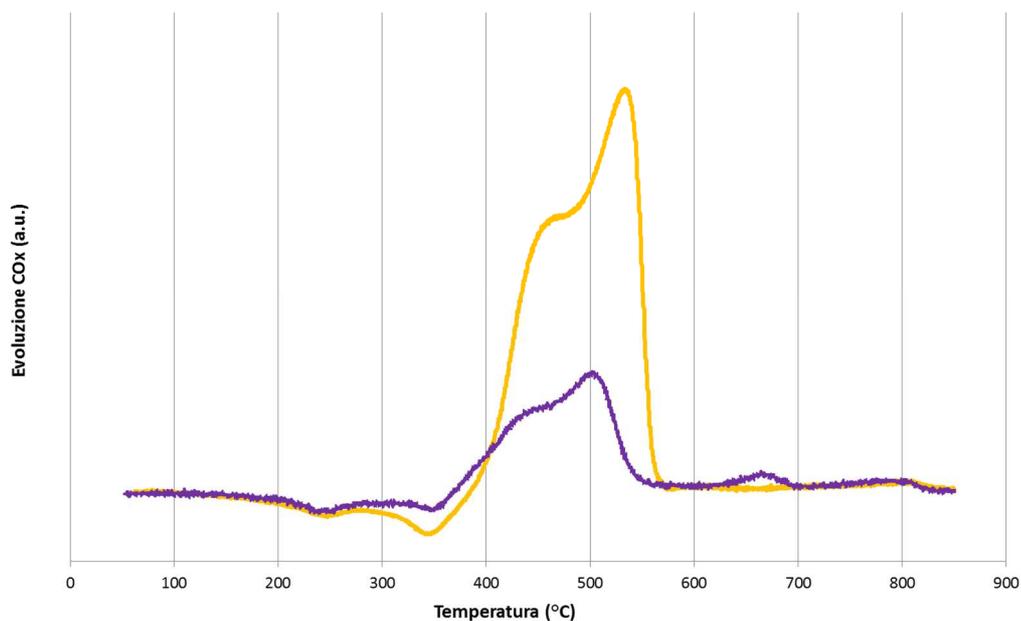


Figura 3.57 Profili di ossidazione dei catalizzatori esausti Pd₂Pt₁ 2% (giallo) e Pd₂Pt₁ 2% + 0,5% K (viola) in seguito alla prova con miscela surrogato contenente 50 ppm di zolfo.

Al fine di correlare le proprietà catalitiche dei catalizzatori misti Pd/Pt alle caratteristiche chimico-fisiche e microstrutturali della fase metallica e per comprendere i motivi della discontinuità mostrata dal campione con rapporto Pd:Pt=2, si è deciso di sottoporre ad uno studio di caratterizzazione approfondito una serie di catalizzatori a contenuto metallico maggiore per ovviare a problemi di carattere pratico, come quello costituito dal limite di rilevabilità della tecnica di diffrazione ai raggi X. Su questi nuovi catalizzatori (Tabella 2.2) si è depositata una quantità fissata di moli, corrispondente alle moli di palladio per il catalizzatore Pd 2%/Al₂O₃, e si è variato esclusivamente il rapporto Pd:Pt tra 1 e 4. Parallelamente alle analisi microstrutturali ed indagini di tipo qualitativo sulle fasi metalliche che si vanno a formare, come vedremo nel prossimo paragrafo, si sono confrontati i risultati catalitici ottenuti.

Come per i catalizzatori contenuti il 2% in peso di fase attiva, i test preliminari sono stati effettuati alimentando solo miscela surrogato per i campioni Pt 3.66%/Al₂O₃ ed il Pd₂Pt₁ (Figura 3.58), per valutare l'entità della deposizione da residui carboniosi su catalizzatori a maggior carico di metalli.

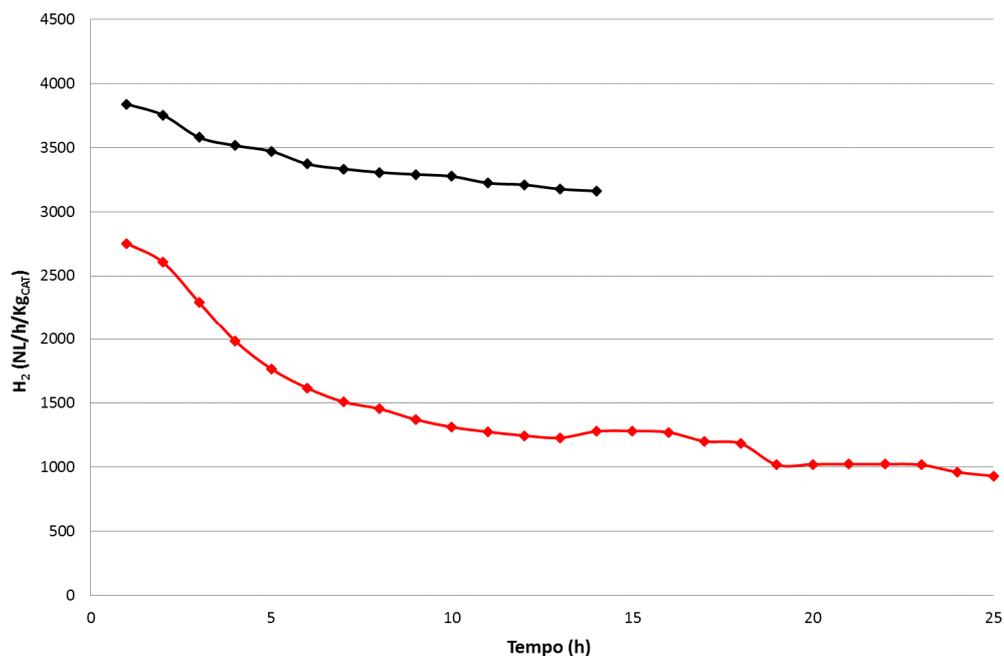


Figura 3.58 Produttività di H₂ alimentando miscela surrogato per i catalizzatori Pt 3.66%/Al₂O₃ (nero) e Pd₂Pt₁ (rosso).

Il Pd₂Pt₁ mostra performance catalitiche peggiori, infatti già alla ventesima ora di reazione giunge ad una produttività 1000 NL H₂/h/Kg_{CAT}, questo accade per la presenza del maggior contenuto di palladio, infatti questo metallo è meno attivo in deidrogenazione rispetto al platino, come mostrato in Figura 3.54.

Per il catalizzatore Pt 3.66%/Al₂O₃, oltre ad avere una produttività iniziale di circa 1100 NL H₂/h/Kg_{CAT} più alta del Pd₂Pt₁, la disattivazione è molto meno rapida tanto che dopo 14 ore di reazione è ancora in grado di fornire più di 3000 NL H₂/h/Kg_{CAT}. Ciò è significativo anche confrontando la produttività ottenuta con il Pt 1%/Al₂O₃ (Figura 3.54) che disattivava in tempi piuttosto brevi. Nel caso dei catalizzatori monometallici di platino, la quantità di fase attiva gioca un ruolo importante nella disattivazione da residui carboniosi poiché questi per ricoprire l'elevato numero di siti attivi del Pt 3.66%/Al₂O₃ occupano molto tempo. Ma come già detto nel paragrafo sulla disattivazione da residui carboniosi i catalizzatori monometallici non sono adeguati ad un'applicazione pratica perché non rigenerabili in quanto la combustione del carbone sulla superficie del catalizzatore determina la sinterizzazione della fase attiva. Non è un caso infatti che i catalizzatori di platino impiegati in processi industriali contengano anche stagno che impedisce la segregazione delle particelle di metallo nobile.

Il catalizzatore monometallico è stato provato nelle stesse condizioni ma con i 50 ppm di zolfo presenti nella miscela surrogato (Figura 3.59), il risultato ottenuto mostra che in presenza di zolfo

la produttività in H_2 è maggiore per tutte e 14 le ore di reazione e la velocità di disattivazione è minore rispetto alla sola miscela surrogato.

Per spiegare queste prestazioni in presenza di 50 ppm di zolfo da parte del Pt 3.66%/Al₂O₃ è necessario confrontarle con i risultati ottenuti per il catalizzatore monometallico di platino Pt 1%/Al₂O₃, a più basso contenuto metallico, della prova con surrogato puro e di quella con surrogato contenente 3 ppm di zolfo (Figura 3.60): lo zolfo può avere effetti benefici sulla produttività e sulla stabilità, infatti passando all'alimentazione con 50 ppm di S, nel primo caso, e 3 ppm di S, nel secondo, si riscontra un incremento della produttività di idrogeno nelle prime ore di reazione che diminuisce solo di circa il 15% nel corso di 20 ore di reazione. L'effetto dello zolfo nella miscela reagente può essere paragonato a quello di un promotore poiché riduce l'attività del catalizzatore nel deidrogenare e quindi nel produrre residui carboniosi sulla superficie catalitica.

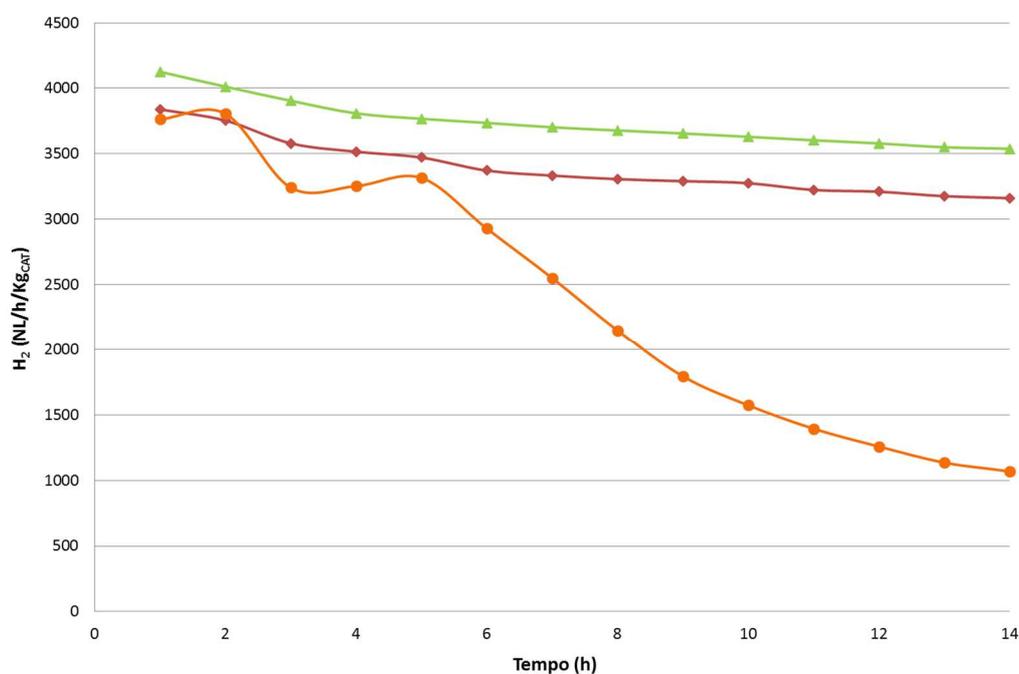


Figura 3.59 Produttività di H_2 alimentando surrogato puro (rosso), con 50 ppm di S (verde) e con 500 ppm (arancio) di zolfo per il catalizzatore Pt 3.66%/Al₂O₃

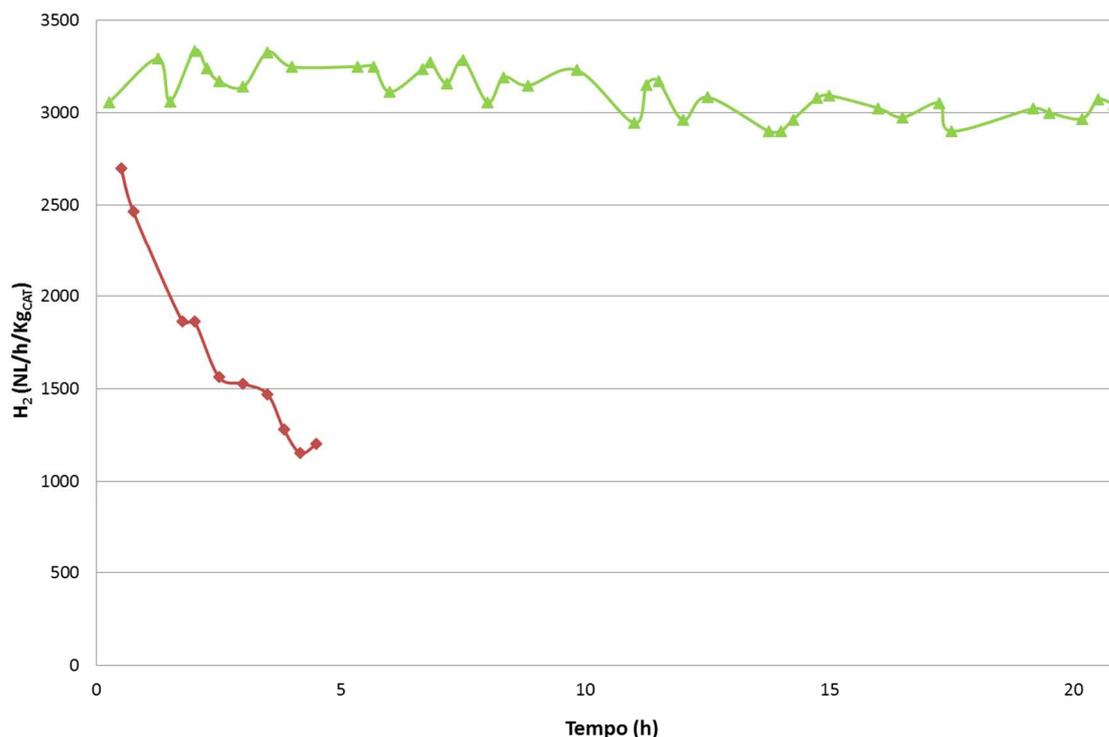


Figura 3.60 Produttività di H₂ alimentando miscela surrogato (rosso) e con 3 ppm di zolfo (verde) per il catalizzatore Pt 1%/Al₂O₃

In sostanza le tracce di zolfo avvelenano in maniera controllata il catalizzatore mitigandone l'attività a vantaggio della stabilità in reazione, ma è altrettanto vero che è complesso riuscire a trattare separatamente la disattivazione da zolfo e quella da coke dal momento che la prima incide sulla seconda.

Nel caso del catalizzatore Pt 3.66%/Al₂O₃ per osservare una disattivazione da avvelenamento da zolfo è necessario un tenore di 3-metiltofene maggiore, pari a 500 ppm di S (Figura 3.59): la stabilità del catalizzatore diminuisce tanto da avere dopo 14 ore di reazione una produttività di 1000 NL H₂/h/Kg_{CAT}. Dalla Figura 3.59 possiamo vedere che l'elevata perdita di produttività vi è solo dopo la quinta ora, quindi è possibile ipotizzare che sia necessario un certo di tempo per avere una saturazione dei siti metallici da parte dello zolfo tale da poter poi apprezzare un successivo avvelenamento in termini di produzione di idrogeno, ciò dipende appunto dall'elevata quantità di fase attiva del Pt 3.66%/Al₂O₃ che potrebbe determinare una fittizia stabilità iniziale dovuta al semplice fatto che sul supporto vi sia metallo in abbondanza.

Le prove effettuate con il catalizzatore monometallico con 50 ppm e senza zolfo sono state effettuate anche per il Pd₂Pt₁ (Figura 3.61): le due prove sono quasi sovrapponibili fino alla settima ora solo dopo si ha una leggera discrepanza nella disattivazione del catalizzatore che porta la produttività al di sotto dei 1000 NL H₂/h/Kg in corrispondenza della tredicesima ora di reazione.

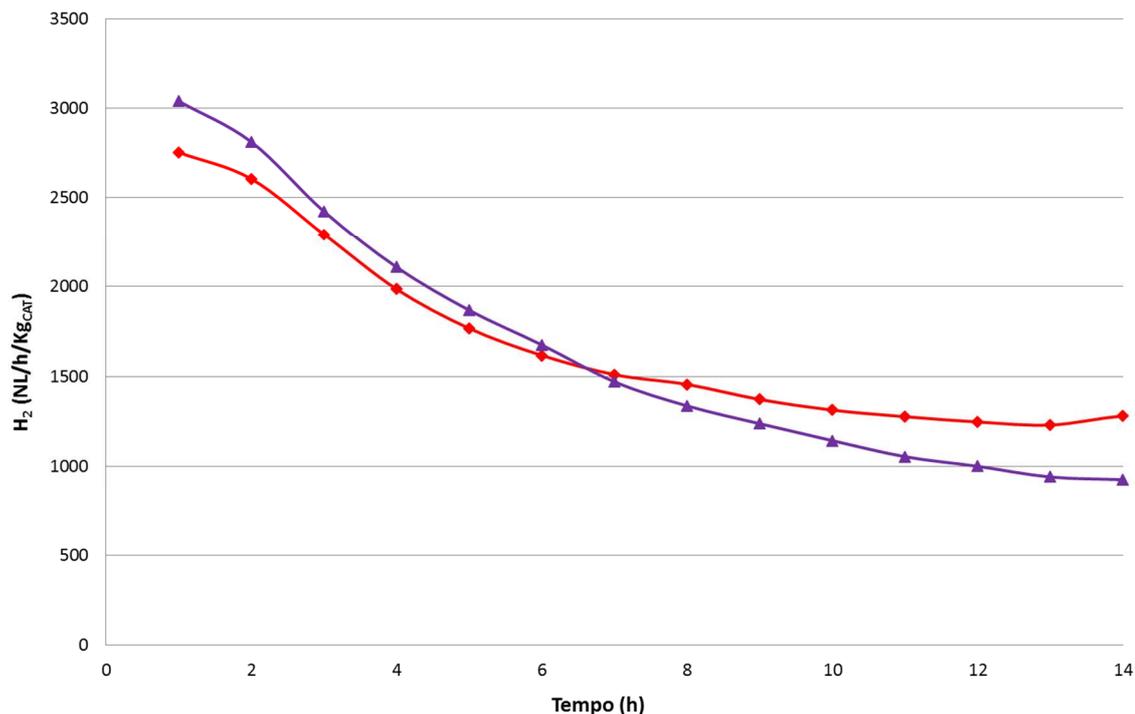


Figura 3.61 Produttività di H₂ alimentando miscela surrogato (rosso) e con 50 ppm di zolfo (viola) per il catalizzatore Pd₂Pt₁

Si è poi deciso di valutare l'attività deidrogenante e la stabilità in presenza di zolfo per i tutti catalizzatori bimetallici Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁, Pd₃Pt₁ e Pd₄Pt₁ e del monometallico Pd 2%/Al₂O₃ alimentando surrogato con 50 ppm di zolfo (Figura 3.62): il miglioramento delle prestazioni catalitiche segue l'aumento della quantità di platino pertanto la discontinuità evidenziata in Figura 3.56 per i catalizzatori con il 2% in massa di fase attiva viene persa nei catalizzatori a contenuto metallico maggiore.

Tuttavia si può vedere come per il Pd₂Pt₁ la disattivazione relativa sia minore rispetto a quelle fatte registrare dagli altri campioni e la produttività nelle ore finali della prova tenda a calare poco rapidamente suggerendo un andamento asintotico. Pertanto è possibile che le differenze in termini di tioreistenza si possano evidenziare a tempi di reazione più lunghi quando presumibilmente la produzione di H₂ del Pd₂Pt₁ raggiunge un plateau. Per rafforzare quest'ipotesi sono stati eseguiti i test con 500 ppm di S sui due bimetallici più attivi: il Pd₁Pt₁ ed il Pd₂Pt₁ (Figura 3.63) lasciando decorrere la reazione oltre i 1000 NL H₂/h/Kg_{CAT}. Ciò che risulta infatti è che alla quindicesima ora i valori di produttività delle due curve sono gli stessi benché il Pd₁Pt₁ detenesse un'attività iniziale molto maggiore e la produttività del Pd₂Pt₁ si mantiene pressoché costante dopo le 10 ore di reazione.

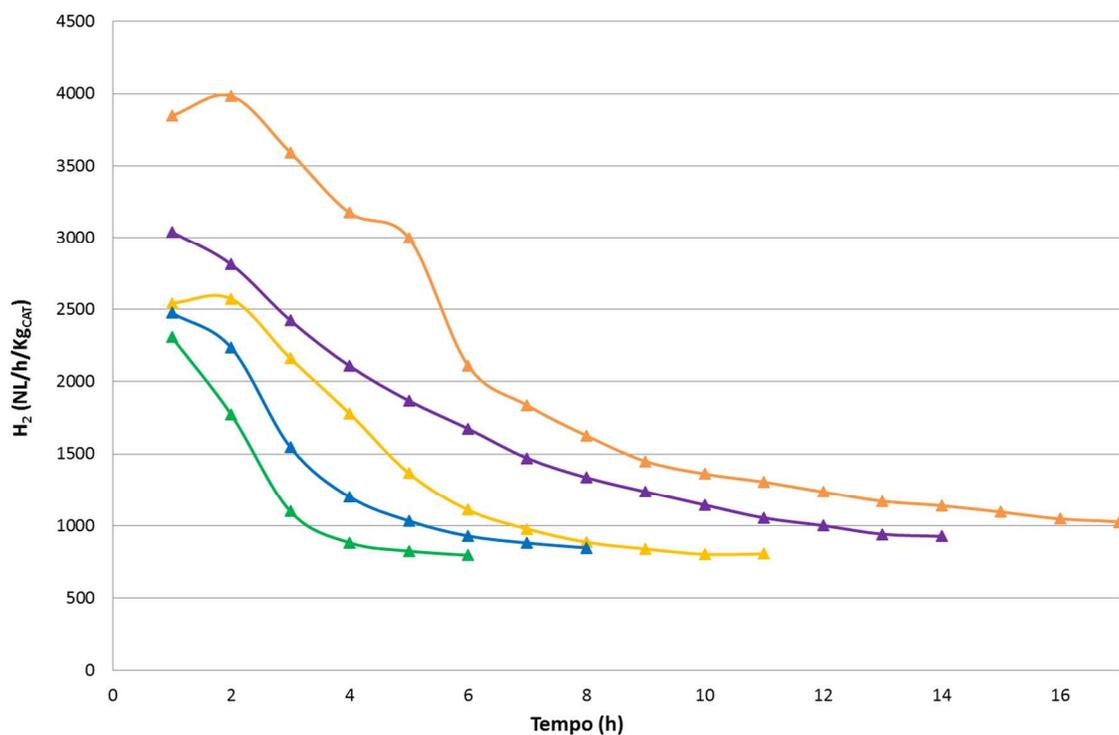


Figura 3.62 Produttività di H₂ alimentando surrogato contenente 50 ppm di zolfo (come 3-metiltofene) per i catalizzatori Pd₁Pt₁ (arancio), Pd₂Pt₁ (viola), Pd₃Pt₁ (giallo), Pd₄Pt₁ (azzurro) e Pd 2%/Al₂O₃ (verde).

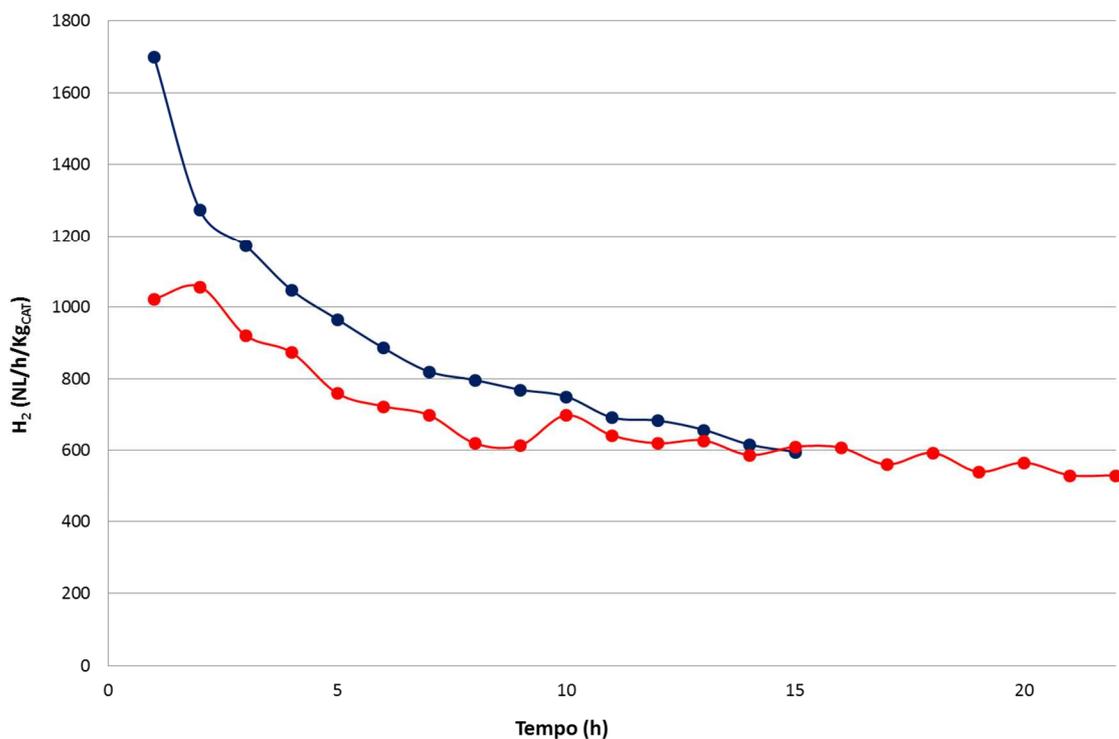


Figura 3.63 Produttività di H₂ alimentando miscela surrogato con 500 ppm di zolfo per i catalizzatori Pd₁Pt₁ (blu) e Pd₂Pt₁ (rosso).

Concludendo il 3.66% Pt/Al₂O₃ ha sì migliori prestazioni catalitiche rispetto al catalizzatore Pd₂Pt₁, ma la quantità di fase attiva depositata sul catalizzatore monometallico non è proponibile per l'alta percentuale di metallo nobile presente.

3.4.1.2 Caratterizzazione dei catalizzatori Pd/Pt

Per motivare l'attività catalitica dei campioni a carico metallico maggiore si è deciso di effettuare un'approfondita caratterizzazione partendo dalle analisi porosimetriche. In Tabella 3.9 vengono riportati i risultati ottenuti per il supporto ed i catalizzatori calcinati, in particolare sono evidenziati i dati relativi all'area superficiale, al volume e al diametro medio dei pori per verificare se il comportamento in reazione possa dipendere dall'alta percentuale di carico dei metalli presenti.

<i>Campione</i>	Area superficiale BET (m²/g)	Volume pori (cm³/g)	Diametro pori (Å)
<i>Supporto</i>	136	0.462	111
<i>Pt 3.66%/Al₂O₃</i>	143	0.445	108
<i>Pd 2%/Al₂O₃</i>	142	0.423	104
<i>Pd₂Pt₁</i>	146	0.469	111
<i>Pd₄Pt₁</i>	142	0.423	104

Tabella 3.9 Composizione, area superficiale, volume e diametro medio dei pori del supporto e dei catalizzatori

Come è possibile vedere dai dati riportati in tabella confrontando i valori di area superficiale dei catalizzatori, compresi tra 142 m²/g e 146 m²/g, con il valore ottenuto per l'allumina, che la maggiore quantità di fase attiva e il metodo di sintesi non modificano la superficie del supporto e quindi la disponibilità di superficie attiva presente. Questo è confermato anche dalla distribuzione del volume dei pori (Figura 3.65) dove gli andamenti sono simili per tutti i catalizzatori.

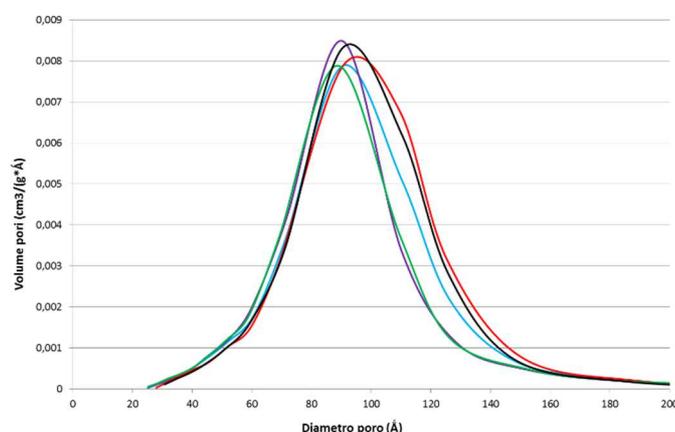


Figura 3.64 Distribuzione del volume dei pori dei catalizzatori Pt 3.66%/Al₂O₃ (azzurro), Pd₂Pt₁ (rosso), Pd₄Pt₁ (verde), Pd 2%/Al₂O₃ (viola) e del supporto calcinati (nero).

In Figura 3.65 vengono riportate a titolo di esempio le curve di adsorbimento e desorbimento, riconducibili al tipo "H4", riferite al supporto calcinato ed al catalizzatore Pt 3.66%/Al₂O₃. Le due curve danno luogo ad isteresi che si presenta sia per i catalizzatori monometallici che per i bimetallici, quindi sia l'impregnazione che il tipo di fase attiva non alterano le caratteristiche porosimetriche dell'allumina.

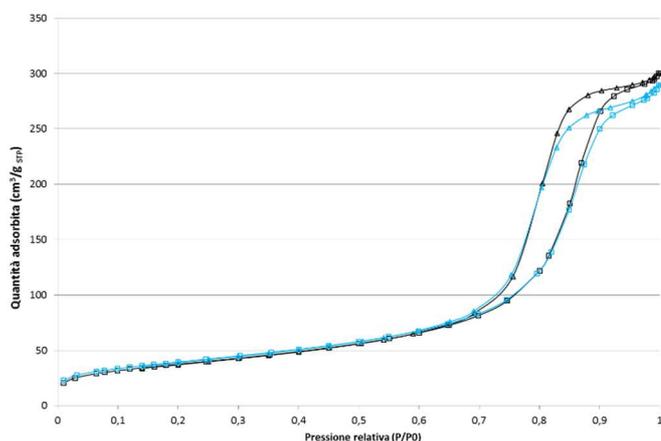


Figura 3.65 Curve di adsorbimento e desorbimento del supporto calcinato (Al₂O₃) e del Pt 3.66%/Al₂O₃ (azzurro) calcinato

Il supporto e i catalizzatori sono stati poi caratterizzati tramite diffrazione ai raggi X, vengono riportate le analisi ottenute in Figura 3.66. Nel diffrattogramma del supporto sono presenti i riflessi tipici delle fasi γ e δ dell'allumina, mentre nei catalizzatori sono distinguibili segnali riconducibili a fasi contenenti platino e palladio.

Per il Pt 3.66%/Al₂O₃ l'unica fase è il platino metallico (01-087-0646) di cui sono evidenti tre riflessi a 39.8°, 46.3° e 67.5° 2 θ corrispondenti rispettivamente alle famiglie di piani [1,1,1], [2,0,0] e [2,2,0]. È visibile solo la fase metallica poiché essendo un metallo nobile tende a ridursi con il solo aumento della temperatura, infatti, come riportato in letteratura (79), il PtO₂ bulk a 350°C si decompone producendo ossigeno e platino metallico, quindi già dopo il trattamento di calcinazione può essersi formato del metallo ridotto.

Non è detto che gli ossidi di platino siano totalmente assenti poiché l'allumina, interagendo con il metallo, li stabilizza, aumentandone la temperatura di autoriduzione a 500-600 C° (80, 81).

Per il catalizzatore Pd 2%/Al₂O₃ la spalla a 45.5° 2 θ indica la presenza della fase cubica a facce centrate del Pd metallico [2,0,0] (01-088-2335), ma l'intensità risulta più bassa rispetto a quella del corrispondente [2,0,0] del platino. Questo comportamento può dipendere dal fatto che il platino, a parità di sistema cristallino, data la densità elettronica più alta ha maggior capacità di diffondere la radiazione X e quindi dà luogo a segnali di diffrazione per natura più intensi rispetto al palladio.

Inoltre, dal diffrattogramma del palladio sono osservabili i riflessi dei piani [1,0,1] e [1,1,2] del PdO (00-006-0515) a 33.9° e $54.8^\circ 2\theta$, la cui presenza giustifica una minor quantità di palladio metallico nel Pd 2%/Al₂O₃ rispetto al Pt⁰ del Pt 3.66%/Al₂O₃. Quindi osservando i campioni monometallici possiamo vedere come la fase di calcinazione produca un diverso stato di ossidazione per i due metalli.

Per avere un quadro corretto è necessario considerare anche la dimensione delle particelle che si osservano dalle micrografie, che verranno mostrate successivamente: le particelle di Pt sono mediamente più grandi di quelle di Pd i cui diametri raggiungono anche dimensioni subnanometriche; questo influisce sulla forma del riflesso ed in particolare sulle altezze dei segnali, che nel caso del Pd possono diminuire per via delle piccole dimensioni dei domini cristallini giustificando una più difficoltosa individuazione di palladio metallico.

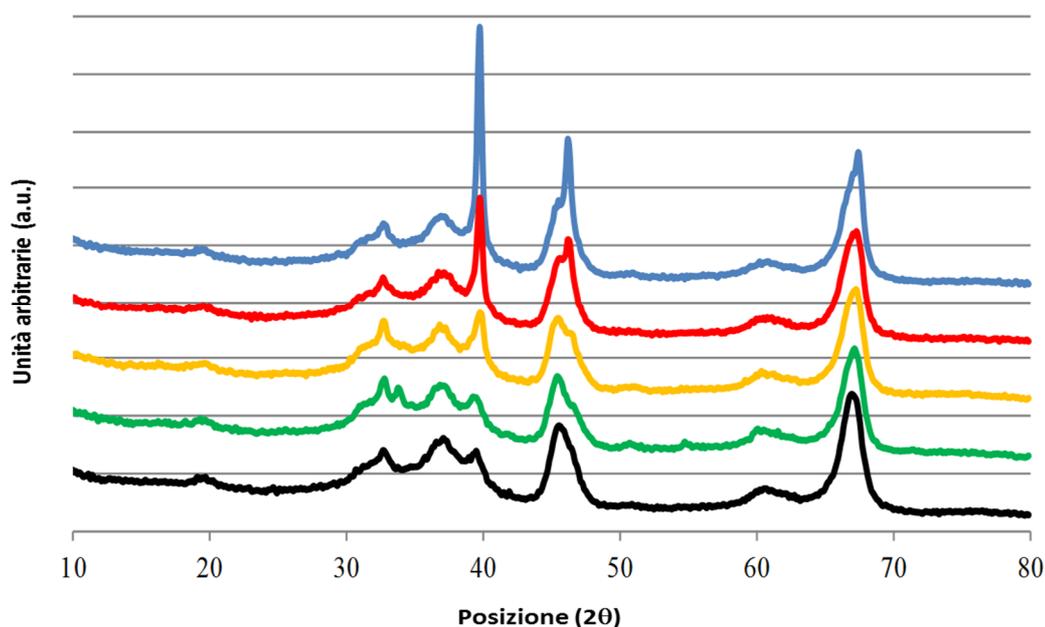


Figura 3.66 Diffrattogrammi dell'allumina calcinata SCFa140 Sasol utilizzata come supporto (nero) e dei catalizzatori calcinati Pt 3.66%/Al₂O₃ (azzurro), Pd 2%/Al₂O₃ (verde), Pd₂Pt₁ (rosso) e Pd₄Pt₁ (giallo).

Per i campioni misti Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁ si può notare la presenza di una fase metallica ridotta che genera due riflessi in corrispondenza ai due segnali delle famiglie di piani [1,1,1] e [2,0,0] del Pt⁰ e Pd⁰. L'intensità dei segnali aumenta passando dal Pd₄Pt₁ al Pd₂Pt₁ per l'aumento della quantità di platino presente. Un aspetto importante da sottolineare è l'assenza di riflessi attribuibili al PdO. Dato il minore tenore di Pd rispetto al catalizzatore monometallico era più che normale attendersi una diminuzione dell'intensità del riflesso del PdO, ma la totale scomparsa del riflesso a $34^\circ 2\theta$, pur diminuendo le percentuali di Pd rispetto alle moli totali di metallo depositate all'80 % e al 66

% rispettivamente per il Pd₄Pt₁ ed il Pd₂Pt₁, ci indica che la presenza dei due metalli determini una stabilizzazione della forma metallica del palladio in particelle molto piccole, i cui riflessi sono troppo poco intensi oppure il palladio metallico formi la lega con il platino. Per questo motivo sono stati confrontati i diffrattogrammi dei quattro catalizzatori in cui cadono i riflessi dei piani [1,1,1] e [2,0,0] delle fasi metalliche del palladio e del platino (Figura 3.67 e Figura 3.68).

Valutando gli andamenti dei quattro catalizzatori si vede che al variare della quantità di Pt presente vi è una diminuzione dell'intensità dei riflessi ed uno spostamento degli stessi ad angoli maggiori. Ciò viene confermato anche dai diffrattogrammi visti per i campioni monometallici: i segnali del palladio metallico sono intrinsecamente meno intensi e quindi più difficilmente individuabili. Invece l'aumento dell'angolo di diffrazione potrebbe indicare la formazione di una fase tipo soluzione solida.

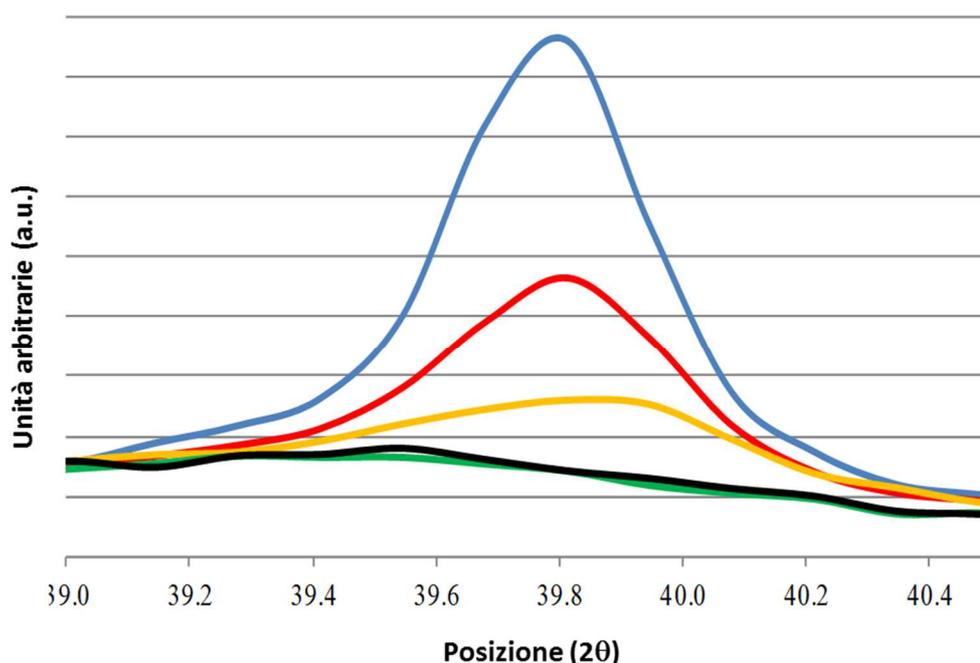


Figura 3.67 Diffrattogrammi dell'allumina calcinata SCFa140 Sasol utilizzata come supporto (nero) e dei catalizzatori calcinati Pt 3.66%/Al₂O₃ (azzurro), Pd 2%/Al₂O₃ (verde), Pd₂Pt₁ (rosso) e Pd₄Pt₁ (giallo).

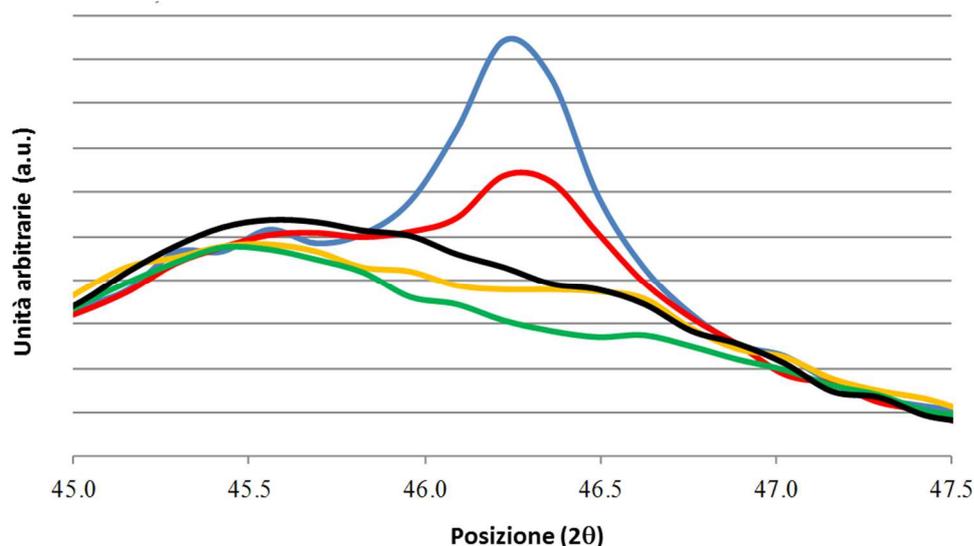


Figura 3.68 Diffratogrammi dell'allumina calcinata SCFa140 Sasol utilizzata come supporto (nero) e dei catalizzatori calcinati Pt 3.66%/Al₂O₃ (azzurro), Pd 2%/Al₂O₃ (verde), Pd₂Pt₁ (rosso) e Pd₄Pt₁ (giallo).

Se consideriamo i piani [1,1,1] nel caso del Pd⁰ il riflesso si dovrebbe registrare a 40,0° 2θ mentre per il Pt⁰ a 39,8° 2θ. I pattern dei sistemi misti Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁ presentano il centro dei segnali corrispondenti alla famiglia [1,1,1] proprio nell'intervallo compreso tra 39,8° e 40,0° 2θ, stessa cosa accade per i piani [2,0,0], infatti i campioni bimetallici presentano il riflesso corrispondente tra 46,3° e 46,5° 2θ che sono gli angoli di riflessione per la medesima famiglia di piani per il Pt⁰ ed il Pd⁰. Questo conferma la formazione della soluzione solida per i catalizzatori misti poichè il platino ed il palladio metallici hanno la stessa struttura cristallina cubica a facce centrate per cui la differenza negli angoli di diffrazione dei riflessi per una data famiglia di piani dipende esclusivamente dalla distanza interplanare e quindi dalla dimensione degli atomi. Essendo il raggio atomico del palladio leggermente più piccolo di quello del platino la differenza degli angoli di diffrazione è minima e i segnali che indicando la formazione della soluzione solida sono ad angoli maggiori rispetto al platino metallico, per via degli atomi di palladio che sostituendosi agli atomi di platino diminuiscono la distanza tra i piani.

È possibile ricondurre la formazione della soluzione solida in modo più evidente se si analizzano i diffratogrammi degli stessi catalizzatori ridotti (Figura 3.69) e gli andamenti solo per le famiglie di piani [1,1,1] (Figura 3.70) e [2,0,0] (Figura 3.71).

A differenza dei catalizzatori calcinati, i catalizzatori ridotti non presentano riflessi attribuibili ad ossidi, quindi entrambi i metalli si trovano in uno stato ridotto oppure vi sono specie ossidate in percentuali talmente basse per non poterle individuare con la tecnica di diffrazione ai raggi X. Inoltre nei diffratogrammi riferiti alle famiglie di piani viene confermato ciò che è stato detto in precedenza in modo ancora più evidente.

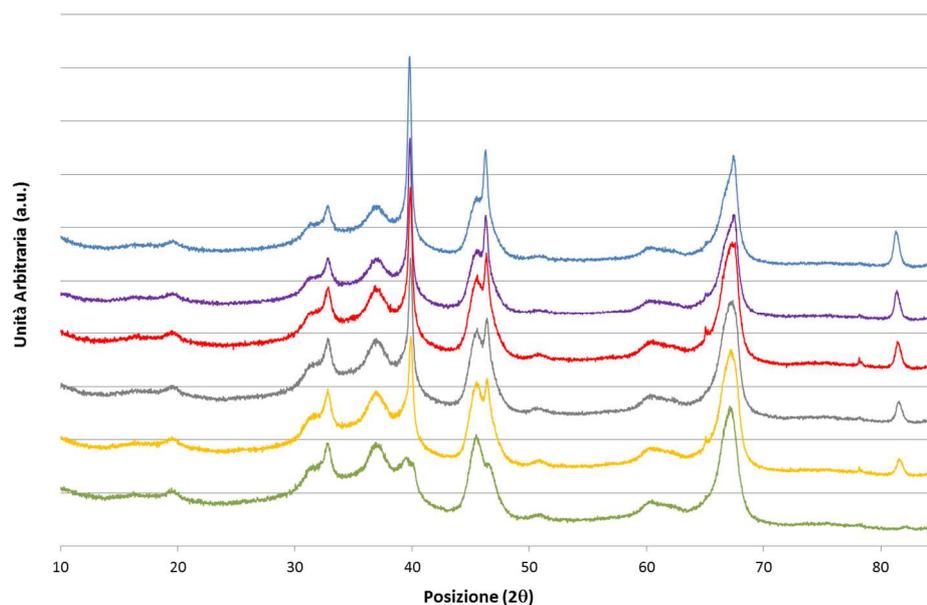


Figura 3.69 Diffrattogrammi dei catalizzatori ridotti Pt 3.66%/Al₂O₃ (azzurro), Pd 2%/Al₂O₃ (verde), Pd₁Pt₁ (viola), Pd₂Pt₁ (rosso), Pd₃Pt₁ (grigio) e Pd₄Pt₁ (giallo).

Confrontando il diffrattogramma del catalizzatore Pd 2%/Al₂O₃ con quello dell'allumina calcinata, se non fosse per la spalla a 46.5° 2θ coinciderebbero. Quindi l'ipotesi avanzata precedentemente, secondo la quale nel diffrattogramma del Pd 2%/Al₂O₃ calcinato non vi erano picchi intensi riferibili a Pd⁰ a causa del PdO, è da scartare ed è necessario valutare la piccola dimensione delle particelle, che saranno mostrate successivamente con le micrografie del SEM e del TEM.

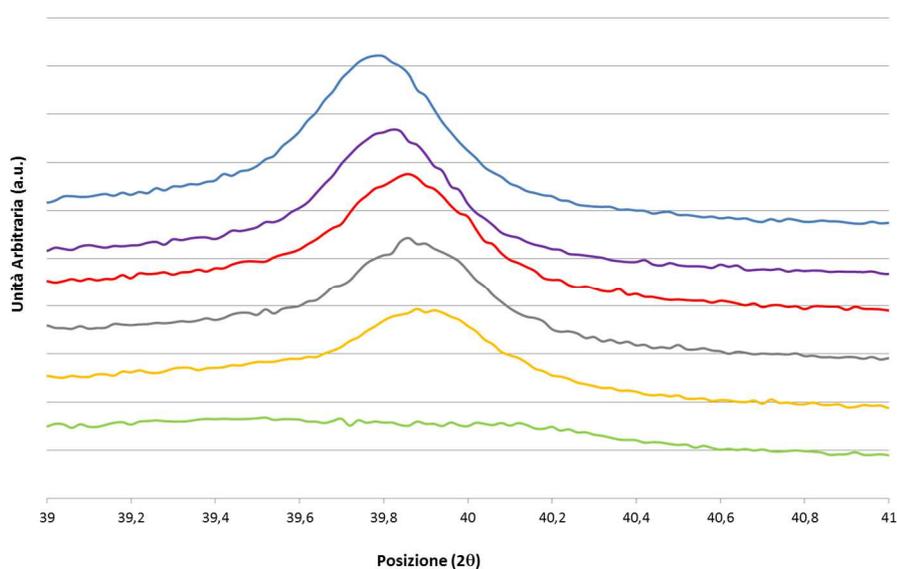


Figura 3.70 Diffrattogrammi dei catalizzatori ridotti Pt 3.66%/Al₂O₃ (azzurro), Pd 2%/Al₂O₃ (verde), Pd₁Pt₁ (viola), Pd₂Pt₁ (rosso), Pd₃Pt₁ (grigio) e Pd₄Pt₁ (giallo).

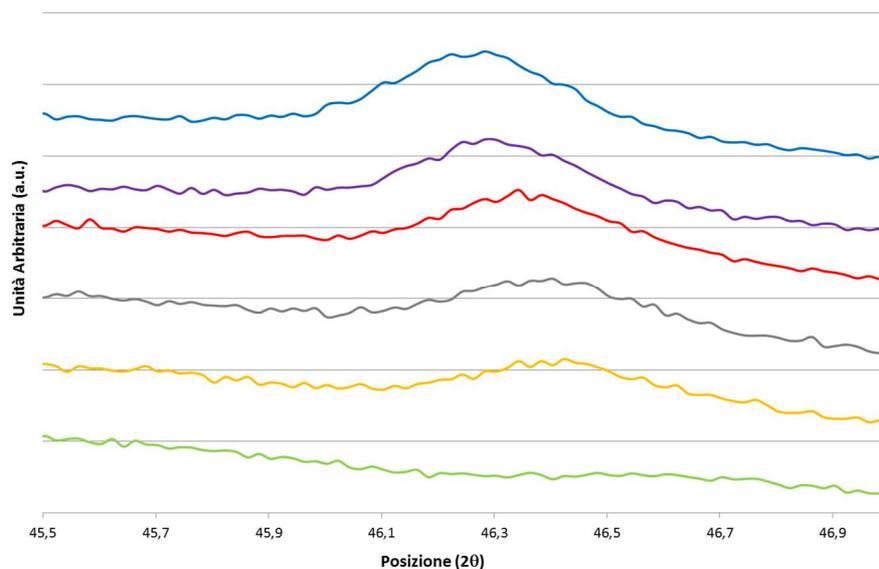


Figura 3.71 Diffrattogrammi dei catalizzatori ridotti Pt 3.66%/Al₂O₃ (azzurro), Pd 2%/Al₂O₃ (verde), Pd₁Pt₁ (viola), Pd₂Pt₁ (rosso), Pd₃Pt₁ (grigio) e Pd₄Pt₁ (giallo).

La prima analisi al SEM è stata ottenuta con lente InLens in alto vuoto dal catalizzatore Pd₂Pt₁ per poter risalire alle dimensioni dei grani dell'allumina, che sono nell'ordine di grandezza di qualche micrometro (Figura 3.72).

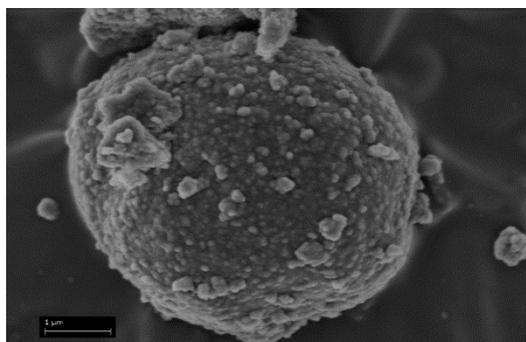


Figura 3.72 Immagine SEM InLens in alto vuoto di un grano del catalizzatore Pd₂Pt₁

Dalle micrografie SEM in backscattered dei catalizzatori ridotti Pd 2%/Al₂O₃ (Figura 3.73 (a)) Pd₂Pt₁ (Figura 3.74(a)) e Pd₄Pt₁ (Figura 3.75(a)) si può notare come le particelle metalliche ridotte abbiano dimensioni nanometriche e la dispersione delle particelle sui grani del supporto appare uniforme, non sono infatti presenti grossi agglomerati di metallo.

Inoltre osservando la Figura 3.73 dove troviamo l'immagine backscattered di un grano del supporto del catalizzatore Pd 2%/Al₂O₃ (a) e la corrispondente mappatura sul palladio (b), si può osservare che le dimensioni delle particelle di palladio ridotto non siano centrate attorno ad un'unica dimensione ma anzi è più probabile che sul supporto siano depositate particelle sia grandi che piccole.

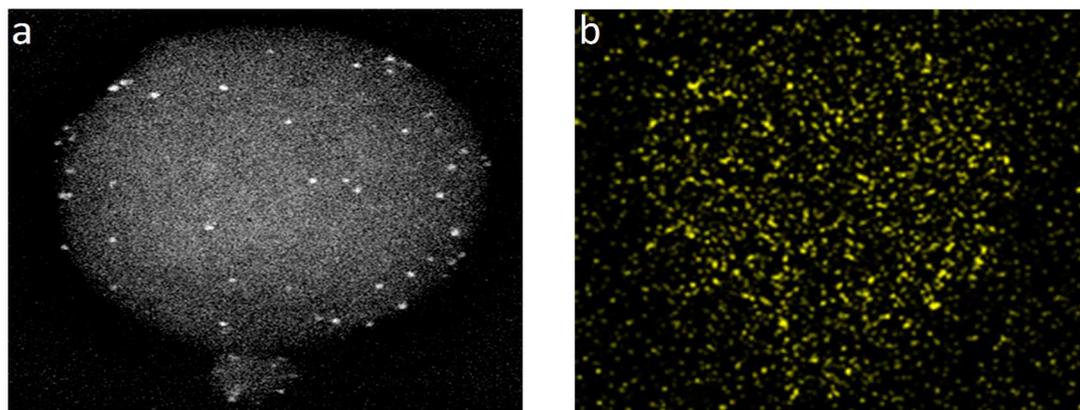


Figura 3.73 (a) Immagine SEM backscattered Pd 2%/Al₂O₃, (b) mappatura EDS serie L del palladio

Anche per i sistemi misti Pd₂Pt₁ (Figura 3.74) e Pd₄Pt₁ (Figura 3.75) si può notare la presenza di particelle molto piccole contenenti solo palladio non individuabili se non con la mappatura EDS. Il platino invece forma particelle di dimensioni maggiori ben visibili anche nelle micrografie backscattered.

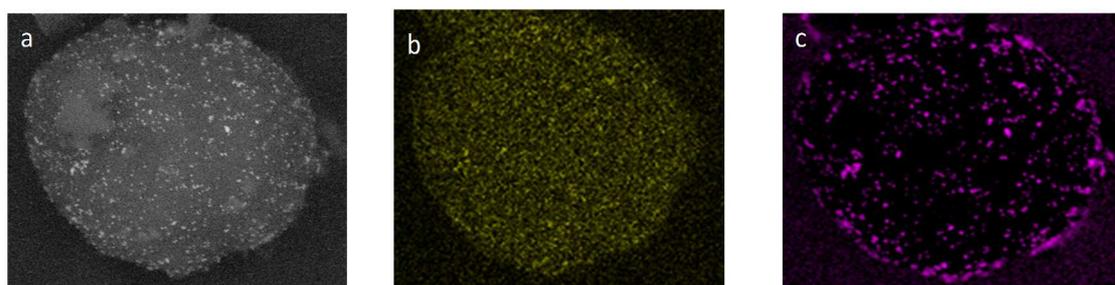


Figura 3.74 (a) Immagine SEM backscattered Pd₂Pt₁, (b) mappatura EDS serie L del palladio, (c) mappatura EDS serie M del platino

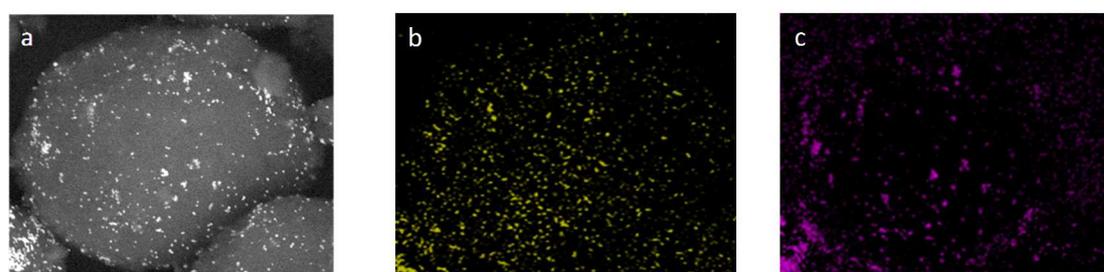


Figura 3.75(a) Immagine SEM backscattered Pd₄Pt₁, (b) mappatura EDS serie L del palladio, (c) mappatura EDS serie M del platino

Grazie a queste immagini SEM effettuate con sonda EDS, si conferma quanto già osservato agli XRD, come la formazione di una lega Pd/Pt, poiché in corrispondenza delle particelle di platino vi è anche del palladio. Quindi nei catalizzatori bimetallici dopo riduzione, i metalli formano due fasi distinte o piccole particelle di solo palladio oppure particelle di dimensioni maggiori contenenti

entrambi i metalli. Anche gli spettri EDS eseguiti sul catalizzatore Pd₄Pt₁ confermano che in base al punto di analisi si ottengono due tipi di spettri: il primo (Figura 3.76 (a)) attribuibile alle particelle di lega dal momento che vengono registrati sia i segnali del platino che del palladio ed il secondo (Figura 3.76 (b)) imputabile alle piccole particelle monometalliche di palladio.

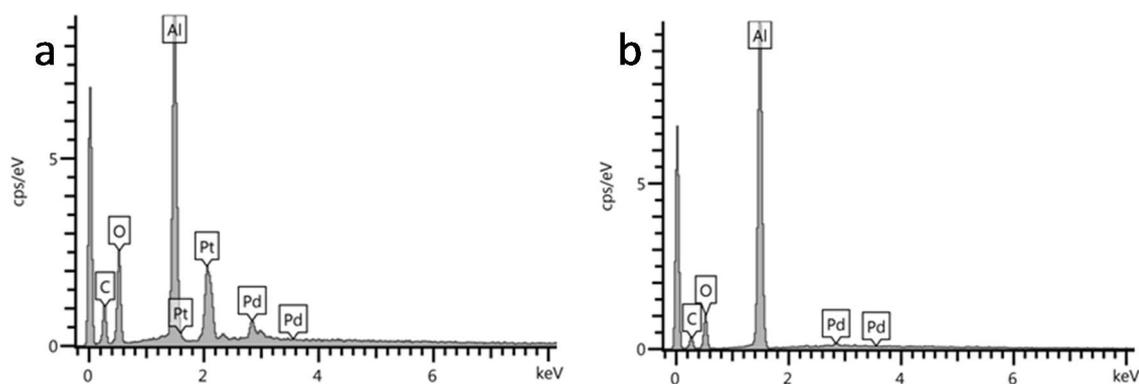


Figura 3.76 Spettri EDS per il catalizzatore Pd₄Pt₁ (a) della lega Pd/Pt e (b) del Pd monometallico

Tramite le immagini TEM dei catalizzatori Pd 2%/Al₂O₃ Pt 3.66%/Al₂O₃, Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁ è possibile valutare a livello quantitativo i diametri delle particelle presenti, riporto come esempio l'istogramma relativo alla dimensione delle particelle metalliche per il campione Pd₂Pt₁ (Figura 3.77): la distribuzione è di tipo bimodale con i due massimi centrati su 1.5 nm e 33 nm e solo per l'altro campione bimetallico le particelle sono distribuite in ugual modo. Questo risultato è coerente a quanto si era ipotizzato nelle micrografie SEM.

Per il Pd2%/Al₂O₃ si vede che la maggior parte delle particelle hanno diametri di circa 1 nm e le rimanenti sono attorno ai 50 nm. Mentre per il Pt 3.66%/Al₂O₃ la distribuzione è praticamente opposta a quella appena descritta per il Pd 2%/Al₂O₃, questa distribuzione è molto simile a quelle riscontrate in altri catalizzatori Pt-γAl₂O₃ (82). Non sono presenti particelle di dimensione intermedie in nessun catalizzatore.

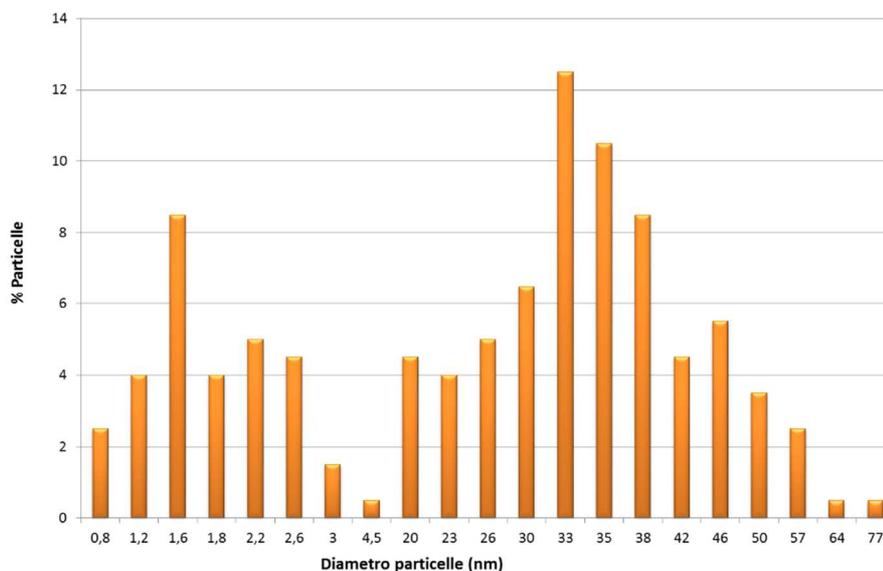


Figura 3.77 Distribuzione dei diametri delle particelle metalliche sul catalizzatore Pd₂Pt₁

Nella Figura 3.78 le micrografie TEM evidenziano le particelle di dimensioni maggiori per tutti e quattro i catalizzatori, mentre sono necessarie le micrografie HRTEM (Figura 3.79) per rendere visibili le particelle più piccole che sono evidenziate con le frecce. Dalle stesse immagini si può anche notare come il supporto sia costituito da nanocristalli di Al₂O₃ di dimensioni comprese tra 10 e 30 nm.

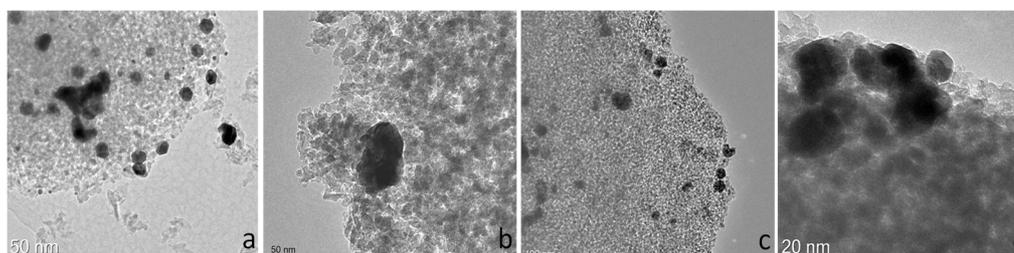


Figura 3.78 Micrografie TEM (a) Pt 3,66%/Al₂O₃, (b) Pd 2%/Al₂O₃, (c) Pd₂Pt₁ e (d) Pd₄Pt₁

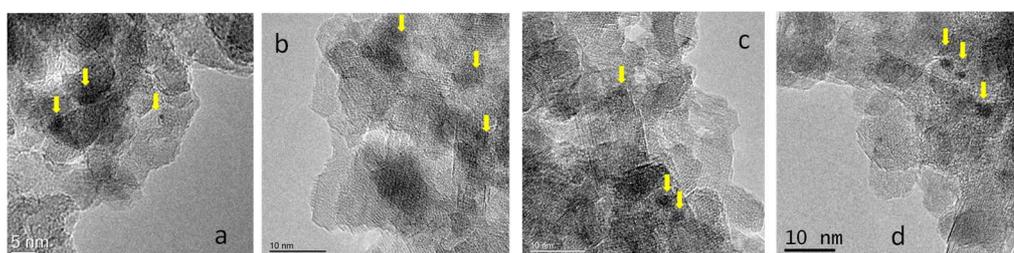


Figura 3.79 Micrografie HRTEM (a) Pt 3,66%/Al₂O₃, (b) Pd 2%/Al₂O₃, (c) Pd₂Pt₁ e (d) Pd₄Pt₁

In Figura 3.80 viene riportata un'immagine STEM in contrasto Z del campione Pd₂Pt₁ e due microanalisi X di due particelle per analizzare più approfonditamente la composizione e la struttura delle particelle bimetalliche dei campioni misti. Grazie alle microanalisi si è in grado di

verificare come la composizione delle particelle dipenda dalla dimensione: sulla particella di dimensioni inferiori a 1 nm è presente esclusivamente palladio. Mentre per le particelle di circa 5 nm sono presenti entrambi i metalli.

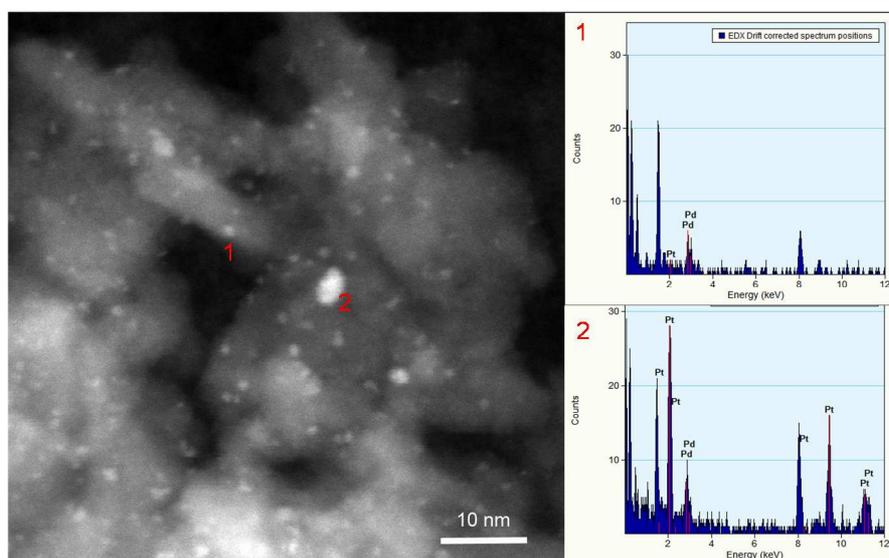


Figura 3.80 Immagine STEM del catalizzatore Pd_2Pt_1 e spettri in microanalisi X di due particelle

Nelle Figura 3.81 (a) viene riportata una micrografia in backscattered dello stesso catalizzatore dove vediamo una particella bimetallica di circa 40nm, mentre nella Figura 3.81 (b) e (c) sono mostrate due analisi con sonda EDS della stessa particella dove è possibile notare che la traccia del palladio risulta più ampia rispetto a quella del platino. Quello che accade è che le particelle più grandi hanno conformazione “core and shell”, in particolare il centro si arricchisce di platino rispetto alla zona superficiale in cui si trova solo palladio, come visto in letteratura (83, 84, 85, 86, 87, 88).

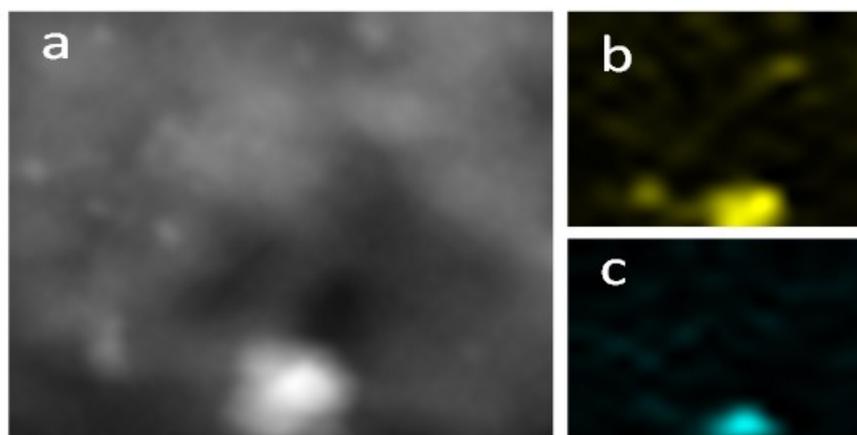


Figura 3.81 (a) Micrografia backscattered del catalizzatore Pd_2Pt_1 , (b) mappatura EDS serie K del palladio (c) mappatura EDS serie L del platino

A conferma di quanto visto, in Figura 3.82 sono presenti due diagrammi riferiti a due particelle di 40 e 50 nm del catalizzatore Pd₂Pt₁ che rappresentano i segnali del palladio e del platino ottenuti con sonda EDS: sulle due particelle l'analisi è stata eseguita trasversalmente registrando i segnali M, L e K dei due metalli. I segnali del platino aumentano progressivamente verso la parte interna della particella fino a raggiungere un massimo in corrispondenza del centro, mentre per il palladio i segnali si mantengono quasi costanti lungo il corso dell'analisi. Ciò conferma che il palladio si situa nella parte superficiale delle particelle andando a circondare il centro costituito in prevalenza dal platino.

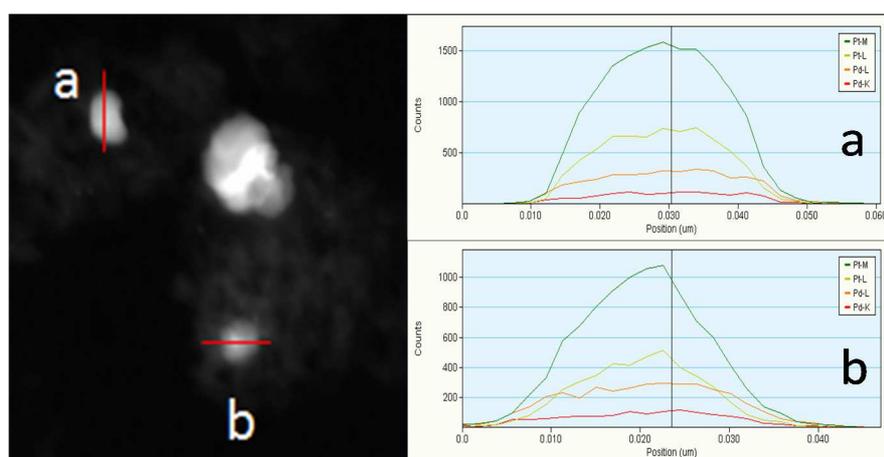


Figura 3.82 Analisi con sonda EDS della sezione di due particelle bimetalliche del catalizzatore Pd₂Pt₁

I catalizzatori Pt 3.66%/Al₂O₃, Pd 2%/Al₂O₃, Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁ sono stati analizzati anche tramite chemisorbimento di CO per valutare la dispersione del metallo sul supporto. È necessario fare una premessa quando si effettua il chemisorbimento di CO, se nel caso del platino il rapporto CO:metallo è unitario poiché la geometria di adsorbimento del CO sugli atomi di platino è sempre lineare (85, 89, 90, 91, 92), per il palladio le molecole di CO possono chemisorbirsi sui siti metallici sia linearmente (rapporto metallo : CO = 1) (89, 91, 92) che con una geometria a ponte (rapporto metallo : CO = 2) (90). Nel nostro caso si è utilizzata una stechiometria equivalente a due perché in lavori precedenti (93, 94) l'utilizzo dell'acetilacetato di palladio come precursore e l'allumina come supporto hanno condotto a specie metalliche di palladio che hanno dato luogo a geometrie di coordinazione con il CO riconducibili ad una stechiometria bivalente.

Nel caso dei catalizzatori bimetallici è stato assunto che i due metalli si presentino con gli stessi rapporti molari che si hanno globalmente sui catalizzatori e che non risentano l'uno dell'effetto dell'altro in modo da mantenere gli stessi rapporti di adsorbimento CO:metallo. Purtroppo come visto al TEM e vedremo successivamente nelle analisi TPR non è la situazione reale poiché la lega Pd/Pt che si forma può avere proprietà elettroniche tali da condurre a stechiometrie di

chemisorbimento con il CO differenti ed inoltre la superficie delle particelle bimetalliche è occupata prevalentemente da atomi di palladio. Per cui per avere valori di dispersione più significativi bisognerebbe effettuare analisi più approfondite per esempio con spettroscopia IR per comprendere meglio le modalità di adsorbimento del CO. Inoltre sono presenti particelle monometalliche di palladio e agglomerati bimetallici più grandi contenenti una prevalenza di platino. Per cui è probabile che questi differenti tipi di particelle depositate nello stesso catalizzatore presentino stechiometrie di adsorbimento diverse.

Premesse le assunzioni effettuate si può vedere dalla Figura 3.83, dove sono esposti i valori di dispersione di metallo in funzione della percentuale molare di palladio, che è presente una correlazione lineare tra la dispersione e il rapporto molare tra i metalli: all'aumentare della quantità di palladio depositata sul supporto vi è un progressivo aumento della dispersione.

Questo conferma ciò che si è visto nelle micrografie: il platino tende a dare clusters metallici di dimensione maggiori rispetto a quelli di palladio il quale nei catalizzatori bimetallici sembra che abbia un effetto disperdente nei confronti dell'altro metallo.

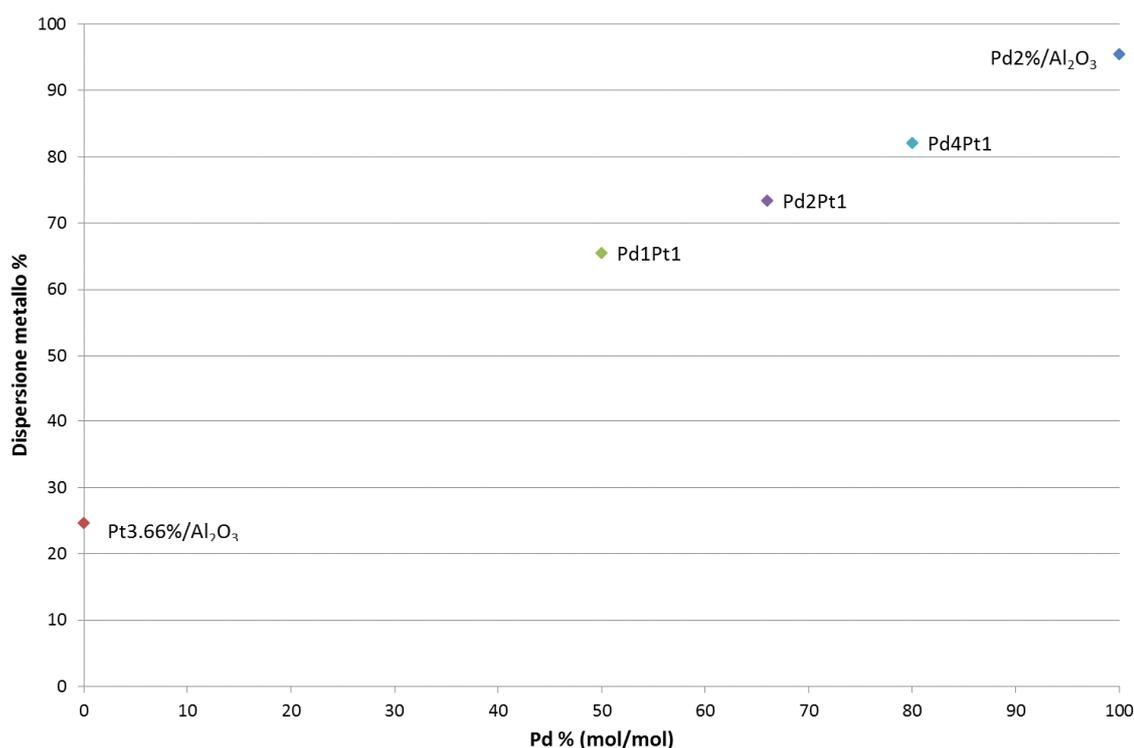


Figura 3.83 Dispersione del metallo per i catalizzatori ridotti Pt 3.66%/Al₂O₃, Pd 2%/Al₂O₃, Pd₁Pt₁, Pd₂Pt₁ e Pd₄Pt₁

Per confermare ciò che si è visto con le tecniche precedenti si è utilizzata la riduzione in programmata di temperatura (TPR) in particolare per vedere la formazione di una lega Pd/Pt e individuare eventuali differenze nelle fasi attive dei catalizzatori misti a diversa formulazione.

Per tutti i catalizzatori calcinati sono state eseguiti due cicli TPR, il primo fino a 500°C ed il secondo a 900°C, intervallate da un ciclo TPO a 500°C.

È necessario innanzitutto partire dai campioni monometallici: per il campione Pt3.66%/Al₂O₃ (Figura 3.84), la specie responsabile dei picchi di riduzione del catalizzatore è il PtO₂ (81, 95, 96, 97, 98). Il primo ciclo dà luogo a 3 massimi di consumo: il primo più intenso a 185 °C, il secondo a 390 °C e l'ultimo nella parte isoterma dell'analisi a 500 °C. Il primo segnale indicherebbe la riduzione del PtO₂ a PtO e agli ultimi due la riduzione del PtO a Pt metallico, l'integrale del primo segnale è uguale alla somma dei successivi due, indicando che vi sono stati due consumi sequenziali di idrogeno equivalenti. Tuttavia, non sono riportate in letteratura interpretazioni che hanno proposto reazioni in successione come quelle sottoindicate:



Un'altra ipotesi, confermata anche dalle micrografie fatte al TEM e al SEM considera la dimensione delle particelle di ossido, nanometriche e con distribuzione bimodale, e di possibili diverse interazioni di queste ultime con il supporto.

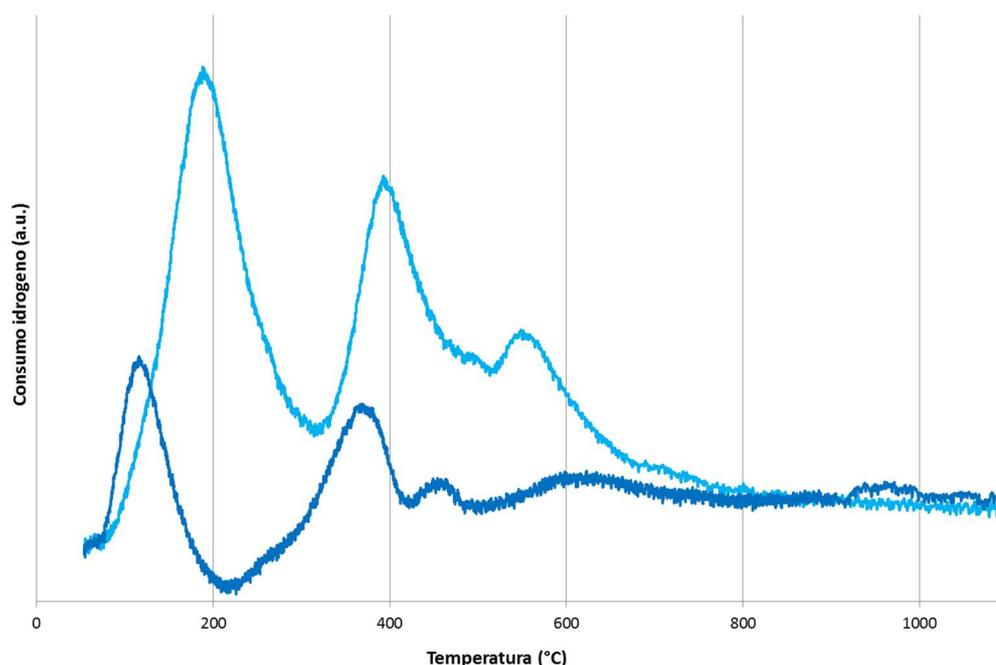


Figura 3.84 Profili di prima riduzione (azzurro) e di riduzione post-ossidazione (blu) del Pt 3.66%/Al₂O₃ calcinato

Sulla base di quanto detto il primo picco può corrispondere alla riduzione delle particelle piccole fortemente interagenti con il supporto, che essendo acido rende le specie Pt⁴⁺ più avidi di elettroni e quindi più facilmente riducibili rispetto all'ossido di platino contenuto nelle particelle

grandi (80) alle quali invece si possono far corrispondere i due picchi a temperature maggiori che possono essere dovuti ad un effetto "core and shell".

Un ragionamento completamente opposto indicherebbe che il primo consumo di idrogeno dipende dalla riduzione delle porzioni superficiali delle particelle più grandi, il secondo al core delle stesse e l'ultimo alle particelle di dimensioni inferiori. Però, secondo questa interpretazione l'effetto del supporto dovrebbe essere quello di rendere le particelle piccole meno riducibili (98). Una spiegazione a sostegno della più facile riducibilità delle particelle grandi è che rendono più facile il processo di adsorbimento dell'idrogeno. Infatti, la prima fase della reazione di riduzione coinvolge la dissociazione dell' H_2 . Questo step risulterà più facilitato se due siti di adsorbimento si trovano in stretto contatto l'uno con l'altro. Essendo più probabile che una situazione del genere si abbia sulla superficie delle particelle grosse queste ultime potrebbero ridursi a temperature inferiori in confronto alle piccole (80). L'ultima possibilità è quella che vede le particelle piccole, molto interagenti con i siti acidi del supporto, ridursi contemporaneamente agli strati superficiali delle particelle grandi su cui l'idrogeno si dissocia facilmente producendo il picco a 185 °C. Poi i due consumi a 390 °C e 500 °C possono essere imputati alla riduzione dell'interno delle particelle. Il secondo ciclo di riduzione fino a 900°C produce quattro picchi a 110 °C, 365 °C, 455 °C e 620 °C. Confrontando questo ciclo con il primo, il consumo complessivo di idrogeno è notevolmente diminuito, ciò si può giustificare ipotizzando che durante la riossidazione le particelle siano aumentate di volume tanto da rendere impossibile una loro completa ulteriore riduzione oppure il trattamento di ossidazione non sia stato sufficiente a riportare allo stato ossidato le particelle di platino in maniera completa (80).

Questo giustificerebbe anche lo spostamento dei picchi della seconda riduzione che si trovano a temperature inferiori, come se le specie che reagiscono con l'idrogeno siano le stesse che però risultano più facili da ridurre perché sono solo sulle superfici dei cluster metallici.

Il picco molto allargato a 620 °C, che non è stato registrato nel corso della prima riduzione perché la massima temperatura raggiunta è stata di 500 °C, può essere attribuito a specie molto interagenti con il supporto o addirittura a fasi come il $PtAl_2O_4$. Hwang ed altri (99) hanno riscontrato segnali molto simili a quello a 620 °C e li hanno attribuiti proprio allo spinello di platino. Per quanto riguarda il primo TPR del catalizzatore Pd/Al_2O_3 (Figura 3.85), si nota un picco negativo a 75 °C, e cinque consumi di idrogeno a 135 °C, 335 °C, 385 °C, 455 °C e 500 °C. Il picco negativo corrisponde inequivocabilmente alla decomposizione dell'idruro PdH_x che si forma al di sotto dei 60 °C (99), temperatura da cui parte l'analisi per cui non è possibile osservare quel consumo responsabile della reazione:

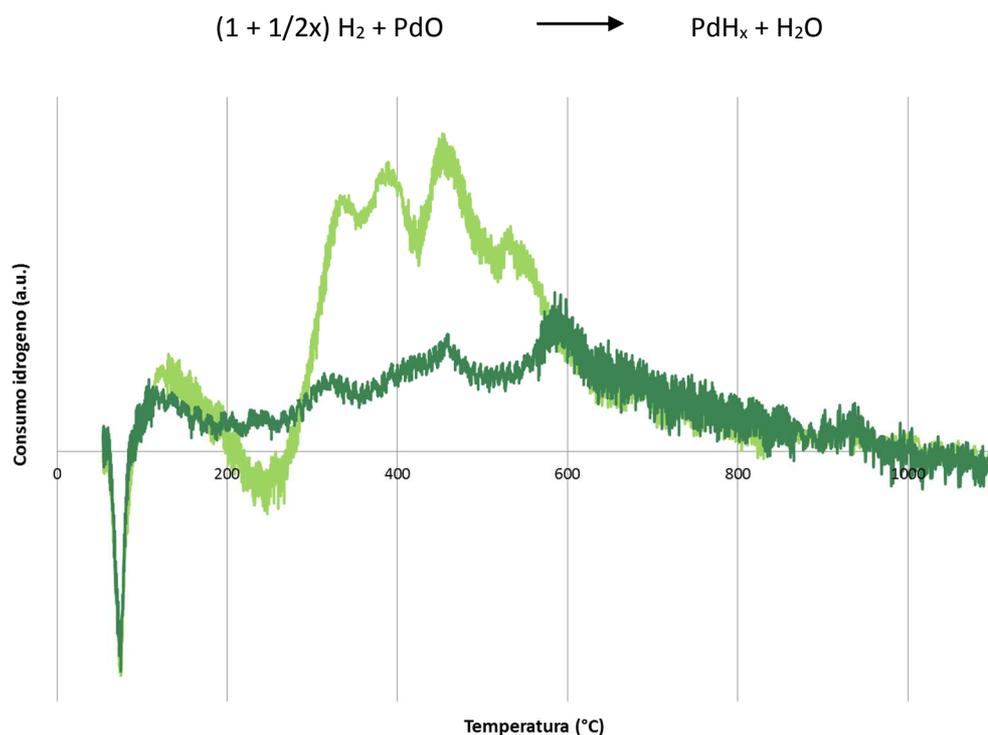


Figura 3.85 Profili di prima riduzione (verde chiaro) e di riduzione post-ossidazione (verde scuro) del Pd2%/Al₂O₃ calcinato.

Da ciò si capisce quanto sia reattivo l'ossido di palladio nei confronti dell'idrogeno e quindi quanto sia facilmente riducibile. Come abbiamo visto per il platino non tutto il metallo si trova allo stato ossidato dopo la calcinazione.

Confrontando i diffrattogrammi dei campioni monometallici il metallo in forma ridotta era in quantità maggiore nel campione Pt 3.66%/Al₂O₃ rispetto al Pd 2%/Al₂O₃, ma il consumo di idrogeno per il monometallico del Pt è all'incirca il doppio. È possibile giustificare questo comportamento poiché l'ossido di Pd presente è il PdO e quindi rispetto al PtO₂ necessita, per ridursi, di un fabbisogno di idrogeno a parità di moli di ossido che è la metà in confronto al PtO₂. Un' altro fattore che incide è quello descritto sopra, cioè che la parte di riduzione che conduce all'idruro di palladio non è registrata.

I picchi di riduzione possono essere interpretati come è accaduto per il catalizzatore Pt 3.66%/Al₂O₃. Le particelle piccole, che risentono dell'effetto del supporto, si riducono a temperature inferiori (135 °C) mentre le grandi con struttura "core and shell" sarebbero le responsabili della riduzione che parte a 335 °C e finisce a 500 °C. La bassa intensità del primo consumo è coerente con questa interpretazione poiché le particelle piccole contengono poco ossido che quindi non necessita di elevate quantità di H₂ per ridursi.

Al contrario un'ulteriore ipotesi indicherebbe che la riduzione a 135 °C corrisponderebbe alle superfici dei grossi agglomerati e la bassa intensità dipenderebbe per la quasi contemporanea produzione di H₂ causata dalla dissociazione dell'idruro. Per cui la seconda parte di consumo di idrogeno producente la banda molto allargata è imputabile alla riduzione di particelle piccole e della parte interna delle grandi.

Il secondo TPR del campione monometallico di Pd ha un profilo nettamente più piatto suggerendo che gran parte del palladio metallico è rimasto tale anche dopo il ciclo di ossidazione. Ciò che rimane confrontabile è la posizione e l'intensità del picco negativo dell'idruro, il che significa che la sua formazione non risente dei cicli di riduzione ed ossidazione.

Come per il monometallico di Pt vi è un abbassamento delle temperature di riduzione. Infatti, anche se poco accentuati si possono individuare dei massimi a 105 C°, 230 C°, 320 C° e 440 C° che possono essere attribuiti alle stesse specie che davano i picchi a 135 C°, 335 C°, 385 C° e 455 C° nel primo ciclo. Vi sono due spiegazioni o durante il trattamento di ossidazione sui cluster metallici si forma solo una pellicola di ossido più facile da ridurre oppure vi è un possibile effetto catalitico delle particelle di palladio metallico che facilita la riduzione di quelle specie che si erano ossidate precedentemente.

In Figura 3.86 e Figura 3.87 vengono riportati i primi ed i secondi profili di riduzione di tutti i catalizzatori calcinati.

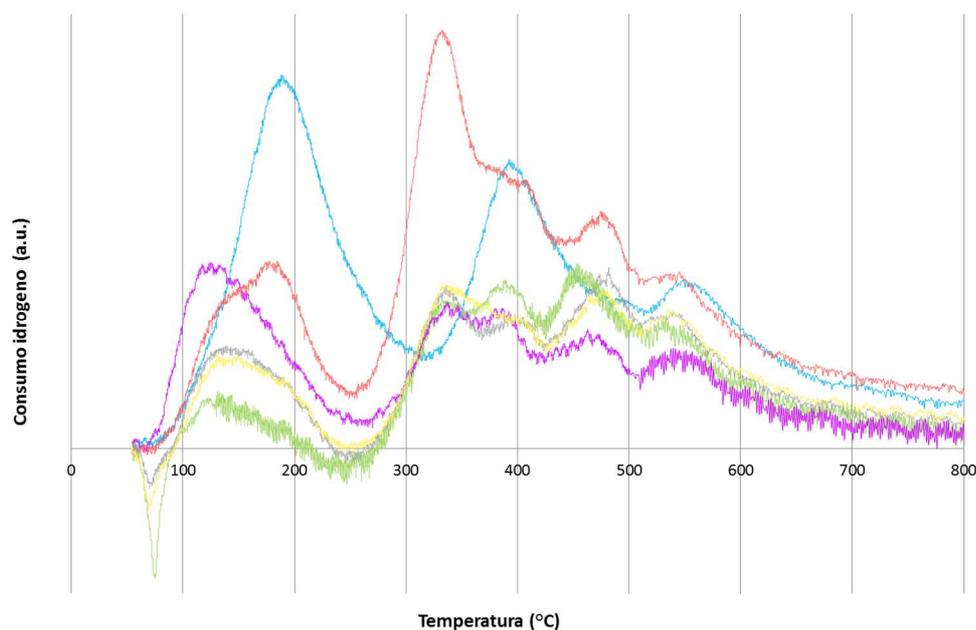


Figura 3.86 Profili di prima riduzione dei catalizzatori calcinati Pt 3.66%/Al₂O₃ (azzurro), Pd 2%/Al₂O₃ (verde), Pd₁Pt₁ (viola), Pd₂Pt₁ (rosso), Pd₃Pt₁ (grigio) e Pd₄Pt₁ (giallo).

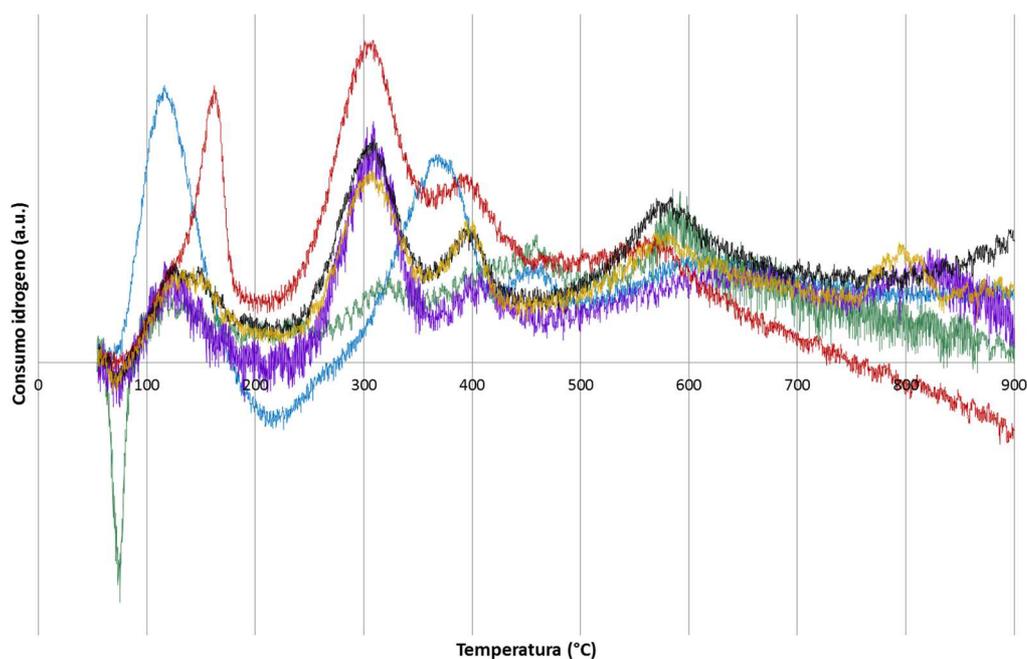


Figura 3.87 Profili di riduzione post-ossidazione dei catalizzatori calcinati Pt 3.66%/Al₂O₃ (azzurro), Pd 2%/Al₂O₃ (verde), Pd₁Pt₁ (viola), Pd₂Pt₁ (bourdeaux), Pd₃Pt₁ (nero) e Pd₄Pt₁ (giallo ocra).

Confrontando i primi cicli TPR solo il Pd₃Pt₁ e il Pd₄Pt₁ hanno il picco di produzione di idrogeno, ciò significa che non tutto il palladio interagisce con il platino, ma solo i cluster monometallici di Pd visti anche con le analisi di microscopia elettronica sulla superficie del supporto dei catalizzatori Pd/Pt. Per il Pd₁Pt₁ ed il Pd₂Pt₁ probabilmente il palladio isolato è in quantità troppo bassa per dare una produzione di idrogeno abbastanza elevata. Dai primi picchi di riduzione, che sono compresi tra 115 C° e 185 C°, si possono evidenziare altre differenze.

Tutti i campioni Pd/Pt presentano la prima riduzione a temperature inferiori rispetto al primo segnale del platino, questo può dipendere da un effetto catalitico imputabile al palladio già ridotto ed escludendo il campione con rapporto 1:1, la forma asimmetrica dei segnali è coerente con questo tipo spiegazione. A supporto delle micrografie viste in precedenza i consumi a 170°C e 330°C possono essere riferiti ad una fase tipo lega. Il consumo di idrogeno a 330°C si ha anche per il campione contenente solo palladio ma l'intensità del segnale è la metà rispetto al campione bimetallico Pd₂Pt₁ che contiene solo il 66% delle moli rispetto al Pd 2%/Al₂O₃ e quindi non è attribuibile alle sole particelle monometalliche di Pd. In tutti i campioni è presente un picco a 390°C perciò molto probabilmente quelli dei sistemi misti si possono assegnare alla riduzione di cluster di ossidi di palladio o platino monometallici, ma per Pd₁Pt₁, Pd₃Pt₁ e Pd₄Pt₁ i consumi sono più bassi in confronto sia al Pd 2%/Al₂O₃ che al Pt 3.66%/Al₂O₃ quindi non tutte le specie di platino e palladio si trovano in particelle monometalliche ma che sono andate a formare una fase bimetallica. Anche dai massimi di consumo dei catalizzatori Pd/Pt a 475 C° è possibile concludere

che vi sia la presenza di una lega alla fine della riduzione. Anche in questo caso il consumo di idrogeno maggiore si ha per il Pd₂Pt₁ che quindi sembra essere il catalizzatore su cui si forma la quantità maggiore di lega.

Come nel caso dei catalizzatori monometallici, la riduzione post ossidazione dei bimetallici produce dei consumi di idrogeno più bassi e spostati a temperature inferiori. A titolo di esempio in Figura 3.88 sono riportati i TPR del Pd₂Pt₁. Quindi anche nei catalizzatori bimetallici il TPO a 500°C non è in grado di riportare allo stato ossidato tutto il metallo prodotto nel primo trattamento di riduzione ma ciò che è stato riossidato risulta più riducibile.

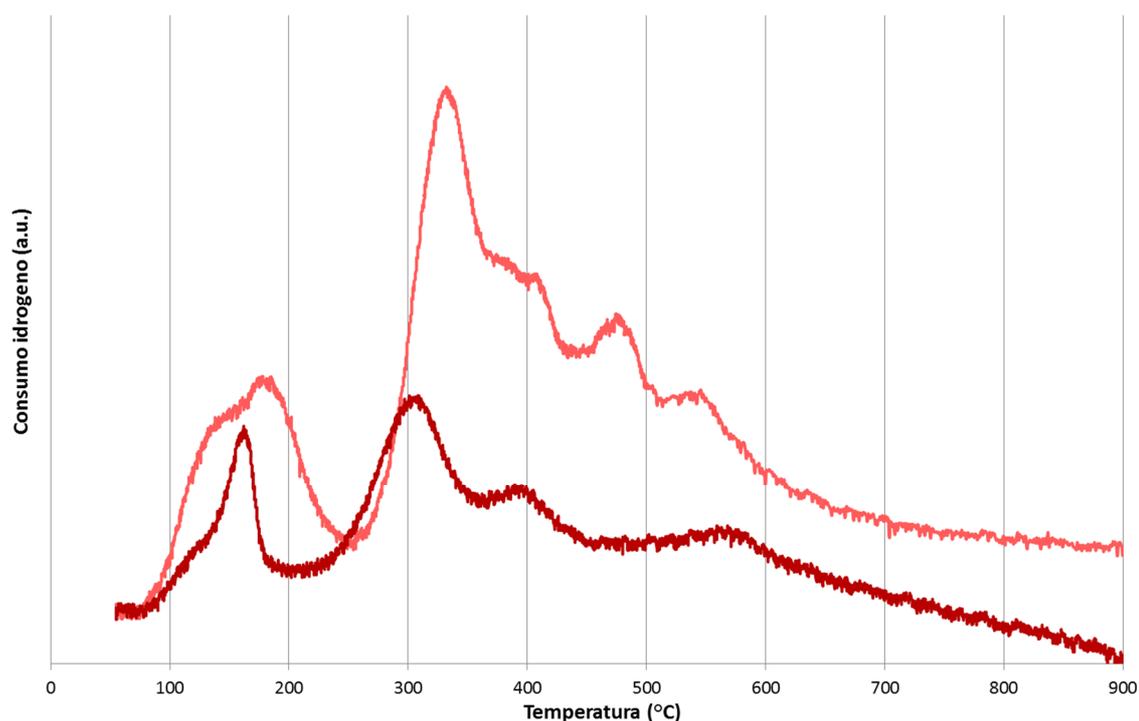


Figura 3.88 Profili di prima riduzione (rosso) e di riduzione post-ossidazione (bordeaux) del Pd₂Pt₁ calcinato

In Figura 3.87 è subito immediato che oltre al Pd 2%/Al₂O₃ nessun profilo presenta picchi negativi probabilmente perché le piccole particelle di palladio si sono coese con quelle di lega più grandi e quindi non ne sono presenti allo stato monometallico. Confrontando solo i catalizzatori durante la prima riduzione era stata presa in considerazione l'ipotesi che la spalla a 170°C potesse essere causata dalla riduzione del platino avvenuta grazie alla catalisi del palladio ma dato che il segnale di riduzione è a 110°C del platino per il catalizzatore Pt 3.66%/Al₂O₃ l'ipotesi è da scartare. Quindi confermiamo la seconda ipotesi: il picco del Pd₂Pt₁ e le spalle a 160°C dei campioni bimetallici possono essere correlate ad un composto bimetallico tipo lega, ciò che lo conferma sono i consumi di idrogeno a 300°C e 390°C in quanto solo i campioni Pd-Pt producono quei picchi. Infatti, i picchi di consumo dei campioni monometallici più vicini a quelle temperature sono a 365°C per quanto

riguarda il Pt 3.66%/Al₂O₃ e 335 C° per il Pd 2%/Al₂O₃. Infine, a circa 600 C° nel TPR post ossidazione sono presenti dei consumi poco intensi di idrogeno per tutti i campioni. Ciò si può spiegare ricordando che nel primo ciclo si raggiunge una temperatura massima di 500°C perciò probabilmente sono picchi ascrivibili a specie che non sono state ridotte nel corso della prima analisi.

Per concludere a conferma di quanto già visto in precedenza sulla superficie dei bimetallici grazie ai cicli di riduzione ed ossidazione il platino ed il palladio interagiscono andando a formare una fase Pd_xPt_y, tipo lega o soluzione solida. Questo risultato è in accordo con quanto riportato da altri autori (83, 84).

Concludendo la tioreistenza di questi campioni è data dalla formazione di una fase mista PdPt. In particolare la maggiore attività riscontrata nel Pd₂Pt₁ 2% è imputabile ad una probabile formazione preferenziale di una fase mista dimostrata anche dal maggior consumo di idrogeno e dall'andamento delle curve evidenziati nelle analisi di riduzione in programmata di temperatura.

3.4.2 Fosfuri di Ni e Co

Un'alternativa ai catalizzatori di deidrogenazione/idrogenazione sono i catalizzatori a base di fosfuro di Co o Ni, impiegati in reazioni che non risentono dell'avvelenamento da zolfo, come l'idrodesolforazione. Il lavoro, svolto in collaborazione con l'università spagnola di Málaga, è quello di sfruttare questi catalizzatori, sintetizzati mediante una metodologia innovativa (74, 100), e valutarli nella reazione di deidrogenazione di miscele complesse e combustibili reali.

3.4.2.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

Le analisi sono state effettuate sia sui catalizzatori freschi che a seguito della riduzione. La scelta di Cab-osil è stata fatta a seguito di uno studio per l'ottimizzazione del supporto (74).

<i>Campione</i>	Area superficiale BET (m²/g)	Volume pori (mL/g)	Diametro pori (nm)
<i>SiO₂</i>	257	0,720	11,2
<i>5%Co(HPO₃H)/SiO₂</i>	143	1,16	32,4
<i>5%Ni(HPO₃H)₂/SiO₂</i>	135	1,18	34,9
<i>5%CoP/SiO₂</i>	180	0,89	20,5
<i>5%Ni₂P/SiO₂</i>	167	0,77	19,1

$5\%Ni_2P+0.5\%K/SiO_2$	-	-	-
$5\%Ni_2P$ bulk	-	-	-

Tabella 3.10 Composizione, area superficiale, volume e diametro medio dei pori sia dei precursori che dei catalizzatori utilizzati

È possibile notare dalla Tabella 3.10 la diminuzione dell'area superficiale a seguito della deposizione della fase attiva sul supporto, mentre dopo la riduzione vi è un parziale recupero dovuto alla formazione di una fase caratterizzata con un minor volume.

Il volume dei pori aumenta passando dal supporto al precursore poiché con la deposizione si ha una rottura della microporosità con formazione di pori di maggiori dimensioni, mentre con la riduzione si ha una diminuzione sia del volume che del diametro dei pori.

Per valutare la formazione della fase attiva desiderata si è effettuata un'analisi XPS sui catalizzatori ridotti. I risultati per il catalizzatore $5\%CoP/SiO_2$, come mostrato in Figura 3.89, mostrano un picco molto intenso a 778,1 eV tipico del Co nella fase CoP. L'elevata intensità di questa banda rivela un buon grado di riduzione del catalizzatore. La banda a 781,6 eV è assegnata agli ioni Co^{2+} dati dalla fase non ridotta $Co(HPO_3H)_2$ o dal corrispondente fosfato di cobalto che può essersi formato con una parziale ossidazione del fosfito avvenuta durante la fase di analisi (74) e l'ultima banda a 785,5 eV è dovuta a specie bivalenti (Co^{2+}).

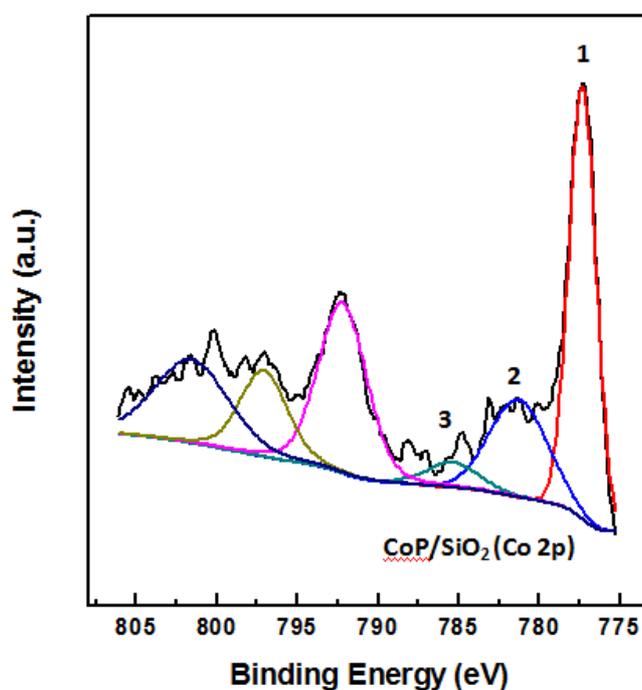


Figura 3.89 Spettro XPS ottenuto per il catalizzatore $5\%CoP/SiO_2$ relativo al Co

I risultati per il catalizzatore 5%Ni₂P/SiO₂, relativi al Ni 2p, presentano due contributi: il primo a 852.5 eV assegnato al Ni^{δ+} derivante dalla fase Ni₂P, mentre il secondo a circa 856.5 eV è attribuito alla specie non ridotta Ni²⁺ derivante dalla Ni(HPO₃H)₂ o dal corrispondente fosfato formato come conseguenza dell'ossidazione superficiale e distante circa 6.0 eV vi è una banda che indica la presenza di specie bivalenti (Ni²⁺).

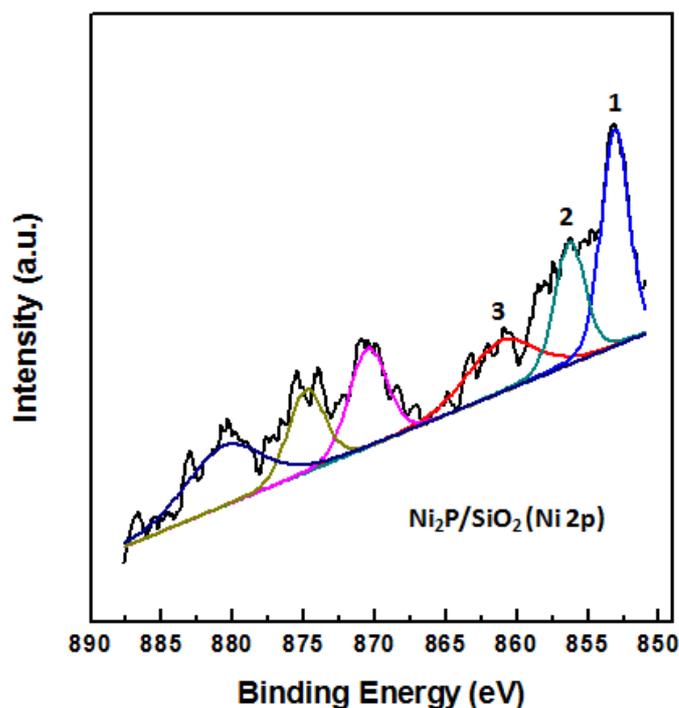


Figura 3.90 Spettro XPS ottenuto per il catalizzatore 5%Ni₂P/SiO₂ relativo al Ni

Lo spettro XPS ottenuto per il catalizzatore 5%Ni₂P/SiO₂ relativo al P (Figura 3.91) mostra tre contributi: il contributo che appare a valori di energia di legame più bassi (128.6 eV) è assegnato a P^{δ-} formato da Ni₂P. La banda a 133.7 eV è attribuita alla specie non ridotta (HPO₃H). Infine il contributo a 134.9 eV appartiene alle specie fosfato (PO₄³⁻) a causa di una ossidazione superficiale del fosfuro a fosfato che è avvenuta a contatto con l'aria.

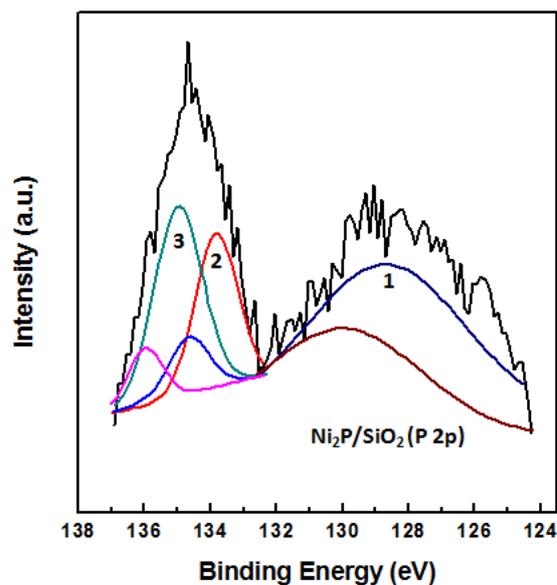


Figura 3.91 Spettro XPS ottenuto per il catalizzatore 5%Ni₂P/SiO₂ relativo al P

In Figura 3.92 ed in Figura 3.93 sono visibili, rispettivamente, i diffrattogrammi dei catalizzatori 5%CoP/SiO₂ e 5%Ni₂P/SiO₂. Quello che interessa in particolare è la formazione del fosfuro con la stechiometria desiderata. Per ottenere la fase attiva desiderata è necessario mantenere durante la riduzione una determinata velocità di riscaldamento, tempo di contatto, temperatura massima e tempo di permanenza alla massima temperatura, poiché questi parametri cambiano non solo la dimensione dei cristalli ma anche la loro natura (74). È possibile la formazione di fosfuri con diverse stechiometrie Me_xP_y al variare di anche solo uno di questi parametri. Dagli spetti ottenuti si ha quindi la conferma che, nelle condizioni mantenute in fase di riduzione, si ha la formazione del fosfuro di interesse.

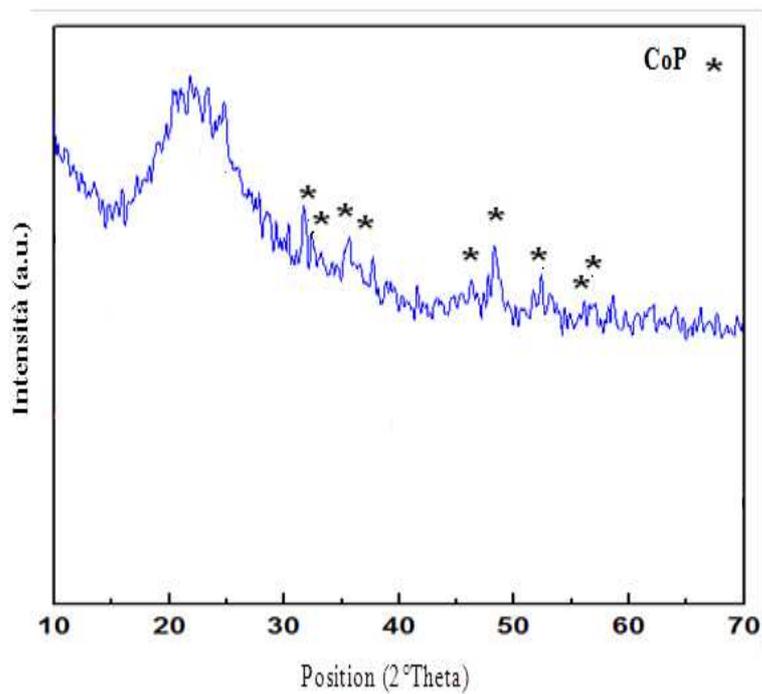


Figura 3.92 Difrattogrammi del catalizzatore 5%CoP/SiO₂ (CatA) fresco ridotto

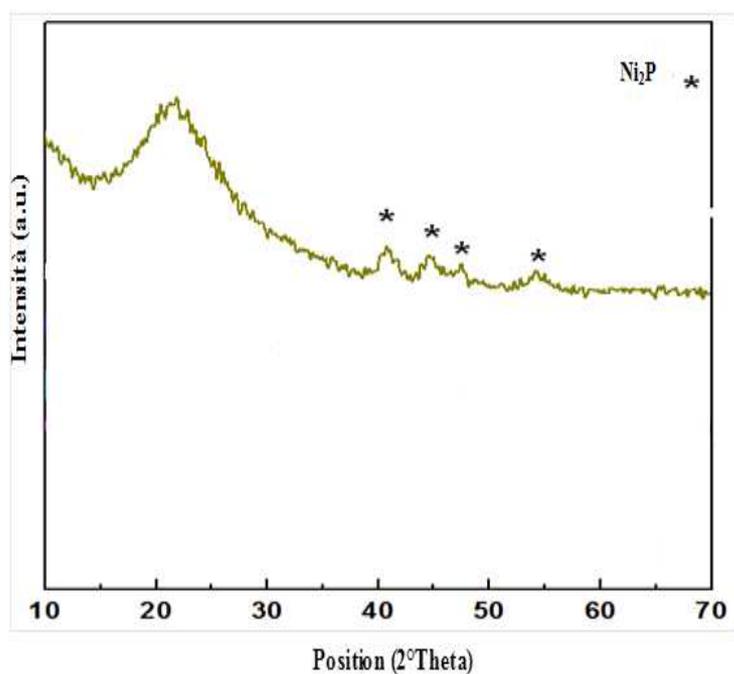


Figura 3.93 Difrattogrammi del catalizzatore 5%Ni₂P/SiO₂ ridotto

3.4.2.2 Reazione con miscela surrogato

Le prime prove sono state effettuate alimentando la miscela surrogato semplice con 50ppm di zolfo, come 3-metiltiofene, poiché i classici catalizzatori per deidrogenazione disattivano rapidamente in queste condizioni.

Si è cercato così di verificare l'eventuale applicabilità di questa nuova classe di materiali per la reazione di deidrogenazione parziale di cherosene ed individuare il migliore candidato per indagini successive. I migliori risultati vengono riportati in Figura 3.94 e Figura 3.95. Come è possibile osservare da entrambe le figure viene riportata sia la produttività della totalità dei gas (simbolo vuoto) che la produttività in idrogeno (simbolo pieno), poiché durante la reazione insieme all'idrogeno si ha la coproduzione di idrocarburi leggeri.

Questo dipende dal fatto che durante la reazione aumentano in importanza le reazioni di cracking, portando alla formazione di molecole a basso peso molecolare. Parte dei gas ottenuti sono dovuti anche all'interazione dell'idrogeno con i depositi carboniosi: per reazione di idrogenolisi si ha la formazione di molecole a basso peso molecolare.

Il campione 5%Ni₂P/SiO₂ mostra le migliori performance sia in termini di produttività in H₂ che per andamento nella produzione rispetto al 5%CoP/SiO₂, per queste ragioni ulteriori indagini sono state effettuate su catalizzatori a base di Ni.

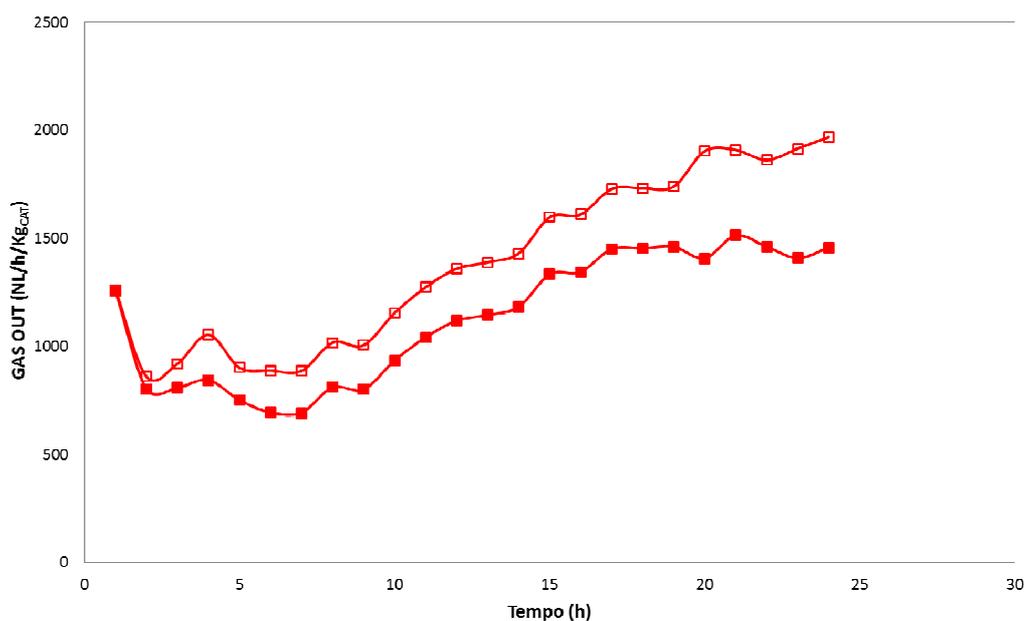


Figura 3.94 Produttività di gas totale ed in H₂ ottenuta con 5%CoP/SiO₂ alimentando miscela surrogato + 50 ppm S

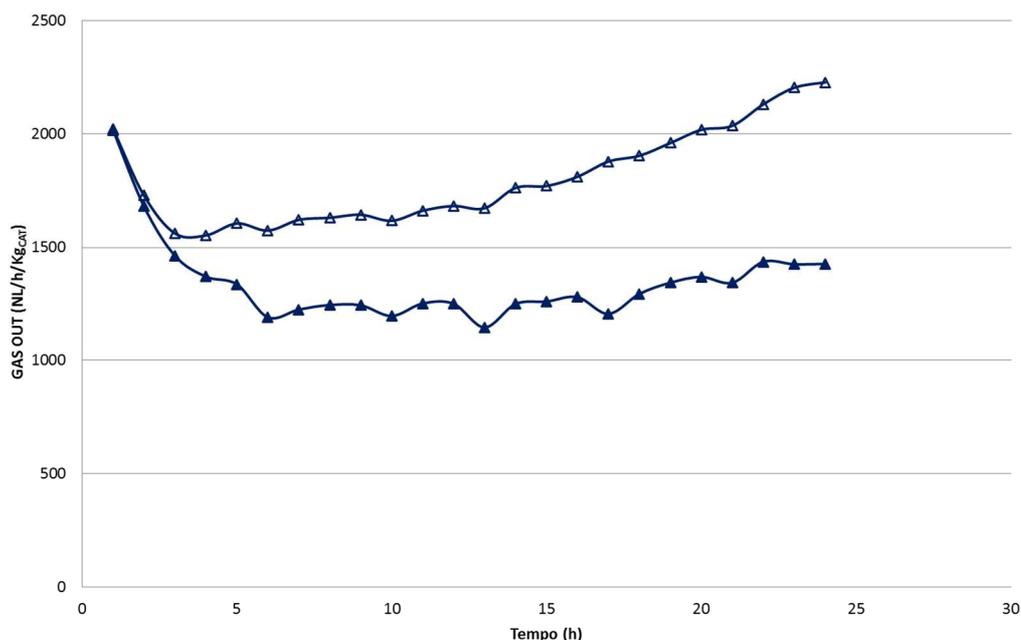


Figura 3.95 Produttività di gas totale ed in H₂ ottenuta con 5%Ni₂P/SiO₂ alimentando miscela surrogato + 50 ppm S

Analizzando la composizione del gas in uscita è possibile osservare la presenza di una quantità relativamente elevata di alcani e alcheni leggeri (C1-C5) derivanti da reazioni di cracking indesiderate. La quantità relativa di idrocarburi leggeri nel flusso di H₂ inizia a diventare importante dopo alcune ore di reazione, infatti raggiunge valori di circa il 20% del flusso totale di uscita del gas. Per la reazione di deidrogenazione questo comportamento può essere uno svantaggio a causa dell'elevato costo di purificazione dell'idrogeno. Potrebbe essere fatta una possibile modifica nel catalizzatore, per ridurre la reazione di cracking, al fine di aumentare la purezza in H₂, riducendo l'acidità del catalizzatore, come accade per i catalizzatori classici di deidrogenazione.

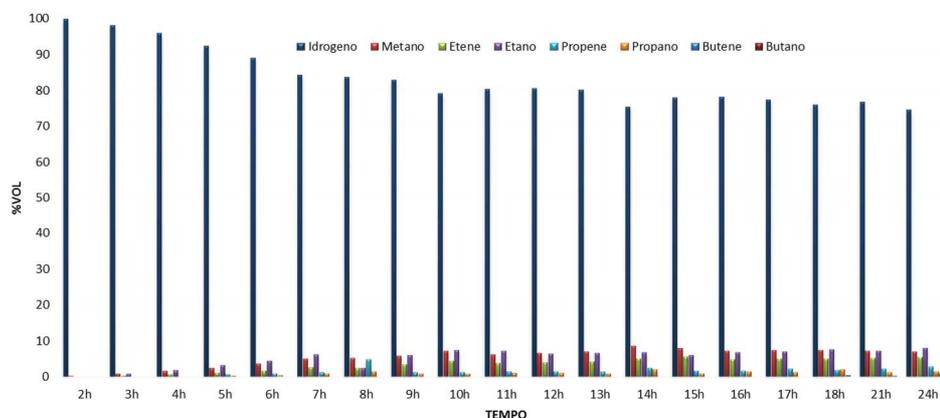


Figura 3.96 Composizione della corrente gassosa prodotta nella reazione con 5%Ni₂P/SiO₂ con miscela surrogato + 50 ppm S nelle diverse ore di reazione

Si è così deciso di ridurre l'acidità del supporto del catalizzatore 5%Ni₂P/SiO₂ impregnandolo con lo 0.5%wt di KOH (5%Ni₂P/SiO₂ + 0.5K). Inoltre è stata utilizzata la sola fase attiva Ni₂P come catalizzatore bulk. Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti in termini di produttività per 5%Ni₂P/SiO₂ + 0.5K e per il Ni₂P bulk e la rispettiva composizione dei gas in uscita.

Modificando l'acidità del supporto si ha una diminuzione dell'attività iniziale del catalizzatore, ma non si ha alcun effetto sulla selettività in H₂. La presenza degli idrocarburi leggeri in uscita al reattore come da Figura 3.98 è paragonabile al flusso in uscita per il sistema non drogato con il K (Figura 3.96). Ciò significa che l'acidità svolge il suo ruolo solo aiutando l'attivazione delle molecole ma non influenza il meccanismo di reazione controllato esclusivamente dalla fase attiva.

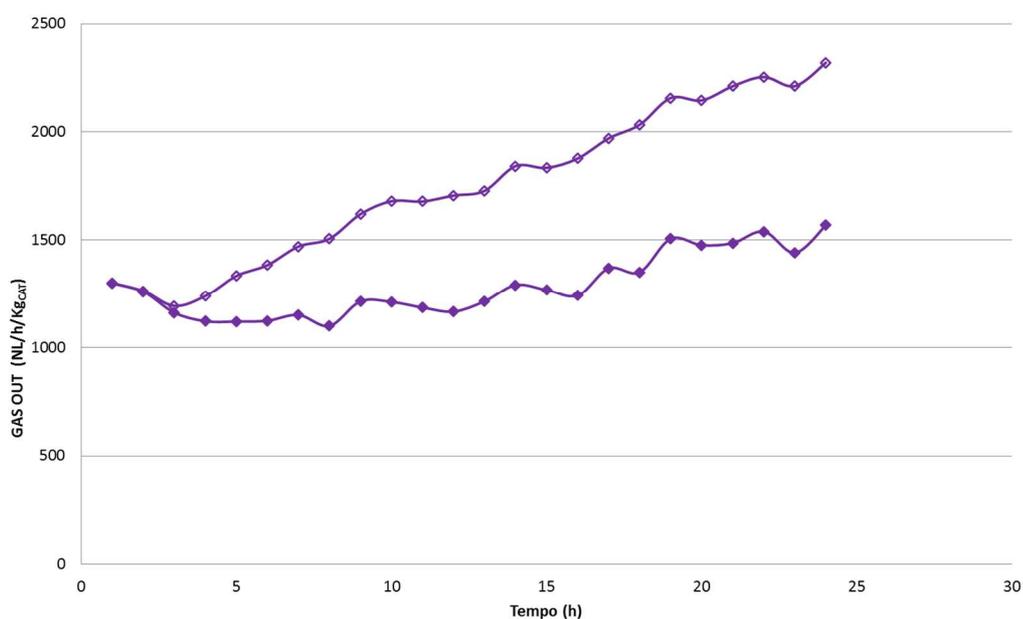


Figura 3.97 Produttività di gas totale ed in H₂ ottenuta con 5%Ni₂P/SiO₂ + 0.5 K alimentando miscela surrogato + 50 ppm S

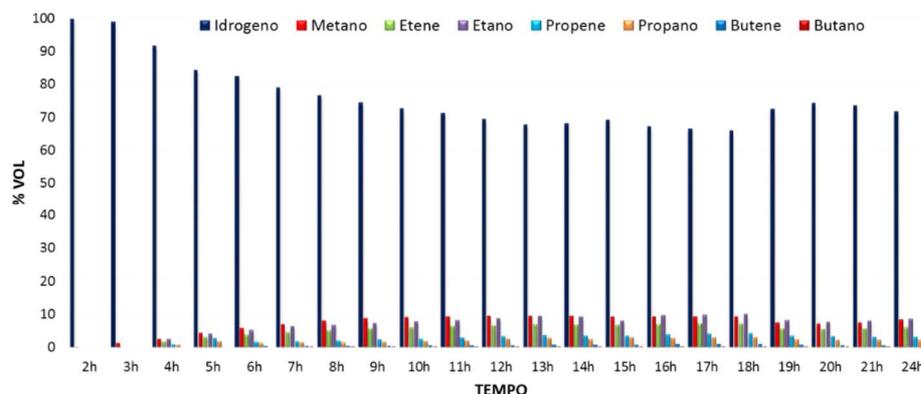


Figura 3.98 Composizione della corrente gassosa prodotta nella reazione con 5%Ni₂P+0.5%K/SiO₂ con miscela surrogato + 50ppm S nelle diverse ore di reazione

Per dimostrare ulteriormente questo effetto è stato preparato secondo lo stesso metodo il Ni₂P bulk. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 3.99 e Figura 3.100. L'attività è molto più bassa soprattutto a causa della cattiva dispersione della fase attiva ma la composizione della corrente uscente è paragonabile ai campioni supportati.

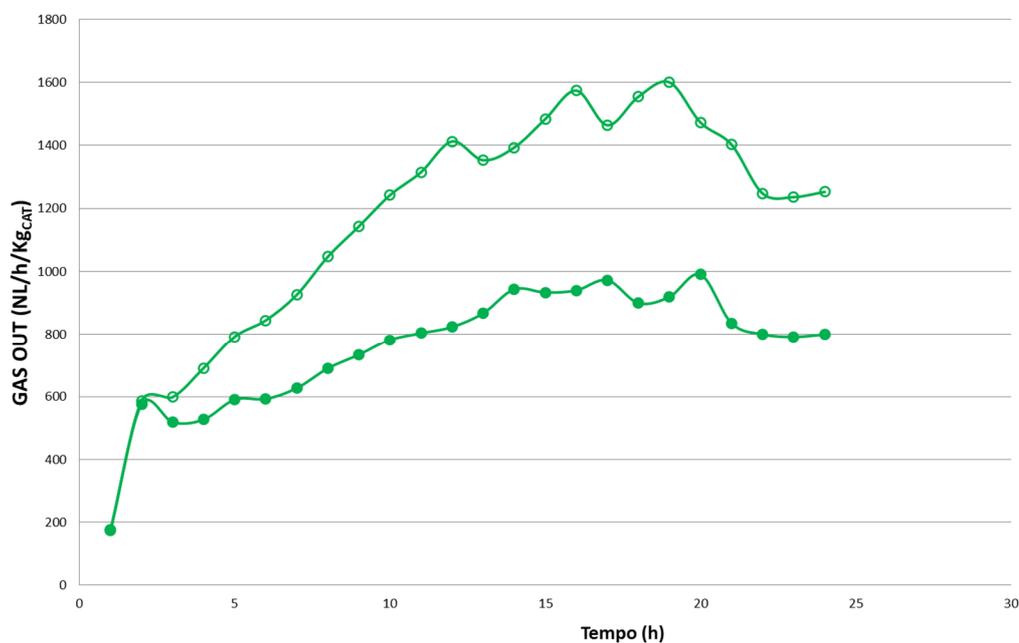


Figura 3.99 Produttività di gas totale ed in H₂ ottenuta con 5%Ni₂P bulk alimentando miscela surrogato + 50 ppm S

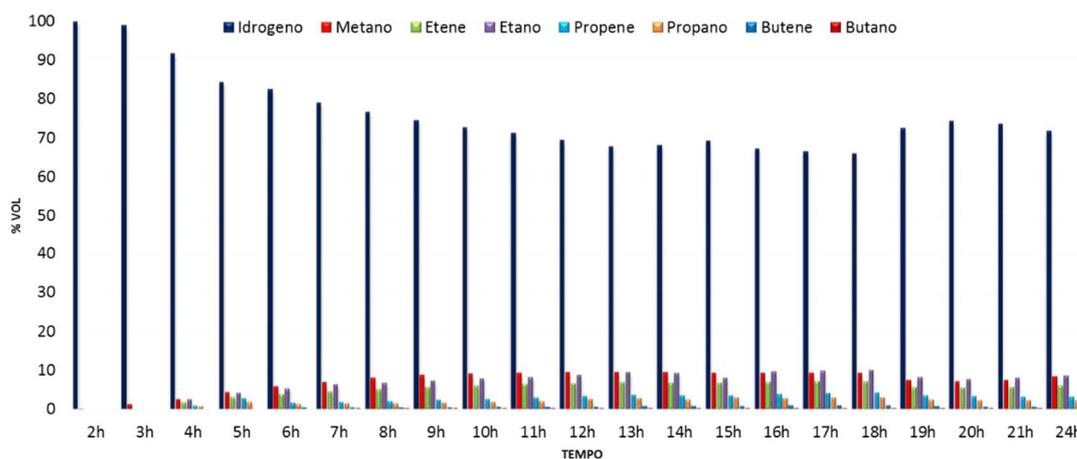


Figura 3.100 Composizione della corrente gassosa prodotta nella reazione con Ni₂P bulk con miscela surrogato + 50ppm S nelle diverse ore di reazione

È possibile osservare come, passando da 5%Ni₂P/SiO₂ a 5%Ni₂P/SiO₂ + 0.5 K, la produttività iniziale diminuisca. Dopo le prime ore di reazione, però, i valori di produttività ottenuti con i due sistemi

tendono ad equilibrarsi. Il sistema con potassio mostra una pendenza leggermente maggiore anche se la differenza potrebbe essere maggiormente apprezzabile su tempi di reazione più lunghi.

È possibile notare come l'andamento della composizione dei gas in uscita nel tempo sia analogo per tutti e tre i catalizzatori: la presenza costante di olefine e paraffine leggere indica come le reazioni di cracking ed idrocracking siano catalizzate dalla fase attiva stessa. Si può inoltre osservare come la composizione nel tempo tenda a stabilizzarsi.

Analizzando i prodotti deidrogenati si ha una ulteriore conferma del meccanismo ipotizzato. In Figura 3.101 è infatti possibile osservare la presenza di picchi a bassi valori di tempo di ritenzione, corrispondenti a molecole con ridotto peso molecolare.

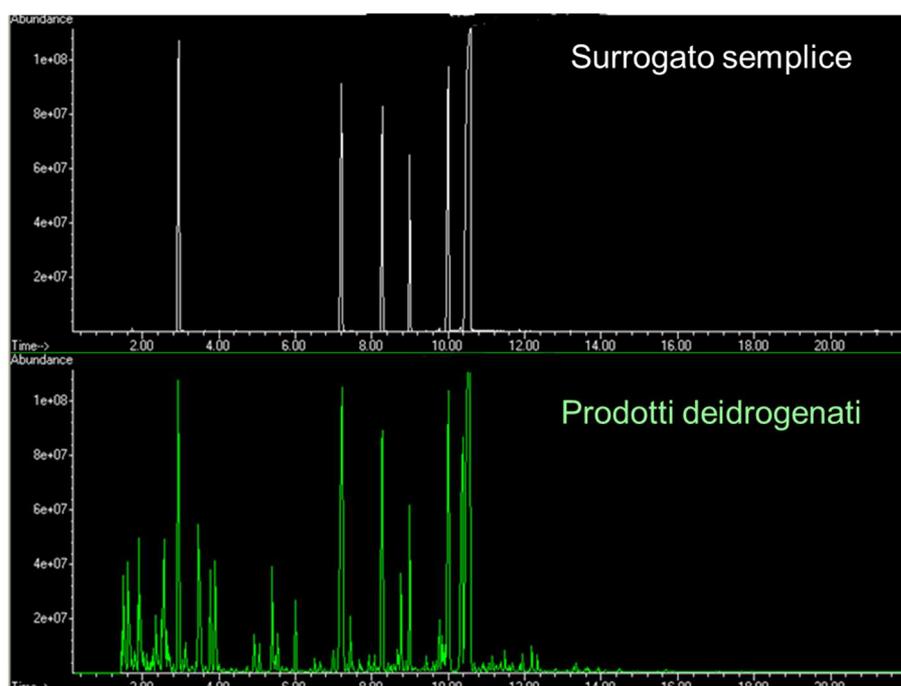


Figura 3.101 Cromatogrammi relativi al surrogato semplice ed ai prodotti deidrogenati ottenuti alimentando miscela surrogato +50 ppm S con Ni₂P bulk.

3.4.2.3 Reazione con combustibile reale (Jet A1 Fuel)

Le prove effettuate alimentando miscela surrogato hanno mostrato una buona attività del catalizzatore che permette di ottenere valori di produttività elevati, inoltre il catalizzatore risulta essere stabile sia alla disattivazione da zolfo che a quella da residui carboniosi.

Si è così deciso di alimentare al reattore Jet A1 fuel, che essendo costituito da un numero rilevante di molecole determina, nei catalizzatori tradizionali per deidrogenazione, una rapida disattivazione. Tra i catalizzatori a base di fosfuri si è scelto il 5%Ni₂P+0.5%K/SiO₂ in quanto sembra mostrare una maggiore stabilità e i valori di produttività ottenuti sono mostrati in Figura 3.102.

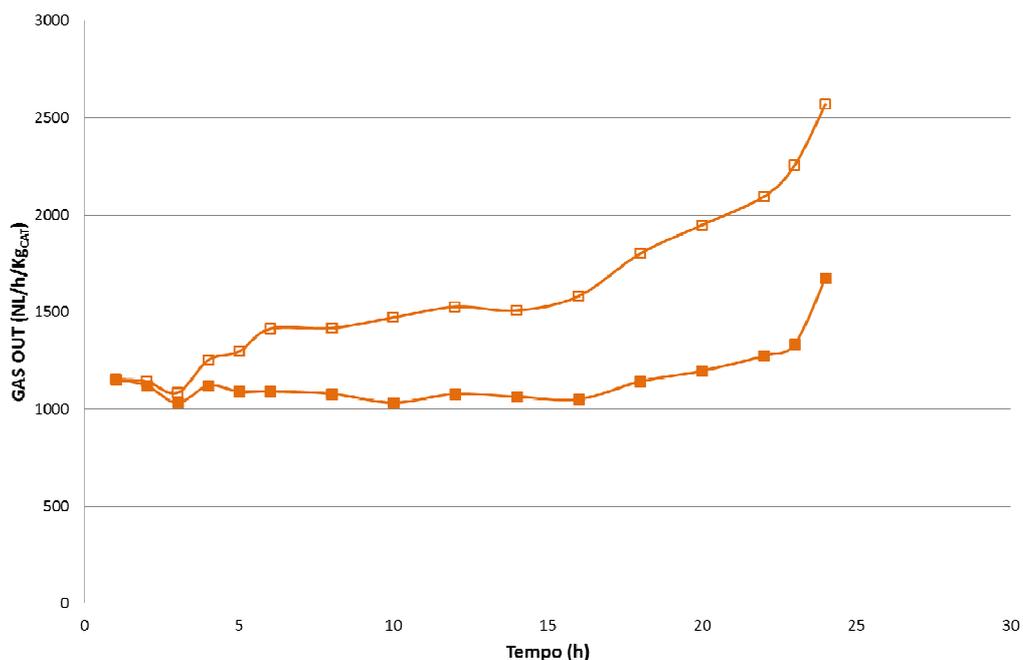


Figura 3.102 Produttività di gas totale ed in H₂ ottenuta con 5%Ni₂P+0.5%K/SiO₂ alimentando Jet fuel

Nonostante l'uso del carburante JetA1 e l'alto tenore di zolfo, non si osservano differenze rilevanti in termini di produttività di idrogeno. Il catalizzatore sembra non disattivarsi anzi, come nei casi visti in precedenza, aumenta la sua attività con l'avanzare della reazione.

In Figura 3.103 è possibile notare come, escludendo l'attività iniziale, i risultati sia in termini di produttività iniziale che stabilità nel tempo sono tra loro molto simili alimentando la miscela surrogato + 50 ppm S e il carburante Jet fuel, quindi la reattività del catalizzatore non risulta essere influenzata né dalla composizione della miscela di reagenti né dal contenuto di zolfo.

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

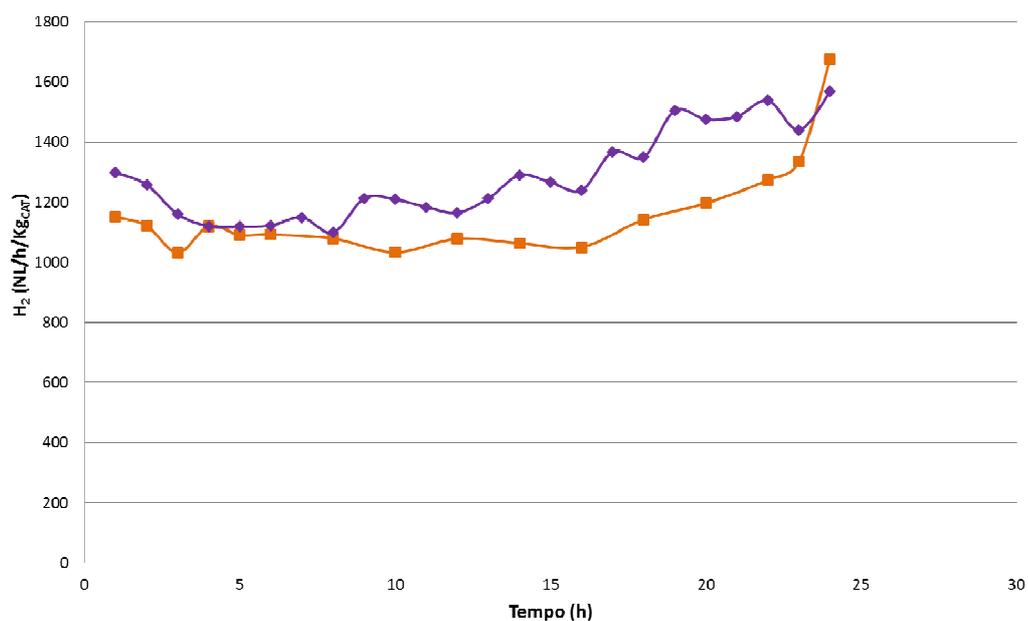


Figura 3.103 Produttività in H₂ ottenuta con 5%Ni₂P-0,5%K/SiO₂ alimentando surrogato semplice + 50ppm di zolfo e Jet fuel

Questi catalizzatori hanno mostrato caratteristiche molto interessanti poiché permettono utilizzare come alimentazione miscele con elevati tenori di zolfo e con un grado di complessità elevato. Dato il fenomeno di cracking che avviene durante la reazione la presenza di una quantità così elevata di idrocarburi ed olefine leggere nella corrente di idrogeno prodotta determina un problema per applicazioni su aerei, in quanto è necessario un importante trattamento di purificazione del gas ottenuto.

3.5 Bibliografia

- (1) S. He, C. Sun, X. Dai, B. Wang, *Appl. Catal. A Gen.* **356** (2009) 88.
- (2) J.M. Badano, M. Quiroga, C. Betti, C. Vera, S. Canavese, F. Colma-Pascual, *Catal. Letters* **137** (2010) 35.
- (3) M.M. Bhasin, J.H. McCain, Vora BV, T. Imai, P.R. Pujado', *Appl. Catal. A Gen.* **221** (2001) 397-419.
- (4) G.R. Kotelnikov, S.M. Komarov, V.P. Bepalov, D. Sanfilippo, I. Miracca, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **147** (2004) 67-72.
- (5) P. Meriaudeau, Y.B. Taarit, A. Thangaraj, J.L.G. Alimeda, C. Naccache, *Catal. Today* **38** (1997) 243-247.
- (6) G.Zahedi, H. Yaqubi, M. Ba-Shammakh, *Appl. Catal. A Gen.* **358** (2009) 1-6.
- (7) N. Mimura, M. Saito, *Catal. Today* **55** (2000) 173-178.
- (8) M. Moronta, M. E. Troconis, E. Gonzalez, C. Moran, J. Sanchez, A. Gonzalez et al., *Appl. Catal. A Gen.* **310** (2006) 199-204.
- (9) P. Pujado, B. Vora, *Hydr. Proc. Int. Ed.* **69** (1990) 65-70.
- (10) V.K. Arora, Propylene via CATOFIN propane dehydrogenation technology. In: Meyers RA, editor. Handbook of petrochemicals production processes. NewYork: McGraw-Hill; 2004.
- (11) H. Lieske, J. Volter, *J. Catal.* **90** (1984) 95-105.
- (12) W. Lin, A.A. Herzing, C.J. Kiely, Wachs, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 5942-5951.
- (13) F.D. Vila, J.J. Rehr, S.D. Kelly, S.R. Bare, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 12446-12457.
- (14) D. Rajeshwer, A. G. Basrur, D. T. Gokak, K. R. Krishnamurthy, *J. Catal.* **150** (1994) 135.
- (15) R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal.* **71** (1981) 360.
- (16) R. Srinivasan, B. H. Davis, *Appl. Catal.* **87** (1992) 45.
- (17) A. Borgna, S. M. Stagg. D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 2077.
- (18) P. Reyers, G. Pecci, M. Morales, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* **163** (1997) 145-152.
- (19) C. L. Pieck, C. R. Vera, C. A. Querini, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* **278** (2005) 173 – 180.
- (20) P. Prasertthdam, P. Choungchaisukasam, S. Assabumrungrat, T. Mongkhonsi, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **32** (2001) 143-149.
- (21) D.T. Gokak, A.G. Basrur, D. Rajeswar, G.S. Rao, K.R. Krishnamurthy, *React. Kinet. Catal. Lett.* **59** (1996) 315-323.
- (22) A.D. Qiu, Y.N. Fan, Y.F. Ma, P.C. Wu, Y. Chen, *Chin. J Catal* **22** (2001) 343-347.
- (23) J. Robertson, *Prog. Solid State Chem.* **21** (1991) 199.
- (24) A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev.* **B 61** (2000) 14 095.

- (25) J. Barbier, *Catalyst Deactivation* (1987) 1-17.
- (26) S. C. Fung, C. A. Querini, *J. Catal.* **138** (1992) 240-254.
- (27) Julio C. Afonso, Donato A.G. Aranda, Martin Schmal, Roger Frety, *Fuel Proc. Tec.* **42** (1995) 3-17.
- (28) Carlos L. Pieck, Carlos R. Vera, Carlos A. Querini, José M. Parera, *Appl.Catal. A* **278** (2005) 173-180.
- (29) Yu.M. Zharov, R. Kepsel, *Kinet. Catal.* **25** (1984) 1086-1088.
- (30) P. Marecot, S. Peyrovi, D. Bahloul, J. Barbier, *Appl. Catal.* **66** (1990)181.
- (31) A. Parmaliana, F. Frusteri, G.A. Nesterov, E.A. Paukshtis, N. Giordano, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **34** (1987) 197-208.
- (32) J. C. Afonso, D. A. G. Aranda, M. Schmal, R. Frety, *Fuel Proc. Tech.* **50** (1997) 35-48.
- (33) S. He, C. Sun, X. Yang, B. Wang, X. Dai, Z. Bai, *Chem. Eng. J* **163** (2010) 389-394.
- (34) Zhang Y, Zhou Y, Sheng X, Wan L, Li Y, Xiao Y, et al. *Fuel Proc Tech* **104** (2012) 23-30.
- (35) Yasuda H, Furuya K. *Eur Phys J D* **10** (2000) 279-283.
- (36) Lucarelli C, Albonetti S, Vaccari A, Resini C, Taillades G, Roziere J, et al. *Catal Today* **175** (2011) 504-508.
- (37) Verbeek H, Sachtler WMH. *J Catal* **42** (1976) 257-267.
- (38) J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Marecot, J. P. Boitiaux, J. Cosyns, F. Verna, *Adv. Catal.* **37** (1990) 121.
- (39) K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet, J.-P. Gilson, *J. Catal.* **212** (2002) 63-75.
- (40) B. Cooper, B. B. L. Donnis, *App. Catal. A Gen.* **137** (1996) 203-223.
- (41) N. Kimbara, J. Charland, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 3874-3883.
- (42) J.F. Chiou, Y.L. Huang, T.B. Lin, J.R. Chan, *Eng. Chem. Res.* **34** (1996) 4277-4283.
- (43) T.B. Lin, C.A. Jan, J.R. Chan, *Eng. Chem. Res.* **34** (1994) 4284-4289.
- (44) C.A. Jan, T.B. Lin, J.R. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 3893-3898.
- (45) J.R. Chang, S.L. Chang, *J. Catal.* **176** (1998) 42-51.
- (46) B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, *App. Catal. A Gen.* **225** (2002) 223-237.
- (47) V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Guemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Fuel* **82** (2003) 501-509.
- (48) R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. Fierro, *J. Catal.* **189** (2000) 184-194.
- (49) J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, *J. Catal.* **202** (2001) 162-168.

- (50) Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka, *Appl. Catal. A Gen.* **322** (2007) 152-171.
- (51) W. M. H. Sachtler, A. Yu. Stakheev, *Catal. Today* **12** (1992) 283.
- (52) T-B. Lin, C-A. Jan, J.-R Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 4284.
- (53) S. Albertazzi, E. Rodriguez-Castellon, M. Livi, A. Jimenez-Lopez, A. Vaccari, *J. Catal.* **228** (2004) 218-224.
- (54) S. Albertazzi, G. Busca, E. Finocchio, R. Glöckler, A. Vaccari, *J. Catal.* **223** (2004) 372-381.
- (55) K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet, J.-P. Gilson, *J. Catal.* **212** (2002) 63-75.
- (56) H. Yosuda, Y. Yoshimura, *Catal. Lett.* **46** (1997) 43.
- (57) T. Fujikawa, K. Idei, K. Ohki, H. Mizuguchi, K. Usui, *Appl. Catal. A Gen.* **205** (2001) 71-77.
- (58) J. K. Lee, H. K. Rhee, *J. Catal.* **177** (1998) 208.
- (59) H. Yasuda, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura. *Catal. Lett.* **54** (1998) 23.
- (60) P. Gallezot, A. Alcaron-Diaz, J. A. Dalmon, A. J. Renouprez, B. Imelik, *J. Catal.* **39** (1975) 334.
- (61) H. Deng, W. Hu, X. Shu, L. Zhao, B. Zhang, *Surf. Sci.* **517** (2002) 177.
- (62) H. Jiang, H. Yang, R. Hawkins, Z. Ring, *Catal. Today* **125** (2007) 282-290.
- (63) D. R. Alfonso, A.V. Cugini, D. C. Sorescu, *Catal. Today* **99** (2005) 315.
- (64) S. Jongpatiwut, N. Rattanauchapong, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D. E. Resasco, *Catal Lett* **122** (2008) 214–222.
- (65) S. Jongpatiwut, Z. Li, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, E. L. Sughrue, G. W. Dodwell, *App. Catal. A Gen.* **262** (2004) 241–253.
- (66) Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka, *App. Catal. A Gen.* **322** (2007) 152–171.
- (67) G. Neri, M. G. Musolino, C. Milone, D. Pietropaolo, S. Galvagno, *App. Catal. A Gen.* **208** (2001) 307–316.
- (68) A. Borodzinski, *Catal. Letters* **71** 2001 (3-4).
- (69) S. Shaikhutdinov, M. Heemeier, M. Baumer, T. Lear, D. Lennon, R. J. Oldman, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *J. Catal.* **200** (2001) 330–339.
- (70) T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. K. Bando, N. Matsubayashi, M. Toba, Y. Yoshimura, *App. Catal. A Gen.* **286** (2005) 249–257.
- (71) S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y. K. Lee, *Catal. Tod* **143** (2009) 94–107.
- (72) S. T. Oyama, *J. Catal.* **216** (2003) 343-352.
- (73) J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jmenez-Lopez, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 17032-17044.

- (74) J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *J. Catal.* **263** (2009) 4-15.
- (75) S Albertazzi, E. Rodriguez-Casetellon, M. Livi, A. Jimenez-Lopez, A. Vaccari, *J. Catal.* **228** (2004) 218-224.
- (76) S Albertazzi, G. Busca, E. Finocchio, R. Glocker, A. Vaccari, *J. Catal.* **223** (2004) 372-381.
- (77) K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet, J-P. Gilson, *J. Catal* **212** (2002) 63-75.
- (78) H. Jang, H. Yang, R. Hawkins, Z. Ring, *Catal. Today* **125** (2007) 282-290.
- (79) J.C. Chaston, *Plat. Met. Rev.* **9** (1965) 51.
- (80) T. Huizinga, J. Van Grondelle, R. Prins, *App. Catal.* **10** (1984) 199-213.
- (81) C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, *J Mol Catal A Chem* **112** (1996) 295-302.
- (82) A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, R. V. Gulyaev, V. I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, L.M. Plyasova, I.A. Polukhina, A. I. Boronin, *App. Cat. B Enviromental* **97** (2010) 57-71.
- (83) E. Guillon, J. Lynch, D. Uzio, B. Didillon, *Catal. Today* **65** (2001) 201-208.
- (84) C. M-Especel, D. Bazin, M. Guerin, P. Marecot, J. Barbier, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **69** (2000) 209.
- (85) Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka, *App. Catal. A Gen.* **322** (2007) 152-171.
- (86) J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, *J. Catal.* **202** (2001) 163-168.
- (87) L. Fiermans, R. De Gryse, G. De Doncker, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Catal.* **193** (2000) 108-114.
- (88) J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, *J. Catal.* **197** (2001) 335-343.
- (89) T. Matsui, M. Harada, K. K. Bando, M. Toba, Y. Yoshimura, *App. Catal. A Gen.* **290** (2005) 73.
- (90) R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **189** (2000) 184-194.
- (91) K. Thomas, C. Binet T. Chevreau, D. Cornet, J-P. Gilson, *J. Catal.* **212** (2002) 63-75.
- (92) H. Yasuda, Y. Yoshimura, *Catal. Letters* **46** (1997) 43-48.
- (93) R. S. Monteiro, L. C. Dieguez, M. Schmal, *Catal. Today* **65** (2001) 77-89.
- (94) N. Mahata, V. Vishwanathan, *J. Catal.* **196** (2000) 262-270.
- (95) H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, J. Votler, *J. Catal.* **81** (1983) 8.
- (96) G. A. Mill, S. Weller, E. B. Cornelius, *Actes du Zieme Congr. Intern. de Catalyst*, Vol 2, Paris (1962).
- (97) B.D. McNicol, *J. Catal.* **46** (1977) 438.
- (98) H. C. Yao, M. Sieg, H.K. Plummer, *J. Catal.* **59** (1979) 365.

(99) C.-B. Wang, H.-K. Lin, C.-M. Ho, *J. Mol. Catal A Chem.* **180** (2002) 285-291.

(100) J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Appl. Cat. B Environmental* **92** (2009) 100–113.

4 Conclusioni

In questo lavoro è stato eseguito uno studio volto alla diminuzione delle emissioni in atmosfera e alla riduzione del consumo di carburante sugli aerei mediante l'impiego di H₂ prodotto "on-board" per deidrogenazione parziale di cherosene quale vettore energetico per la produzione di energia elettrica. La complessità di questo problema ha suggerito un impostazione del lavoro suddivisa in diverse parti, valutando prima il contributo dei singoli parametri, e facendo in seguito confluire i risultati ottenuti in una unica soluzione sinergica.

Studi preliminari hanno permesso di evidenziare che a differenza di quanto riportato in letteratura per reazioni di deidrogenazione conviene lavorare a pressioni comprese tra i 5 e i 10 bar. Si è dimostrato come a questi valori di pressione l'idrogeno prodotto sommato a quello di ricircolo raggiunge una pressione parziale tale da inibire la deidrogenazione spinta degli idrocarburi riducendo notevolmente la velocità di disattivazione. Sulla base di questi risultati, si sono individuati catalizzatori a base di Pt-Sn quali possibili candidati utilizzabili in base ai valori di produttività evidenziati; naturalmente sebbene le produttività in idrogeno siano risultate pienamente soddisfacenti, la disattivazione è risultata troppo rapida per una applicazione reale. Quindi, vista la complessità della miscela idrocarburica e gli elevati tenori di zolfo, lo studio della disattivazione è stato suddiviso in due parti: (i) disattivazione per deposizione di residui carboniosi e (ii) avvelenamento da zolfo.

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

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

Individuato come le singole molecole interagiscono con il sistema catalitico, sono state formulate miscele a diverso numero di componenti, al fine di valutare come la complessità dell'alimentazione influenzi la reattività del sistema catalitico. Questi test sono stati

parallelamente svolti sia sul catalizzatore 1%Pt-1%Sn/Al₂O₃ che sul 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al₂O₃, in cui l'acidità del supporto è stata ridotta mediante aggiunta del promotore alcalino. Il risultato più evidente dell'effetto della modulazione dell'acidità del supporto è stato il netto aumento del tempo di vita del catalizzatore che nel caso del surrogato semplice ha superato le 120 ore; questo conferma la riduzione delle reazioni indesiderate. Questo fenomeno è, però, accompagnato da una diminuzione dell'attività iniziale. Favorendo le reazioni di isomerizzazione, l'acidità porta infatti alla formazione di molecole cicliche; queste essendo più facilmente deidrogenabili delle rispettive lineari, determinano una maggiore produttività. I siti acidi però, dando origine anche a reazioni di cracking e polimerizzazione, determinano la formazione di una maggior quantità di coke causando una più rapida disattivazione del catalizzatore. Considerando il sistema catalitico 1%Pt-1%Sn-0,5%K/Al₂O₃ si osserva una progressiva diminuzione del tempo di vita del catalizzatore all'aumentare della complessità della miscela alimentata. In particolare, nel caso del surrogato complesso, si osserva come la velocità di disattivazione sia maggiore rispetto agli altri due casi. Questo fenomeno è da attribuirsi al maggior contenuto di olefine che si ha passando da surrogato semplice (0%vol), LSK (2%vol) ed infine surrogato complesso (8%vol). Si osserva infatti una progressiva diminuzione della stabilità, che porta, nel caso del sistema catalitico non drogato con potassio, ad un'inversione nel tempo di vita tra i test eseguiti con surrogato complesso ed LSK. La presenza di olefine determina una rapida disattivazione; per interazione di queste con il sito acido infatti si ha la formazione di carbocationi che portano alla formazione di coke.

La caratterizzazione dei depositi carboniosi sui catalizzatori disattivati mediante analisi Raman ed O₂-TPO ha permesso di identificarne la morfologia. In particolare si è osservato come, a parità di catalizzatore, la struttura dei depositi carboniosi mostra un aumento del grado d'ordine passando da una alimentazione costituita da molecole cicliche a lineari, mentre a parità di alimentazione il coke presente sul sistema catalitico non dopato è nettamente più ordinato rispetto a quello osservato sul catalizzatore con potassio. La presenza di olefine inoltre comporta un ulteriore incremento dell'ordine strutturale su entrambi i sistemi catalitici.

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

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

Lo studio della rigenerazione ha permesso di individuare una procedura ottimale per la rimozione del coke. Sono inoltre emersi alcuni aspetti degni di nota: (a) la temperatura di rimozione dei depositi carboniosi risente notevolmente dello scale-up (all'aumentare delle quantità trattate è necessario un aumento della temperatura), (b) il susseguirsi di cicli redox (combustione coke – riattivazione catalizzatore) porta ad un'inevitabile evoluzione della fase attiva verso la formazione di quantità sempre maggiori di leghe Pt-Sn a diversa stechiometria, che riducono notevolmente l'attività di questi sistemi.

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

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

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

Attualmente impiegati per idrodesolforazione, sono stati presi in considerazione sistemi a base di CoP e Ni₂P, nell'ambito di una collaborazione con l'università di Malàga. In particolare sono stati utilizzati, nella fase iniziale dello studio, 5%CoP/SiO₂ e 5%Ni₂P/SiO₂.

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

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

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

Alla luce di quanto emerso sul ruolo dell'acidità del supporto nelle reazioni di cracking, sono state eseguite prove per verificare il ruolo della fase attiva. Partendo dal catalizzatore 5%Ni₂P/SiO₂, in quanto caratterizzato da una maggiore attività, sono stati preparati sia 5%Ni₂P+0,5%K/SiO₂ che Ni₂P bulk. Per i catalizzatori supportati, passando dal sistema non dopato a quello dopato si osserva una diminuzione dell'attività iniziale; con il passare del tempo però i risultati ottenuti nelle due prove non mostrano significative differenze in termini di produttività. Se si osservano le composizioni delle correnti gassose ottenute nelle tre prove si può notare come queste non mostrino significative differenze, a dimostrazione di come il fenomeno del cracking sia riconducibile alla fase attiva. Questo è confermato anche dall'analisi dei prodotti deidrogenati; si osserva infatti uno spostamento del peso molecolare dei prodotti verso valori inferiori. Successivi test eseguiti utilizzando come alimentazione il cherosene avio Jet A1 fuel hanno mostrato come questa non influenzi né la produttività né la composizione della corrente gassosa.

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

Inoltre sono stati individuati sistemi alternativi per la produzione di idrogeno molto interessanti, mettendo in luce gli aspetti che necessitano di essere ancora approfonditi per ottimizzarne l'applicazione. L'applicabilità di materiali a base di Pd/Pt in questa reazione risiede nella loro capacità di resistere all'avvelenamento da zolfo, rivendicata in letteratura per reazioni di idrogenazione e della quale si sono trovate evidenze sperimentali in alcune prove preliminari svolte nello stesso ambito di ricerca. Le prove catalitiche hanno evidenziato che la deposizione su allumina dei due metalli in ragione di un rapporto molare Pd:Pt=2 con un carico di metalli complessivo del 2% in peso mostra i migliori risultati in termini di resistenza all'avvelenamento da zolfo e da deposizione di composti carboniosi. Il basso contenuto di metallo complessivo e la variazione, su ogni campione della serie studiata, delle moli totali e della percentuale in peso dei singoli metalli, ne ha però reso problematico lo studio delle proprietà chimico fisiche e morfologiche e della loro correlazione diretta con le peculiarità catalitiche. Una nuova serie di

catalizzatori con gli stessi rapporti molari fra i due metalli ma con un carico totale di fase attiva maggiore è stata dunque sintetizzata; inoltre, in questo caso è stato tenuto costante il numero di moli metalliche totali in modo da far variare il numero minimo di parametri possibile. Su questi nuovi campioni non ci si è limitati esclusivamente ad un'indagine micro strutturale ma sono stati anche testati in reazione per verificare se l'attività, intesa come entità di disattivazione da coke e avvelenamento da zolfo, restava comparabile con quella evidenziata dai campioni contenenti una quantità minore di metalli.

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

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

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

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

Per quanto riguarda l'analisi delle fasi presenti sui campioni calcinati e ridotti bisogna fare la premessa che sui catalizzatori a basso carico di metallo non è stato possibile distinguere riflessi apprezzabili a forme cristalline di Pd o Pt. Viceversa sui campioni ad alto contenuto di metallo è emerso che per i campioni monometallici calcinati si osservano i riflessi tipici del Pt⁰, Pd⁰ e una piccola spalla imputabile a Pd⁰. Il fatto che il Pt sia presente come metallo anche dopo la fase di calcinazione è spiegabile dalle sue proprietà; la quasi totale assenza del Pd metallico non è imputabile alla più alta quantità di ossido osservato in quanto nel campione ridotto non si osservano picchi relativi al palladio. Nei campioni bimetallici si osserva la formazione di una soluzione solida contenente Pd e Pt dimostrata dallo spostamento dei picchi relativi che si spostano verso il picco del Pt al decrescere del contenuto di Pd.

Analizzando i campioni mediante microscopia elettronica SEM e HR-TEM è stato possibile evidenziare che tutti i campioni hanno una distribuzione dei diametri medi delle nanoparticelle metalliche bimodale; c'è una certa popolazione di particelle centrate in un intervallo tra 1 e 3 nanometri (dipende dalla composizione del campione) e un'altra centrata intorno ai 35 nm, non ci sono particelle con dimensione compresa tra i 5 e i 20 nm. Il campione contenente Pt ha particelle mediamente più grandi e nei campioni bimetallici le particelle più grandi sono di Pt.

Il Pd ha particelle dell'ordine del nanometro, motivo per cui il palladio metallico non è visibile con XRD. La lega si forma probabilmente per migrazione delle particelle di Pd verso quelle di Pt infatti dalla microanalisi delle particelle si osserva che le particelle grandi hanno al centro una concentrazione maggiore di Pt e le particelle piccole sono costituite per la maggior parte da solo Pd e alcune dalla lega.

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

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

Nel Pt 3,66%/Al₂O₃ c'è evidenza della presenza di PtO₂. Le temperature di riduzione si spostano a temperature più basse nel secondo ciclo di riduzione. Il Pd 2%/Al₂O₃ mostra un profilo di riducibilità molto complesso e di difficile interpretazione.

I campioni bimetallici mostrano un profilo di riduzione molto più simile a quello del Pd 2%/Al₂O₃ nel primo ciclo mentre nel secondo ciclo tende sempre più a quello del Pt 3,66%/Al₂O₃ con spostamento dei massimi di riduzione in zone intermedie indice della formazione di una fase mista.

Il campione con rapporto molare Pd:Pt=2 mostra un profilo di riduzione differente con un consumo di idrogeno maggiore rispetto agli altri campioni.

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

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

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

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

È possibile rafforzare queste assunzioni eseguendo un'ultima verifica sul catalizzatore Pd₂Pt₁. Infatti alla luce di quanto affermato se si esegue un TPR fino a 350°C (temperatura alla quale si esegue l'attivazione del catalizzatore) per poi eseguirne una seconda, dopo raffreddamento, a 450°C (temperatura di reazione) si osserva (Figura 5.1) che a 350°C la riduzione non è completa

ma prosegue anche a 450°C con la formazione di un ulteriore picco. Questo risultato bene si sposa con quanto sopra affermato e cioè che non tutti i metalli entrano in lega inficiando sulle performance catalitiche.

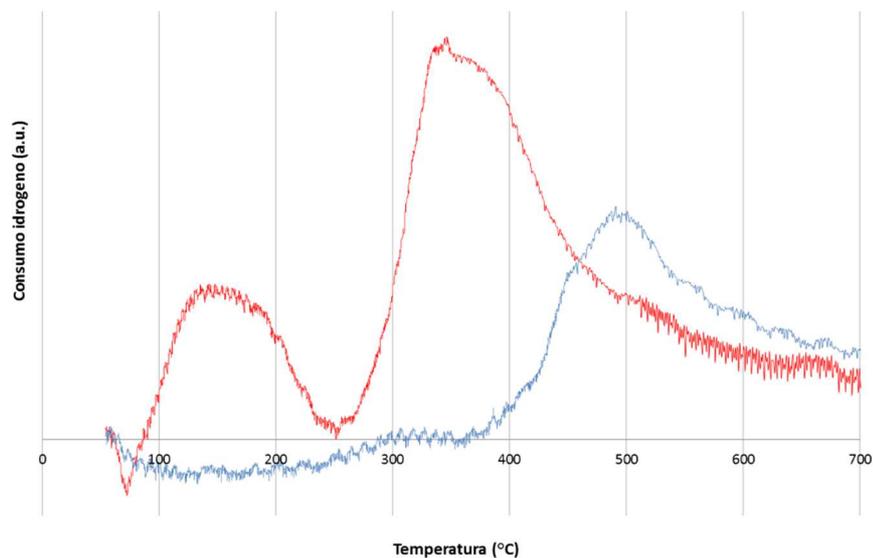


Figura 4.1 Profili di riduzione del Pd₂Pt₁ ottenuti con due cicli TPR consecutivi a 350°C (rosso) e 450°C (blu).

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

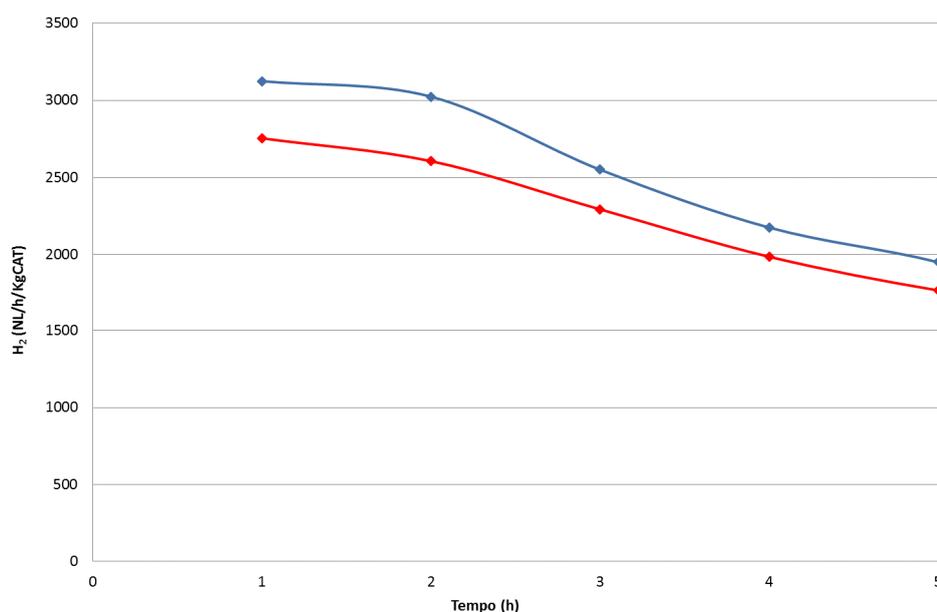


Figura 4.2 Produttività di idrogeno nelle prime cinque ore di reazione per il catalizzatore Pd₂Pt₁ ridotto a 350°C (rosso) e a 450°C (rosso) alimentando surrogato puro

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

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

Ulteriori indagini future potrebbero riguardare l'ottimizzazione del contenuto complessivo di metalli e lo studio della procedura di attivazione al fine di massimizzare la formazione di fasi miste. Le prestazioni di questi catalizzatori seppur lontane da un possibile utilizzo su aeromobili non solo da un punto di vista di produttività e durata ma soprattutto per problemi di carattere ingegneristico, trovano un possibile utilizzo più realistico in applicazioni a terra, non solo per il settore trasporti ma anche per quello dell'immagazzinamento di energia rinnovabile sotto forma di idrogeno.