

POLITECNICO DI MILANO
Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica
Dipartimento di Energia
Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici



**ATTIVITÀ CATALITICA E COMPORTAMENTO
ALL'AVVELENAMENTO DA ZOLFO DI SISTEMI A
BASE DI Pd PER LA COMBUSTIONE DI CH₄**

Relatore: Prof. Gianpiero GROPPi
Correlatore: Ing. Paola CASTELLAZZI

Tesi di Laurea di:
Luigi FERRARA
Matr. 721480

Anno Accademico 2008/2009

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1 - Combustione catalitica di metano: stato dell'arte	4
1.1 Quadro di riferimento	4
1.2 Catalizzatori a base di palladio	8
1.2.1 Natura dei siti attivi	9
1.2.2 Considerazioni cinetiche e meccanismo di reazione	12
1.2.3 Effetto della dispersione del palladio	13
1.2.4 Supporti e promotori	14
1.2.4.1 Allumina (Al_2O_3)	15
1.2.4.2 Zirconia (ZrO_2)	15
1.2.4.3 Ceria (CeO_2)	15
1.2.4.4 Ossido di lantanio (La_2O_3)	16
1.2.6 Avvelenamento da zolfo e rigenerazione	17
Capitolo 2 - Impianti e procedure operative	21
2.1 Impianto per prove di combustione catalitica e rigenerazione	21
2.1.1 Sezione di alimentazione	23
2.1.1.1 Regolatori di portata massiva	25
2.1.1.2 Saturatore	27
2.1.2 Sezione di reazione	29
2.1.2.1 Forno	29
2.1.2.2 Reattore	31
2.1.3 Sezione di analisi	34
2.1.3.1 Spettrometro di massa	34

2.1.3.2 Gascromatografo.....	39
2.2 Impianto per prove di avvelenamento da zolfo.....	44
2.2.1 Sezione di alimentazione	45
2.2.1.1 Saturatore a cilindro	46
2.2.2 Sezione di reazione	49
2.2.3 Sezione di analisi	50
2.2.3.1 MicroGC	50
2.2.3.2 Analizzatore SO ₂ "Limas 11"	51
2.3 Tipologie di prove sperimentali effettuate	53
2.3.1 Prove di attività catalitica	54
2.3.1.1 Prova a pulsali alternati di combustione magra di CH ₄ /riduzione con CH ₄ a temperatura costante (condizionamento del catalizzatore)	54
2.3.1.2 Prova di combustione magra/stechiometrica su catalizzatori condizionati in condizioni isoterme	55
2.3.2 Prova di avvelenamento con SO ₂	56
2.3.3 Prove di rigenerazione a gradino di temperatura in diverse atmosfere di reazione.....	59
2.3.4 Prove in programmata di temperatura	60
2.3.5 Prove di Ossidazione in Programmata di Temperatura (TPO)	60
Capitolo 3 - Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori	62
3.1 Preparazione di catalizzatori supportati mediante impregnazione dry	62
3.2 Tecniche e metodi di caratterizzazione	65
3.2.1 Diffrazione a raggi X	65
3.2.2 Misure di area superficiale specifica.....	66
3.2.3 Misure di volume poroso specifico	68
3.2.4 Misure del carico di Pd effettivo mediante assorbimento atomico	69
3.2.5 Misure di dispersione.....	70

Capitolo 4 - Catalizzatori 2% Pd: effetto del supporto	75
4.1 Introduzione	75
4.2 Preparazione e caratterizzazione	76
4.3 Risultati	85
4.3.1 Condizionamento mediante cicli alternati di combustione/riduzione in atmosfera contenenti CH ₄	85
4.3.2 Attività catalitica: effetto del rapporto O ₂ /CH ₄	89
4.3.2.1 Condizioni lean	89
4.3.2.2 Condizioni stechiometriche	97
4.3.2.3 Effetto della pressione parziale di ossigeno	103
Capitolo 5 - Avvelenamento da zolfo e rigenerazione.....	105
5.1 Introduzione	105
5.2 Avvelenamento con SO ₂	106
5.3 Rigenerazione	110
5.3.1 Catalizzatore 2% Pd/Al ₂ O ₃	112
5.3.2 Catalizzatore 2% Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	118
5.3.3 Catalizzatore 2% Pd/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	124
5.3.4 Catalizzatore 2% Pd/ZrO ₂	130
5.3.5 Confronto tra supporti	135
Conclusioni.....	142
Bibliografia.....	146

Introduzione

Negli ultimi anni, nei paesi industrializzati si è ampliato sempre più l'uso di gas naturale compresso (CNG) come combustibile nei veicoli adibiti al trasporto pubblico e nelle autovetture. Il gas naturale appare come un'alternativa molto interessante ai combustibili tradizionali per svariati motivi, di ordine politico, economico e ambientale. Da quest'ultimo punto di vista, i veicoli alimentati a gas naturale operanti in condizioni magre di combustione, presentano numerosi aspetti positivi:

- Alta efficienza di combustione, poiché operano in condizioni magre;
- Basse emissioni di CO₂, legate all'alto rapporto H/C della molecola di metano;
- Ridotte emissioni di NO_x, grazie alle basse temperature di combustione in ragione dell'elevato rapporto aria/combustibile a cui operano;
- Contenuto di SO_x molto ridotto nei gas di scarico, per il basso contenuto di zolfo della carica idrocarburica;
- Bassissime emissioni di particolato.

A fronte di questi vantaggi, un aspetto fortemente negativo è rappresentato dalle emissioni di metano incombusto: esso è, infatti, un potente gas serra, con un potenziale circa 30 volte superiore quello dell'anidride carbonica, ad emissioni equivalenti. Le

emissioni di CH_4 devono pertanto essere limitate per rispettare le normative previste nei prossimi anni: a questo scopo, una strategia adottata è il post-trattamento dei fumi di scarico mediante combustione catalitica.

A causa dell'elevata stabilità della molecola di metano, soprattutto facendo riferimento alle condizioni operative tipiche dei gas di scarico (basse concentrazioni di metano e bassa temperatura), l'abbattimento delle emissioni richiede l'utilizzo di catalizzatori attivi a basse temperature e in grado di resistere all'avvelenamento di specie presenti nei fumi (H_2O e zolfo). Il catalizzatore, inoltre, deve possedere alta area superficiale per garantire un'adeguata dispersione della fase attiva sul supporto.

Le classi di componenti attivi per la combustione catalitica sono due:

- Ossidi di metalli di transizione;
- Ossidi di metalli nobili.

Sebbene gli ossidi presentino una maggiore stabilità ad alte temperature e una maggiore area superficiale, la scelta ricade sull'uso di metalli nobili, data la loro elevata attività specifica.

Tra i metalli nobili, quello che risulta più attivo nella combustione catalitica di metano a bassa temperatura è il palladio, che presenta anche bassa volatilità nelle condizioni operative; la fase attiva, PdO , è termodinamicamente stabile nelle condizioni di reazione, in un range quindi che va da 300 fino a 600°C.

Per ottenere una buona dispersione, la fase attiva è solitamente dispersa su supporti ad alta area superficiale, come allumina o zirconia; possono anche essere aggiunti promotori per migliorare le prestazioni catalitiche e la stabilità dei sistemi, come ad esempio la ceria o l'ossido di lantanio. E' noto dalla letteratura che la tipologia di supporto può influenzare sia l'attività di combustione di catalizzatori a base di Pd, sia la loro stabilità in atmosfera di reazione.

Per studiare l'effetto del supporto sull'attività catalitica e sulla stabilità, sono stati testati, in questo lavoro di tesi, quattro sistemi catalitici, con carico di Pd costante e pari al 2% w/w: $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pd/ZrO_2 . Il carico di palladio è stato scelto in base a considerazioni economiche e di attività catalitica: il palladio è, infatti, un metallo nobile abbastanza costoso, ma depositarne troppo poco sul supporto porta a una dispersione troppo alta e, come riportato dalla letteratura, a una minore attività del catalizzatore.

Studi precedenti hanno dimostrato che una serie di pulsii di riduzione in metano alternati a combustione lean (processo di condizionamento) porta ad un incremento dell'attività dei catalizzatori, di entità variabile in base al tipo di supporto, e stabilizza l'attività catalitica: per questo motivo tutti i campioni sono stati sottoposti alla procedura di condizionamento prima di essere testati.

La reattività e stabilità sono state testate sia in condizioni magre, sia in condizioni stechiometriche, per indagare anche l'effetto della pressione parziale di ossigeno sull'attività catalitica di combustione del metano.

I catalizzatori a base di palladio presentano il problema dell'insorgere di fenomeni di disattivazione in presenza di composti solforati nella miscela di reazione. Infatti, anche minime quantità di composti contenenti zolfo (anche minori di 1 ppm di SO_x) presenti nei fumi disattivano in maniera evidente il catalizzatore, a causa della formazione di solfati sulla superficie catalitica.

Per indagare l'effetto del supporto e sulle dinamiche di avvelenamento/rigenerazione da zolfo, i sistemi sopra citati sono stati sottoposti ad avvelenamento con SO_2 e successivamente sottoposti a trattamenti di rigenerazione a diversi valori di T compresi tra 400 e 850°C ed in diverse atmosfere di reazione:

- Combustione lean;
- Combustione stechiometrica;
- Pulsii di riduzione con CH_4 alternati a combustione lean.

I catalizzatori oggetto di questa tesi sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche: BET, porosimetria a mercurio, chemisorbimento di H_2 , diffrazione a raggi X (XRD) e assorbimento atomico (AAS).

Capitolo 1

Combustione catalitica di metano: stato dell'arte

1.1 Quadro di riferimento

La combustione catalitica di metano è stata largamente studiata come alternativa alla combustione termica convenzionale [1-5], per la produzione di energia nei combustori di turbine a gas. Più recentemente la combustione catalitica viene studiata per applicazioni di bassa temperatura nell'ambito dell'abbattimento delle emissioni di CH_4 da veicoli a gas naturale compresso. A causa della crescente attenzione posta sui problemi ambientali, sono nate severe regolamentazioni sulle emissioni di inquinanti quali NO_x , SO_x e gas serra, tra i quali il CH_4 , gas serra più potente della CO_2 . Una fonte primaria di tali emissioni è costituita dai motori dei veicoli alimentati a gas naturale (NGVs, *Natural Gas fueled Vehicles*), il cui utilizzo si sta sviluppando molto rapidamente in diversi paesi industrializzati.

Oltre a motivazioni economiche e politiche, l'uso di gas naturale compresso (CNG) per applicazioni automobilistiche offre significativi vantaggi ambientali: i motori a gas

naturale, operanti in condizioni di combustione magra, incrementano di molto l'efficienza della combustione rispetto a quella ottenibile in condizioni stechiometriche. Grazie all'abbassamento della temperatura di combustione, dovuto all'elevato rapporto aria/combustibile utilizzato [6], le emissioni di ossidi di azoto risultano ridotte.

Tipicamente, le emissioni di NO_x di un bus alimentato a diesel europeo rientrano nei limiti previsti da un Euro III (in vigore dall'ottobre 2000), ossia 5 g/kWh sia con test ESC (*European stationary cycle*) sia con ETC (*European transient cycle*) [6]. Nel caso di un bus equipaggiato con motore che opera combustione magra di CNG, sottoposto alla stessa serie di test, le emissioni di NO_x si riducono fino ad arrivare a un valore inferiore a 2 g/kWh [6].

Anche le emissioni di CO_2 risultano inferiori rispetto a motori diesel/benzina grazie all'alto rapporto H/C della molecola di metano, componente principale (85-95%) del gas naturale. La concentrazione di SO_x nei gas esausti da NGVs è molto ridotta, a causa del basso contenuto di zolfo della carica idrocarburica [6]. Un altro vantaggio fondamentale dei motori alimentati a gas naturale rispetto ai motori diesel riguarda la bassissima quantità di particolato emessa nei gas di scarico [6].

Nonostante i vantaggi, la presenza di metano incombusto rappresenta un problema dal punto di vista dell'impatto ambientale. La composizione dei gas di scarico dei veicoli a gas naturale compresso riflette la composizione del gas naturale, dove il metano risulta essere la specie prevalente (tipicamente 90-95%): per questo motivo l'oggetto di studio della combustione catalitica è proprio tale gas. Il metano, infatti, è un potente gas serra, che si stima abbia un potenziale 35 volte maggiore rispetto alla CO_2 , a velocità di emissione equivalente.

L'impatto ambientale delle emissioni di metano sta pertanto assumendo importanza sempre maggiore nelle attuali e future regolamentazioni di molti paesi [7] in tema di inquinamento, al contrario di quanto avvenuto in passato quando non erano previste regolamentazioni circa le emissioni di metano.

La figura 1.1 riporta i valori limite di emissione per i mezzi pesanti in Europa [7].

QUADRO EVOLUZIONE LIMITI EMISSIONI MOTORI (DIRETTIVE DEL PARLAMENTO EUROPEO) <i>misure su motore al banco - valori in g/kWh</i>								
	DIRETTIVA	ANNO (NI)	NOx	THC	CO	PM	CH4	NMHC (*)
a) Misure in stazionario - 13 modi fino ad Euro2 ed ESC (diesel) da Euro3								
Valori tipici diesel anni 70			20	4	16	0,8		
R49		1982	18	3,5	14			
R49.01=88/77	88/77	ott-90	14,4	2,4	11,2			
EURO 1	91/542	ott-93	8	1,1	4,5	0,36		
EURO 2	96/1	ott-96	7	1,1	4	0,15		
EURO 3 ESC (diesel)		ott-01	5	0,66	2,1	0,1		
EURO 4 step 1 ESC	99/96 e	2005	3,5	0,46	1,5	0,02		
EURO 4 step 2 ESC	2001/27	2008	2					
EEV ESC			2	0,25	1,5	0,02		
b) Misure in transitorio (gas) - ETC								
EURO 3 ETC		ott-01	5		5,45	0,16	1,6	0,78
EURO 4 step 1 ETC	99/96 e	2005	3,5		4	0,03	1,1	0,55
EURO 4 step 2 ETC	2001/27	2008	2					
EEV			2		3	0,02	0,65	0,4
(*) Limite valido per gli idrocarburi totali (THC) se si sceglie di non misurare separatamente le emissioni di metano								

Figura 1.1 – Limiti di emissione del parlamento europeo con specifiche sul metano

E' da sottolineare il fatto che, accanto a una differenza tra i valori limite dei diversi paesi, esiste anche una diversità nelle modalità di prova dei motori. Steady-state cycle test quali l'ECE R-49, usato in Europa prima del 2000, hanno fornito risultati migliori nell'abbattimento delle emissioni da idrocarburi rispetto a transient-state test quali FTP test per veicoli pesanti. Le migliori performance sono dovute alle temperature dei gas esausti più alte dei veicoli a gas naturale negli steady-state cycle test, che favoriscono alte conversioni [8].

Mentre in Giappone vengono ancora utilizzati steady-state cycle test, in Europa recentemente l'interesse si è focalizzato su ETC (*European Transient-state Cycle*) test, per far fronte ai limiti di emissione di idrocarburi sempre più restrittivi imposti dalle normative [6].

Senza alcun post trattamento, le emissioni idrocarburiche totali dei motori di bus alimentati a gas naturale raggiungono un valore di 3 g/kWh nell'ESC test, che può essere estrapolato a 4 g/kWh nell'ETC test. Questi valori sono molto più elevati di quelli limite, relativi alle emissioni per mezzi pesanti alimentati a gas naturale, pari a 1,6 e 1,7 g/kWh per i veicoli Euro III e per gli standard US rispettivamente.

Per rispettare i limiti di emissione, appare necessario ridurre le emissioni di metano derivanti da NGVs: questo risultato può essere raggiunto tramite post trattamenti catalitici dei gas esausti, come la combustione catalitica di metano. Per rispettare la regolamentazione europea è richiesta la conversione di almeno il 60% del metano presente nei gas di scarico.

In figura 1.2 si può osservare come, nell'intervallo di temperatura degli NGVs, la conversione di CH₄ sia significativamente inferiore rispetto a quella degli idrocarburi non metanici, che vengono completamente convertiti già a 450°C, diversamente dal metano che richiede temperature maggiori.

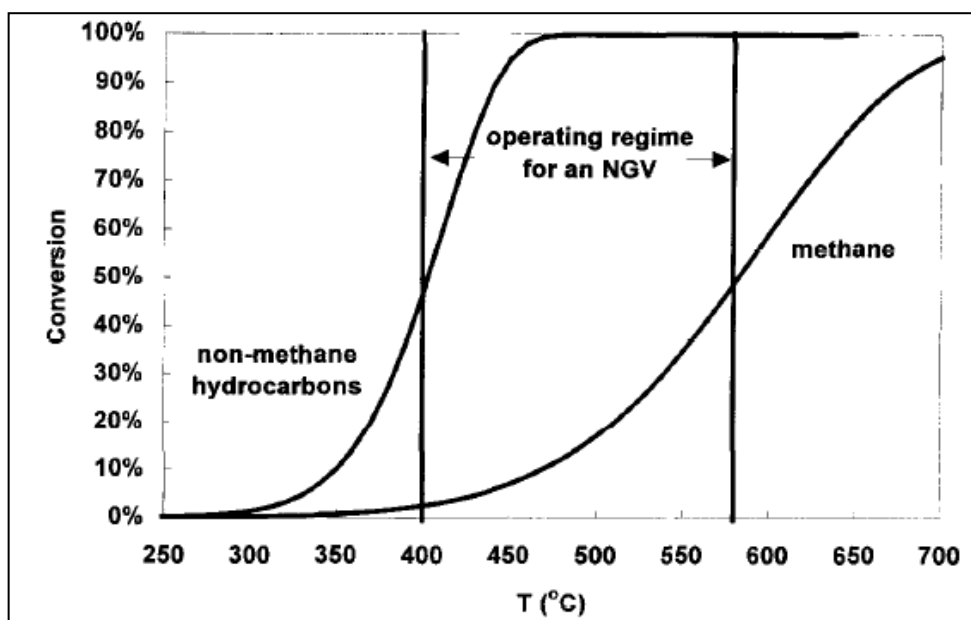


Figura 1.2 - Andamento delle curve di light-off per metano e NMHC

Le condizioni di reazione specifiche dei gas esausti provenienti da motori equipaggiati sugli NGVs sono:

- Bassa temperatura (tipicamente meno di 500-550°C);
- Basse concentrazioni di metano (500-1000 ppm);
- Grandi quantità di vapore (10-15%) e CO₂ (15%);
- Largo eccesso di ossigeno ($O_2/CH_4 > 2$);
- Presenza di SO_x (circa 1 ppm) e NO_x

Data quindi l'elevata stabilità della molecola di metano, soprattutto facendo riferimento alle condizioni operative specifiche dei fumi sopra riportate, l'abbattimento delle emissioni di CH₄ mediante combustione catalitica richiede l'utilizzo di un catalizzatore che

sia attivo a basse temperature e in grado di resistere all'avvelenamento da parte delle specie presenti nei fumi (H_2O , composti a base di zolfo, ecc.).

In figura 1.3 è possibile osservare le curve di conversione per diversi idrocarburi in funzione della temperatura; in particolare si può notare il beneficio apportato dall'uso di un catalizzatore per la combustione del metano.

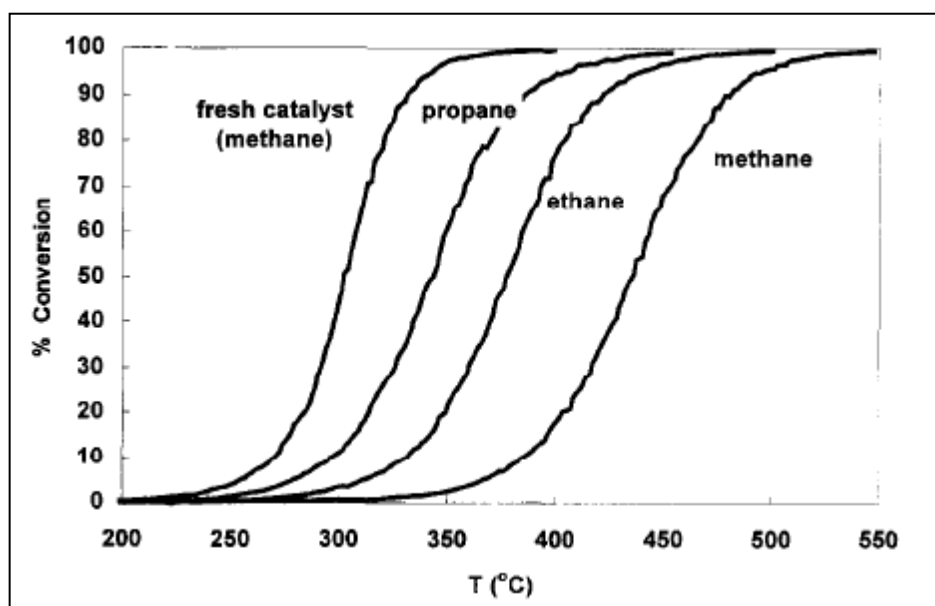


Figura 1.3 – Andamento della conversione di alcuni idrocarburi in funzione della temperatura

1.2 Catalizzatori a base di palladio

L'ossidazione completa del metano può essere realizzata con ossidi di metalli nobili o di metalli di transizione: queste due famiglie di catalizzatori sono state ampiamente studiate negli ultimi decenni in vista di possibili applicazioni nella combustione catalitica [6]. Il maggior vantaggio di catalizzatori costituiti da metalli nobili supportati da ossidi di metalli è rappresentato dalla loro superiore attività specifica, che li rende i candidati migliori per la combustione di idrocarburi a bassa temperatura [6].

Tra i metalli nobili, il palladio è quello più comunemente usato e studiato: esso infatti può raggiungere un alto grado di dispersione se depositato su supporti convenzionali che presentano un'elevata area specifica quali silice e allumina.

Il palladio rappresenta l'elemento attivo in numerose formulazioni catalitiche impiegate in tecnologie in campo ambientale, grazie alle sue performance elevate nella conversione

di alcuni idrocarburi (per esempio metano) e grazie alla stabilità termica e bassa volatilità della specie Pd.

1.2.1 Natura dei siti attivi

I catalizzatori a base di palladio sono universalmente riconosciuti come i più attivi alle basse temperature in condizioni di eccesso di ossigeno [9-11].

In presenza di ossigeno il palladio si ossida a PdO: esso si forma a circa 300-400°C ed è stabile in aria a pressione atmosferica fino a 800°C; oltre questa temperatura la specie stabile è palladio metallico.

In letteratura [6] è riportato che in presenza di una percentuale di ossigeno del 2-4%, la specie PdO è termodinamicamente stabile entro il range di temperatura a cui il catalizzatore è attivo, a partire quindi da 300°C fino al massimo a 600°C. La cinetica del processo di ossidazione limita l'estensione dell'ossidazione. La temperatura di decomposizione del PdO è variabile da supporto a supporto: la spiegazione è da ricercarsi nell'esistenza di interazioni tra il supporto e l'ossido metallico [12,13]. D'altra parte anche la rigenerazione di PdO da Pd metallico è influenzata dal tipo di supporto [13].

Supporti quali CeO₂ e TiO₂ si sono rivelati promotori nel processo di riossidazione del Pd metallico rispetto all'Al₂O₃.

Il meccanismo mediante il quale il Pd metallico si converte in PdO è ancora poco chiaro. In condizioni di reazione ricche in ossigeno, si forma, come detto in precedenza, PdO che rappresenta la specie attiva principale. Numerosi studi attestano l'importanza della specie PdO nell'ossidazione del metano [14-22], mentre specie metallica Pd mostra un'attività catalitica nettamente inferiore rispetto alla sua forma ossidata PdO [6,12]. La presenza della trasformazione PdO ↔ Pd⁰, di importanza riconosciuta per l'attività di catalizzatori a base di palladio [12,22], risulta evidente da prove di ossidazione in programmata di temperatura (TPO).

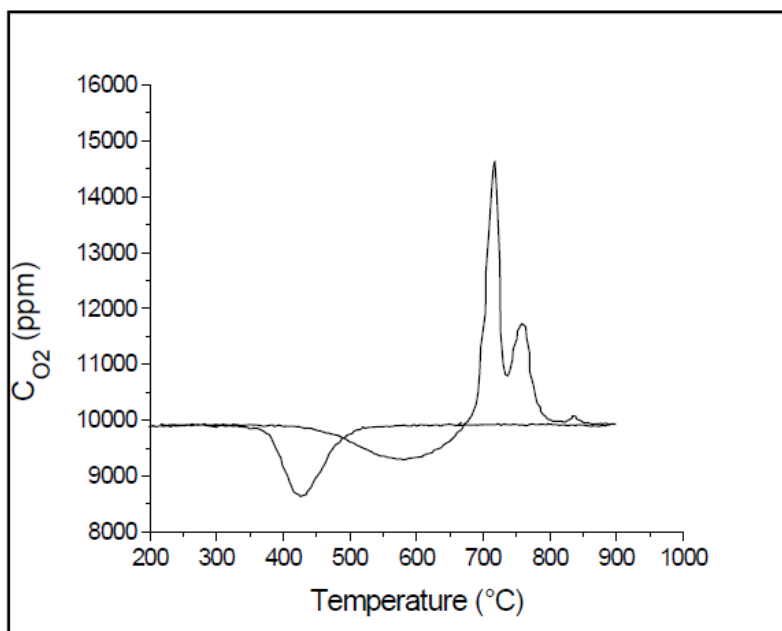


Figura 1.4 – Risultato di una prova TPO

Nel grafico di figura 1.4 è possibile osservare tre picchi di rilascio di O_2 , che rivelano l'esistenza di tre specie di palladio ossido:

- “Prima specie”: è la fase che decompone (primo picco di rilascio di O_2 nella TPO) a temperature inferiori e che si ipotizza essere in contatto con il Pd metallico;
- “Seconda specie”: è la fase la cui decomposizione è individuata dal secondo picco nella curva di TPO e che si ipotizza essere in contatto con il PdO “prima specie”;
- “Terza specie”: è la fase che decompone per ultima, e si suppone sia costituita dal PdO direttamente in contatto col supporto.

Le diverse specie di palladio ossido sopra riportate sono illustrate in figura 1.5.

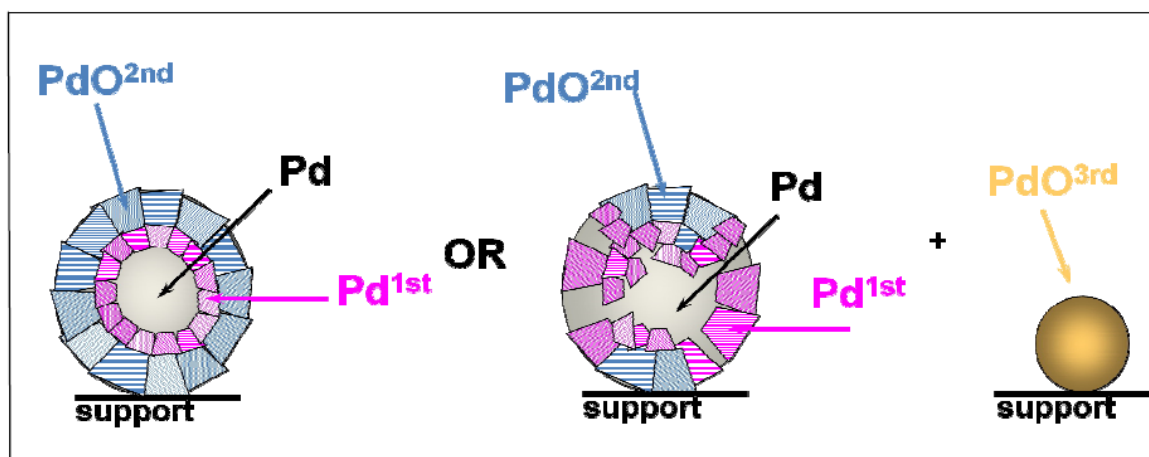


Figura 1.5 – Rappresentazione dei tre tipi di specie di PdO

Le varie specie di palladio ossido sembrano avere proprietà catalitiche differenti. In particolare la prima viene considerata la più attiva [16].

Alcuni studi di letteratura affermano che l'ossidazione del palladio metallico a PdO procede quindi attraverso una rapida formazione di un monolayer di ossigeno sulla particella di Pd seguita da uno step di ossidazione più lento che completa l'ossidazione del palladio [6,23].

Circa la questione su quale forma di specie ossidata PdO_x sia migliore tra Pd metallico, PdO skin, PdO metal core o bulk PdO, alcuni autori sono giunti alla conclusione che lo stato ottimale per l'ossidazione del metano sia la specie PdO bulk completamente ossidata mentre lo stato intermedio di PdO skin su un Pd metal core non ha alta attività [17,18]. Altri autori hanno invece concluso che entrambe le specie di PdO e Pd possono essere presenti in condizioni di reazione [24]; ulteriori studi affermano che forti legami dell'ossigeno sulla superficie catalitica inibiscono l'ossidazione di bulk [25]. Recenti studi effettuati su catalizzatori a base di palladio supportati su CeO₂-ZrO₂ riportano che campioni parzialmente ridotti sono più facilmente riossidabili rispetto a campioni totalmente ridotti [26].

Comunque sembra che ci sia un generale accordo sul fatto che la specie PdO si formi in condizioni di eccesso di ossigeno (oxygen-rich condition) [6,27] e che parametri quali la storia dei pretrattamenti, la dispersione del metallo, e la composizione della miscela di reazione influenzino il comportamento del catalizzatore [6].

1.2.2 Considerazioni cinetiche e meccanismo di reazione

Numerosi studi cinetici sulla reazione di ossidazione completa del metano in condizioni lean su catalizzatori a base di Pd supportati [28-36], riportano una dipendenza della velocità di reazione di ordine +1 rispetto al CH₄, di ordine zero o circa zero (0,1 ± 0,1) rispetto all'ossigeno e di ordine -1 rispetto all'acqua [6,31,37,38]. Mentre la CO₂, se presente a basse pressioni parziali (circa 0-5% v/v), non influenza la velocità di reazione, è stata osservata una forte inibizione da parte dell'H₂O. Operando in condizioni "dry" (assenza di H₂O in alimentazione), l'inibizione da parte dell'acqua dipende unicamente dalla reazione di conversione, dal momento che l'acqua è un prodotto di reazione; è stata calcolata un'energia di attivazione apparente di 86 kJ/mol [6], che rientra nel range riportato anche da studi precedenti [35, 39]. Operando in condizioni "wet" (con H₂O in alimentazione) si verifica un aumento delle energie di attivazione registrate, con valori attorno ai 150 ± 15 kJ/mol [6].

In base a quanto affermato precedentemente sugli ordini di reazione delle singole specie, la velocità di reazione della combustione di metano può essere descritta dalla seguente espressione cinetica:

$$r = k \cdot [CH_4]^{1.0} \cdot [O_2]^0 \cdot [H_2O]^{-1.0}$$

Questi dati cinetici sono consistenti con gli step elementari di reazione proposti di seguito [31]:

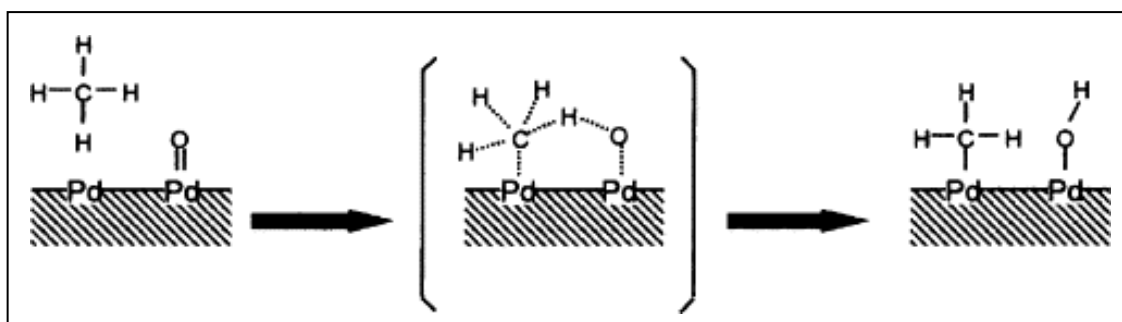


Figura 1.6 – Dissociazione del metano su superficie a ugual numero di siti Pd/PdO

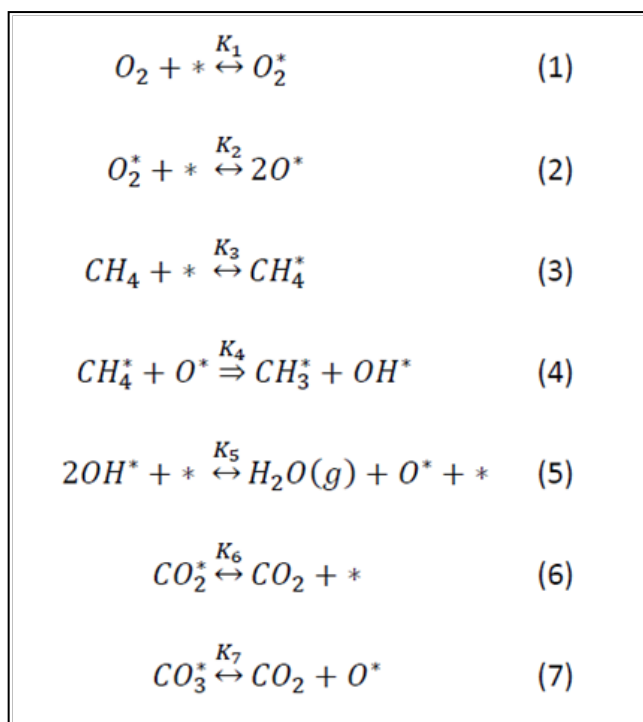


Figura 1.7 – Meccanismo di reazione per l'ossidazione di metano su cristalli di PdO_x

La CO₂ inibisce l'ossidazione del metano solo quando le sue concentrazioni sono alte (> 0,5% molare) e maggiori di quelle dell'acqua. In tal caso quindi la velocità di reazione diventerebbe proporzionale anche alla concentrazione di CO₂ con ordine di reazione pari a -2, come riportato da Ribeiro et al. [35].

Queste informazioni cinetiche sono consistenti con gli step elementari di reazione degli schemi di figura 1.6 e 1.7. In quest'ultima, l'asterisco indica una vacanza di ossigeno sulla superficie del PdO.

Questa sequenza di step elementari rispecchia il meccanismo di ossido/riduzione proposto da Mars-van Krevelen, che prevede un rate determining step che consiste nel chemisorbimento dissociativo del CH₄ su una coppia di siti formata da una vacanza di ossigeno sulla superficie adiacente ad una specie PdO superficiale (figura 1.6).

1.2.3 Effetto della dispersione del palladio

Anche la quantità di palladio depositata sul supporto sembra avere un effetto sull'attività catalitica di combustione del metano. Studi recenti [24] riportano che l'attività di catalizzatori con basso carico di Pd (1% w/w), ad elevata dispersione, è minore di quella posseduta da catalizzatori a più elevato carico (2 e 4% w/w), meno dispersi; la minore attività dei sistemi ad elevata dispersione e basso carico risulta correlata alla minore

riducibilità delle particelle di PdO più piccole rispetto a quelle più grandi, in linea con un meccanismo di reazione di tipo Mars – van Krevelen [35]. Quest'ultimo fenomeno, riscontrato nei sistemi maggiormente dispersi, è probabilmente dovuto alla presenza di specie ultrasperse che si ossidano rapidamente ma formano alluminati di Pd poco riducibili e quindi poco attivi [24].

Anche altri autori riportano come l'ossidazione completa del metano sia una reazione sensibile alle variazioni di geometria [39,40-44], dal momento che sono state osservate forti variazioni di attività catalitica al variare della dispersione. Queste conclusioni sono state tratte dal calcolo delle frequenze di turn-over (*TOFs*), misurando il numero di siti attivi dalla quantità di idrogeno adsorbita dal catalizzatore ridotto. Roth et al. [23] attestano che per particelle di palladio con diametro inferiore a 12 nm l'attività catalitica cresce al crescere delle dimensioni, mentre per particelle più grosse, al di sopra dei 15 nm, essa è costante. Questo perché, mentre le particelle più piccole ($d < 5$ nm) vengono ossidate molto rapidamente, quelle di dimensioni maggiori si ossidano in due stadi, un primo veloce e un secondo lento [23]. Il PdO nelle particelle piccole, oltretutto, risulta più stabile di quello contenuto nelle particelle grandi [23].

1.2.4 Supporti e promotori

La fase attiva del catalizzatore è solitamente dispersa su supporti convenzionali ad alta area superficiale quali per esempio allumina (Al_2O_3), silice (SiO_2) o zirconia (ZrO_2); l'area superficiale è un fattore molto importante, perché determina il livello di dispersione del metallo, che, come detto in precedenza, influenza la capacità di ossidazione del palladio.

Sono stati condotti anche studi su catalizzatori a base di palladio supportati su ossidi misti o di terre rare [6].

In alcuni casi [45-47], invece di supportare direttamente il Pd su diversi ossidi che potrebbero modificare le proprietà catalitiche del metallo per effetto induttivo, o potrebbero partecipare essi stessi alla reazione di ossidazione, sono stati fatti dei tentativi di introdurre su un supporto convenzionale sia il palladio sia un ossido potenzialmente attivo (in qualità di promotore): questo per incrementare la dispersione del metallo e del promotore, nella speranza di migliorare, se presente, l'effetto sinergico dei due componenti. Esempi di questi promotori sono ceria (CeO_2) e ossido di lantanio (La_2O_3).

1.2.4.1 Allumina (Al_2O_3)

L'allumina è in assoluto il supporto più utilizzato nella catalisi ambientale, ed in particolare nella preparazione di catalizzatori a base di palladio [6,7,23,44], soprattutto nelle sue fasi γ e θ , che possiedono alta area superficiale specifica [6]. Essa presenta caratteristiche che ne fanno un candidato ideale per applicazioni catalitiche: buona stabilità termica, buona resistenza alla corrosione in ambienti acidi e alcalini, ottima resistenza meccanica e all'usura e basso costo [48].

1.2.4.2 Zirconia (ZrO_2)

La zirconia, a parte allumina e silice, è il supporto investigato dal maggior numero di studi in tempi recenti [19-21,31,49,50]. Secondo alcuni autori, i catalizzatori supportati su zirconia presentano attività catalitica nella combustione di metano pari o superiore a quella dei catalizzatori supportati su allumina [19,31,49-51]. Altri autori riportano inoltre che l'attività catalitica per atomo superficiale di Pd, in questi catalizzatori, varia molto al variare della dimensione delle particelle di PdO. Per dimensioni inferiori a 13 nm, infatti, l'attività catalitica è bassa: questo sembra essere dovuto alla maggiore influenza esercitata dal supporto sulle particelle di PdO più piccole, che riduce le performance catalitiche [50]. L'attività sembra essere legata anche alla forma cristallina della ZrO_2 : campioni supportati su fase monoclinica mostrano attività catalitica maggiore di quelli supportati su fase tetragonale [6].

Per quanto riguarda la dinamica di decomposizione/riformazione del PdO, su zirconia alcuni autori [14] hanno osservato che il PdO si decompone a una temperatura 100°C più bassa che su catalizzatori supportati su allumina.

Il vantaggio principale dei catalizzatori supportati su zirconia rispetto a quelli supportati su allumina sembra essere la stabilità dell'attività catalitica durante il tempo di marcia del catalizzatore [52,53]: infatti mentre catalizzatori Pd/ Al_2O_3 mostrano una forte disattivazione durante il tempo di marcia, campioni supportati su zirconia appaiono più attivi e stabili anche per 50 ore. Per Nomura et al. [53], questo comportamento potrebbe essere dovuto all'idrofobicità del supporto.

1.2.4.3 Ceria (CeO_2)

Secondo alcuni autori, l'aggiunta di CeO_2 in catalizzatori al Pd supportati su allumina non apporterebbe benefici apprezzabili all'attività catalitica a bassa temperatura in condizioni

di combustione lean [54-57]. Groppi et al. [54] riportano che tale aggiunta potrebbe avere un effetto, se esistente, leggermente negativo sull'attività catalitica a bassa temperatura; ad alta temperatura, invece, il drogaggio con ceria porta ad un netto miglioramento dell'attività catalitica, grazie alla stabilizzazione della fase attiva [54].

Ramirez-lopez et al. [47] hanno investigato l'effetto di differenti carichi di ceria sull'attività catalitica di combustione del metano, concludendo che carichi troppo elevati producono una diminuzione dell'attività del catalizzatore.

Un altro studio, invece, riporta come l'attività catalitica dei campioni drogati con ceria sia più alta rispetto a quella di catalizzatori supportati sulla sola allumina, in virtù della caratteristica della ceria di funzionare da "serbatoio" di ossigeno, facilitandone il trasferimento [45]; questa proprietà è stata investigata anche in altri studi riguardanti TWC [58-60].

Secondo alcuni autori [13], inoltre, l'aggiunta di ceria potrebbe influenzare la dinamica di decomposizione/riformazione del PdO: essa infatti sembra promuovere la riossidazione del palladio, abbassando la temperatura di riformazione di circa 130°C rispetto all'allumina.

Per Arosio et al. [46], infine, la presenza di CeO₂ potrebbe aumentare la perdita di attività catalitica durante il tempo di marcia, dovuta all'avvelenamento del catalizzatore con H₂O.

1.2.4.4 Ossido di lantanio (La₂O₃)

Molti pochi studi sono dedicati all'ossido di lantanio quale promotore dell'attività catalitica; solitamente esso viene utilizzato per ritardare la transizione di fase del supporto [48] e per evitare il sintering termico del catalizzatore [45,60,61].

1.2.6 Avvelenamento da zolfo e rigenerazione

E' stato dimostrato in diversi studi [8,62] che la presenza di composti contenenti zolfo nei gas reagenti produce un effetto negativo sull'attività catalitica di combustione del metano nei catalizzatori a base di palladio;

L'adsorbimento di composti contenenti zolfo sulla fase attiva del catalizzatore inibisce, parzialmente o completamente, l'adsorbimento o la dissociazione del metano, le reazioni superficiali oppure modificare le proprietà elettroniche o strutturali della superficie, diminuendo l'attività del catalizzatore [52]. La causa della disattivazione è ancora oggi oggetto di dibattito; molti autori [8,63-67] attribuiscono la disattivazione al forte adsorbimento di SO_2 e SO_3 (generato da ossidazione catalitica di SO_2 , H_2S o composti organici contenenti zolfo) sulla superficie della fase attiva [67,68]. Anche altri studi [63], osservando il fatto che l'avvelenamento non produce variazioni dell'energia di attivazione apparente della reazione nei sistemi avvelenati, ipotizzano che la disattivazione sia associata alla diminuzione del numero dei siti attivi per contaminazione da zolfo, senza cambiamenti nella loro natura; per contro, Lampert et al. [8] hanno registrato un incremento dell'energia di attivazione per i catalizzatori avvelenati con zolfo, giungendo alla conclusione che i siti attivi si trasformino in PdO-SO_x , che possiedono minore attività. Quest'ipotesi è avallata anche da altri autori, secondo cui la completa perdita di attività è dovuta al fatto che, in atmosfera ossidante, i composti contenenti zolfo vengono rapidamente convertiti in SO_x , che formano solfati di palladio stabili, poco o per nulla attivi nella combustione catalitica di metano.

L'influenza della natura del supporto sull'avvelenamento da zolfo, per catalizzatori a base di palladio, è ampiamente documentata in letteratura: Hoyos et al. [63], riportano che catalizzatori supportati su silice si disattivano molto più velocemente di quelli supportati su allumina. Questa caratteristica è stata attribuita al fatto che la silice è un supporto non solfatante (come anche la zirconia), per cui lo zolfo adsorbito sul catalizzatore forma solo solfati di palladio, mentre l'allumina tende ad intrappolare lo zolfo, formando anche solfati di allumina stabili. Per questa ragione, la velocità di disattivazione per avvelenamento da zolfo dei catalizzatori supportati su materiali non solfatanti è maggiore che in quelli supportati su materiali solfatanti.

Le prestazioni catalitiche di catalizzatori al Pd supportati su allumina o silice sono state studiate anche in presenza di gas esausti provenienti da motori alimentati a gas naturale

o di miscele di reazione modello corrispondenti alla composizione dei gas di scarico degli NGV (alti rapporti redox, concentrazioni di idrocarburi minori di 0,3% v/v, vapore 10% v/v) [8]. Anche usando gas esausti reali, l'attività dei catalizzatori a base di palladio diminuisce rapidamente. E' stato stabilito che questo fenomeno è dovuto principalmente allo zolfo contenuto nei gas esausti, anche in concentrazioni molto basse (1 ppm o minori). Lo zolfo presente nei gas di scarico deriva dal gas naturale stesso, ed è contenuto per esempio nei composti odorizzanti usati per individuare eventuali fughe di gas o negli oli lubrificanti. E' stato analizzato il meccanismo di disattivazione del catalizzatore e il ruolo del supporto nel processo di avvelenamento (figura 1.8): la disattivazione riscontrata per un catalizzatore al Pd supportato su materiale non solfatante (ZrO_2 o SiO_2) è consistente con l'adsorbimento selettivo 1:1 degli SO_x sul PdO. La disattivazione in questo caso è molto rapida. Per contro, il palladio su supporti solfatanti come $\gamma-Al_2O_3$ si disattiva più lentamente, a causa dell'adsorbimento di SO_x sul supporto.

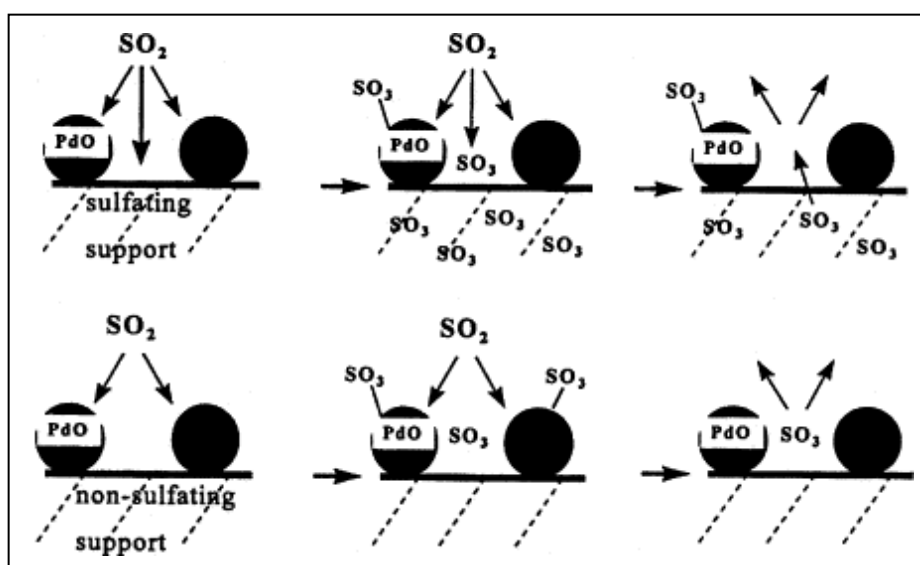


Figura 1.8 – Meccanismi di avvelenamento e rigenerazione da zolfo per catalizzatori a base di palladio su supporti solfatanti e non solfatanti

Per i catalizzatori supportati su allumina, altri studi [69] hanno proposto un meccanismo alternativo per l'avvelenamento da zolfo, avendo osservato una diminuzione dell'area BET in seguito alla formazione di solfati di allumina: è stato quindi proposto che la diminuzione di attività sia dovuta non alla formazione di solfati di palladio, ma all'occlusione dei siti attivi.

Per quanto riguarda la rigenerazione, Arosio et al. [46,70] hanno investigato l'andamento dell'attività di catalizzatori supportati su allumina e avvelenati con zolfo, sottoposti a trattamenti di rigenerazione in condizioni di combustione lean (0,5% v/v CH₄, 4% v/v O₂, 1% v/v H₂O, He a bilancio) e mediante ossidazione magra alternata a pulsii di riduzione (0,5% v/v CH₄, 1% v/v H₂O, He a bilancio). In condizioni di combustione lean sono state osservate due fasi di rilascio di SO₂, associate alla decomposizione di due diverse specie di solfati, quelli adsorbiti sul palladio, e quelli adsorbiti sul supporto, più stabili. La decomposizione dei primi, che avviene a temperatura più bassa, non è associata ad alcuna rigenerazione del catalizzatore, mentre dopo quella dei solfati di allumina, che avviene a temperature molto alte (750-800°C), si osserva un recupero di attività da parte del sistema. Il fatto che decomponendo a bassa temperatura i solfati di palladio non si sia avuta rigenerazione del catalizzatore, e che questa sia raggiunta solo dopo la decomposizione dei solfati sul supporto, suggerisce l'insorgere di un fenomeno di spill-over: dopo la decomposizione dei solfati di palladio, parte dell'SO₃ potrebbe riversarsi dal supporto alla superficie del palladio, impedendo il recupero di attività del catalizzatore [8,70].

Effettuando pulsii di riduzione in metano e ripristinando successivamente le condizioni di combustione lean, Arosio et al. [70] hanno osservato a basse temperature una parziale riduzione del PdO, testimoniata da un rilascio di CO₂ di modesta entità, assistendo in seguito alla decomposizione dei solfati di palladio: la piccola quantità rilasciata ha portato a pensare che non siano presenti solfati di bulk, ma solo superficiali. A temperature più alte, il PdO viene ridotto totalmente, e vengono decomposti anche i solfati di allumina più stabili. In questa modalità di rigenerazione il metano attivato sulla superficie del palladio metallico sembra svolgere un ruolo chiave nella riduzione dei solfati adsorbiti sul supporto [70]. Il meccanismo appena descritto è riportato in figura 1.9.

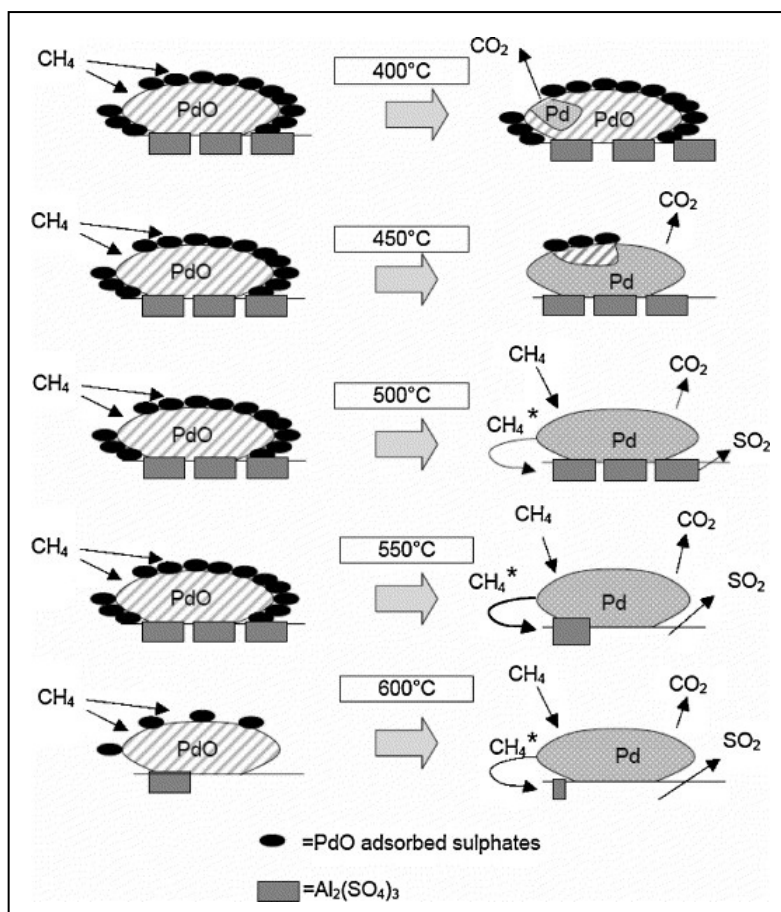


Figura 1.9 – Meccanismo di rigenerazione con pulsdi riduzione in CH₄ alternati a combustione lean

Confrontando i risultati ottenuti da Arosio et al. con la letteratura precedente [63], è possibile affermare che la rigenerazione in condizioni riducenti con metano è più efficace del trattamento analogo effettuato con idrogeno perchè, in quest'ultimo caso, tendono a formarsi sul catalizzatore solfuri superficiali stabili.

Capitolo 2

Impianti e procedure operative

In questo capitolo sono descritti:

- L'impianto su cui sono state effettuate le prove di combustione catalitica e di rigenerazione dei catalizzatori disattivati da SO_2 ;
- L'impianto usato per le prove di avvelenamento da zolfo;
- Le tipologie di prove sperimentali effettuate.

2.1 Impianto per prove di combustione catalitica e rigenerazione

Le prove di combustione catalitica e di rigenerazione dei catalizzatori disattivati con SO_2 illustrate in questo lavoro di tesi sono state condotte sull'impianto di laboratorio mostrato in figura 2.1 e il cui schema è riportato in figura 2.2.



Figura 2.1 – Fotografia dell'impianto

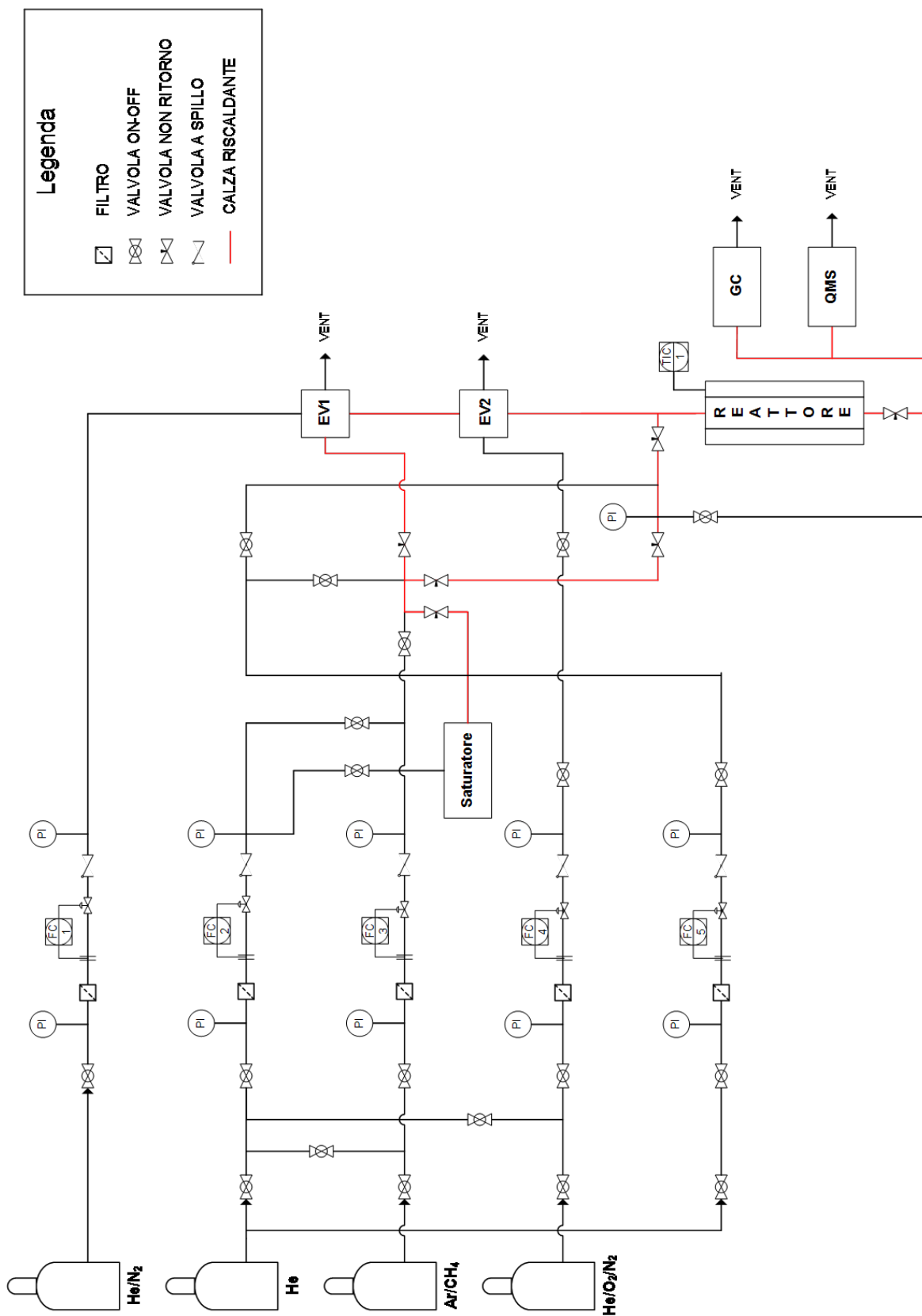


Figura 2.2 – Schema dell'impianto

L'impianto è suddivisibile in tre sezioni principali:

1. Sezione di alimentazione;
2. Sezione di reazione;
3. Sezione di analisi.

Le linee dell'impianto sono mantenute in temperatura mediante l'uso di controllori/regolatori di tipo PID, collegati alle calze riscaldanti; il setpoint è impostato a 120°C per evitare condense d'acqua lungo le linee. La misura della temperatura è effettuata mediante termocoppie di tipo "J". Le sezioni dell'impianto mantenute in temperatura (in rosso in figura 2.2) sono:

- Zone di ingresso e uscita del reattore;
- Zone di ingresso e uscita delle valvole a pulso;
- Lo spettrometro di massa;
- Zone di ingresso, uscita ed il forno del gas cromatografo.

2.1.1 Sezione di alimentazione

La sezione di alimentazione è composta da linee di acciaio inox del diametro interno di 1/8 di pollice, che permettono di alimentare all'impianto i reagenti (elio, metano, ossigeno) stoccati in bombole ubicate all'esterno del laboratorio. Le miscele contenute in tali bombole presentano la seguente composizione:

Bombola	Composizione
He	He puro
CH₄/Ar/He	CH ₄ = 1,72% Ar = 1999 ppm
O₂/N₂/He	O ₂ = 20,23% N ₂ = 10,08%
N₂/He	N ₂ = 5,71%

Tabella 2.1 – Composizione delle bombole

Tutte le bombole sono dotate di riduttori di pressione, che permettono la decompressione del gas dalla pressione di stoccaggio (120-200 bar) alla pressione di esercizio (3 bar). Il collegamento tra le bombole e l'impianto è effettuato mediante linee di acciaio inox, ciascuna dotata di:

- Valvole di intercettazione di tipo on/off;

- Manometri a molla Bourdon (fondo scala 6 bar e 1,6 bar);
- Filtri a maglie metalliche per proteggere la strumentazione da impurità eventualmente presenti nel flusso gassoso;
- Misuratori/regolatori di portata (*Brooks*, cfr. paragrafo 2.1.1.1);
- Valvole di non ritorno;
- Valvole di by-pass;
- Trappola per ossigeno e acqua (*Oxiclear*), con filtro in sodio idrossido silicato, posta a monte della valvola di intercettazione dell'elio.

Sull'impianto, inoltre, sono presenti due elettrovalvole valvole a pulso (EV1 ed EV2 in figura 2.2), che consentono di cambiare la composizione della miscela da inviare al reattore durante la prova; nel caso specifico solo una delle due valvole è stata usata per condurre le prove. Il funzionamento delle valvole è schematizzato in figura 2.3.

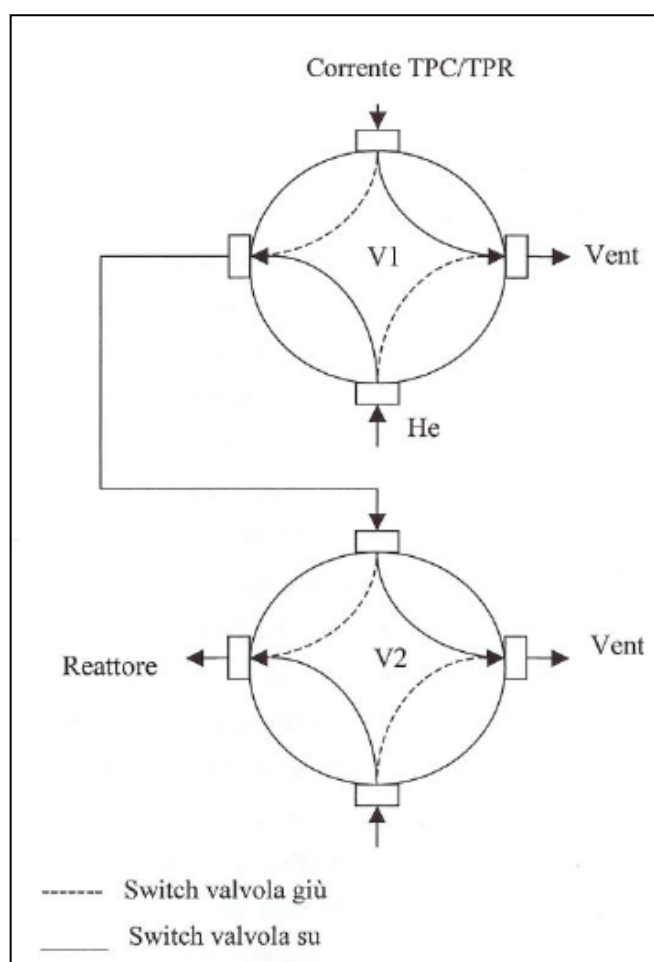


Figura 2.3 – Schema di funzionamento delle elettrovalvole a pulso

Il sistema consente di inviare alternativamente al reattore due flussi: la miscela di reazione o un flusso di gas inerte, costituito da una miscela N₂/He (vedi tabella 2.1).

Quando la valvola V₁ è abbassata, la miscela di reazione viene inviata al reattore, mentre l'inerte va al vent; viceversa, alzare l'interruttore permette di inviare al reattore la corrente di inerte e di mandare al vent la miscela di reazione.

2.1.1.1 Regolatori di portata massiva

I regolatori di flusso sono del tipo 5850E e 5850TR della ditta Brooks, e appartengono alla categoria dei misuratori termici di flusso massivo. Possiedono un flusso massimo nominale di:

- He di purga: 200 Ncm³/min;
- He di alimentazione: 100 Ncm³/min;
- CH₄: 200 Ncm³/min;
- O₂: 100 Ncm³/min;
- He a bilancio: 500 Ncm³/min.

I regolatori sono collegati a due centraline a quattro canali del tipo 0154, sempre della ditta Brooks.



Figura 2.4 – Esempio di controllore/regolatore Brooks



Figura 2.5 – Centraline di controllo Brooks

Per ogni controllore di flusso è stato necessario ricavare una retta di calibrazione associata al gas in uso (elio di purga, elio di alimentazione, metano, ossigeno ed elio), misurando, con l'ausilio di un flussimetro a bolle allacciato al vent a valle dell'impianto, le portate corrispondenti a valori di apertura delle valvole variabili tra 0 e 100%: effettuando una regressione lineare sulle coppie di punti misurati (apertura ; portata), è stata ottenuta una retta di taratura che consente di ricavare l'apertura del Brooks corrispondente alla portata desiderata.

Un esempio di retta di calibrazione è riportato in figura 2.6:

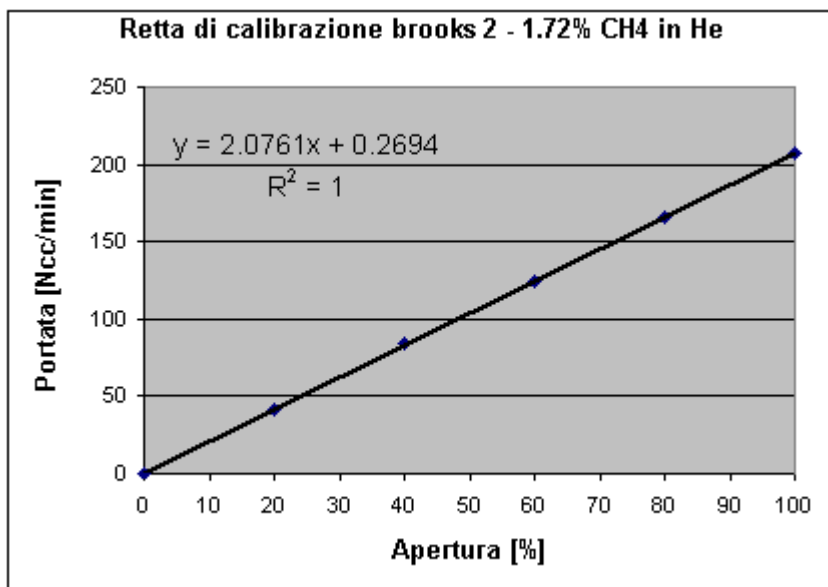


Figura 2.6 – Retta di calibrazione per il Brooks del metano

2.1.1.2 Saturatore

La linea 1 (vedi schema di impianto, figura 2.2) , che apporta il flusso di elio al reattore, è dotata di un saturatore (fig. 2.7) che permette di alimentare acqua all'impianto. Aprendo una valvola situata su tale linea, l'elio passa nel saturatore (riempito con acqua distillata al 99%) e gorgoglia, uscendo poi saturo.



Figura 2.7 - Saturatore

Di seguito viene illustrato il calcolo effettuato per ricavare la portata di acqua alimentata attraverso il saturatore, per tutte le prove condotte in presenza di acqua. Nel calcolo è stata introdotta l'approssimazione del raggiungimento della saturazione.

In base all'equilibrio liquido-vapore per l'acqua, si calcola la sua frazione molare in fase gas a T e P fissate:

$$y_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}^0(T)}{P}$$

y_{H_2O} = frazione molare di acqua in condizioni di saturazione;

$P_{H_2O}^0(T)$ = tensione di vapore dell'acqua alla temperatura di esercizio del saturatore;

P = pressione di esercizio del saturatore.

La tensione di vapore dell'acqua alla temperatura di esercizio T è stata calcolata con la seguente espressione:

$$P_{H_2O}^0(T) = P_c \cdot \exp [(1 - X)^{-1} \cdot (a \cdot X + b \cdot X^{1,5} + c \cdot X^3 + d \cdot X^6)]$$

Dove:

$$X = 1 - (T/T_c)$$

In cui T è la temperatura (in K) e P è la pressione (in bar).

I valori dei parametri per l'acqua sono:

T_c = temperatura critica = 647,3 K;

P_c = pressione critica = 221,6 bar;

a = -7,74651 b = 1,45838 c = -2,7758 d = -1,23303.

La portata molare di H₂O alimentata al reattore risulta quindi pari a:

$$F_{H_2O} = F_{tot} \cdot y_{H_2O} = \frac{F_{He}^{sat}}{1 - y_{H_2O}} \cdot y_{H_2O} = F_{He}^{sat} \cdot \frac{y_{H_2O}}{1 - y_{H_2O}}$$

Con:

F_{H_2O} = flusso d'acqua uscente dal saturatore;

F_{tot} = flusso totale uscente dal saturatore;

F_{He}^{sat} = flusso di elio entrante al saturatore.

E' possibile regolare la portata d'acqua alimentata al reattore solo intervenendo sulla quantità di elio che viene fatto passare nel saturatore, dal momento che non è possibile

regolare la temperatura del saturatore, non essendo lo stesso contenuto in un termostato o in un bagno di sostanza; la temperatura di esercizio è pertanto quella imposta dall'ambiente circostante.

2.1.2 Sezione di reazione

La sezione di reazione è composta da due elementi:

- Forno elettrico;
- Reattore a letto impaccato di polveri.

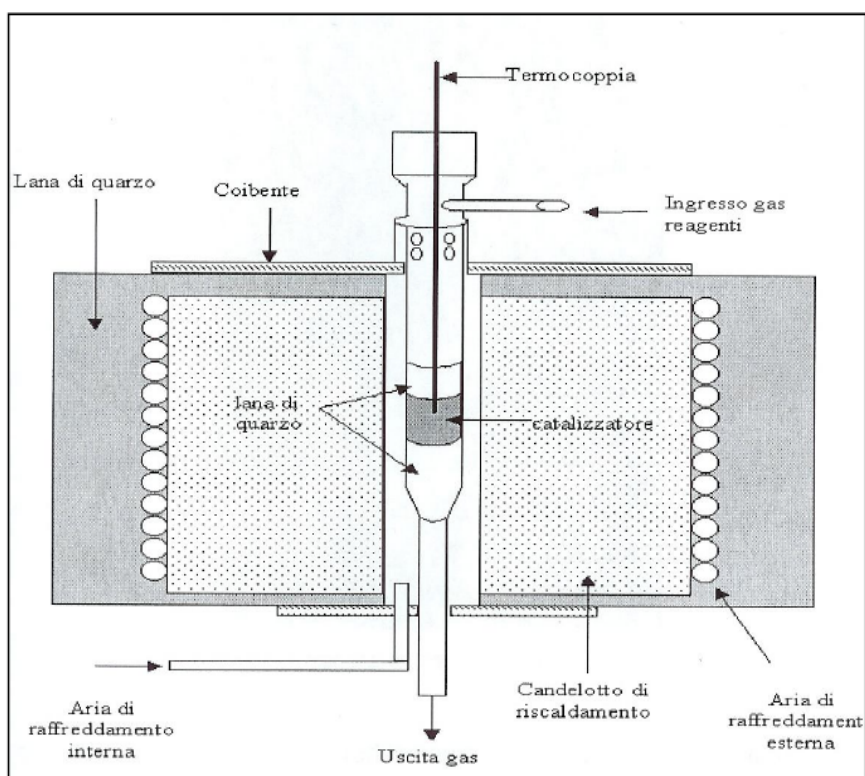


Figura 2.8 – Schema del forno contenente il reattore

2.1.2.1 Forno

Il forno elettrico, costruito in acciaio inox, presenta una struttura tubolare di 18 cm di altezza e 14 di diametro, ed è provvisto di due fori di 2 cm di diametro alle estremità per l'inserimento del reattore.

Il riscaldamento del forno avviene per mezzo di una resistenza avvolta a spirale intorno all'alloggiamento del reattore, che fornisce calore per effetto Joule; questa resistenza è ricoperta da uno strato di coibente che consente di non danneggiare la struttura del forno in fase di riscaldamento.

Il controllore della centralina del forno svolge un'azione di tipo PID (Proporzionale-Integrale-Derivativa), tipicamente usata per il controllo della temperatura nell'industria di processo, che garantisce un'alta precisione nel raggiungimento del setpoint (offset = 0), consente di applicare una correzione proporzionale alla velocità di cambiamento dell'errore (tenendo conto anche del segno di quest'ultimo) e di velocizzare la risposta del sistema. I parametri ottimali del controllore sono stati individuati tramite il metodo sperimentale di Ziegler-Nichols e mediante un successivo fine-tuning manuale.

Il raffreddamento del forno è effettuato tramite aria compressa approvvigionata al laboratorio grazie ad un compressore posto all'esterno, ed è attivabile mediante due valvole (vedi figura 2.9).

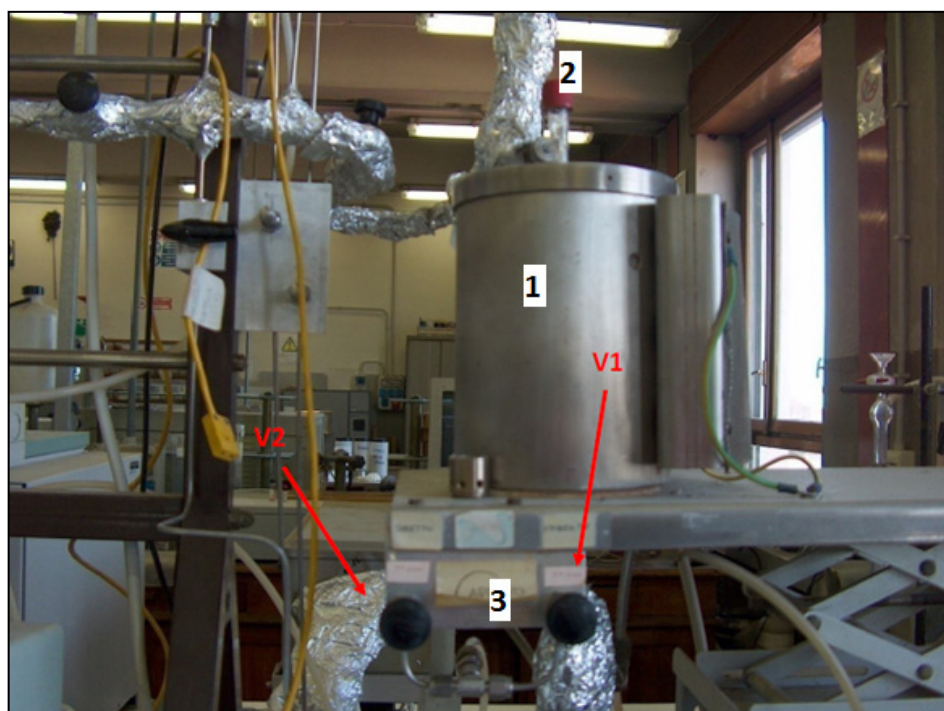


Figura 2.9 – Forno (1) contenente il reattore (2) e sistema di raffreddamento (3)

La valvola V_1 aziona il raffreddamento dello strato di coibente e può essere attivata a temperature al di sotto dei 500°C per ottenere un raffreddamento forzato del sistema, scongiurando il pericolo di un raffreddamento troppo rapido, che porterebbe alla rottura del reattore per shock termico. La valvola V_2 , preposta al raffreddamento diretto del reattore, può essere attivata solo al di sotto dei 200°C , al fine di evitare un raffreddamento troppo brusco e la conseguente formazione di cricche nel quarzo di cui è composto il reattore.

2.1.2.2 Reattore

Il reattore usato per le prove sperimentali (figura 2.10 e 2.11) è del tipo a letto impaccato di polveri. E' formato da un tubo cilindrico in quarzo, con diametro interno di 7 mm e spessore di parete di 2 mm; il corpo centrale, in cui è alloggiato il letto catalitico, presenta una lunghezza di 140 mm e si restringe nel tratto di uscita, lungo 100 mm e con diametro interno di 1 mm. I gas di reazione entrano da un braccio laterale, perpendicolare al corpo, di lunghezza 20 mm e diametro interno 1/8 di pollice (pari a quello dei tubi di alimentazione dell'impianto); il braccio di ingresso, a reattore montato, rimane sempre esterno al forno.

Il collegamento tra il braccio di entrata e la linea di alimentazione è realizzato tramite un raccordo di acciaio inox dotato di ferula e contro ferula in teflon, che hanno il compito di assicurare la tenuta, ed evitare perdite.

In testa il reattore è chiuso da un tappo filettato in plastica che mantiene in posizione un setto in gomma attraverso cui è introdotta nel reattore la termocoppia per la lettura della temperatura; in questo modo, i gas reagenti sono costretti a percorrere il reattore in senso discendente.

La lettura della temperatura all'interno del reattore è effettuata mediante una termocoppia di tipo "K" (*chromel-alumel*), del diametro di 0,5 mm, inserita al centro del letto catalitico: essa invia un segnale in tensione alla centralina del forno, modello *Eurotherm 812*.

E' presente inoltre un setto poroso, che presenta la duplice funzione di bloccare l'eventuale passaggio di polveri catalitiche o di lana di quarzo nelle linee dell'impianto e di fornire un supporto per il riempimento con il catalizzatore.

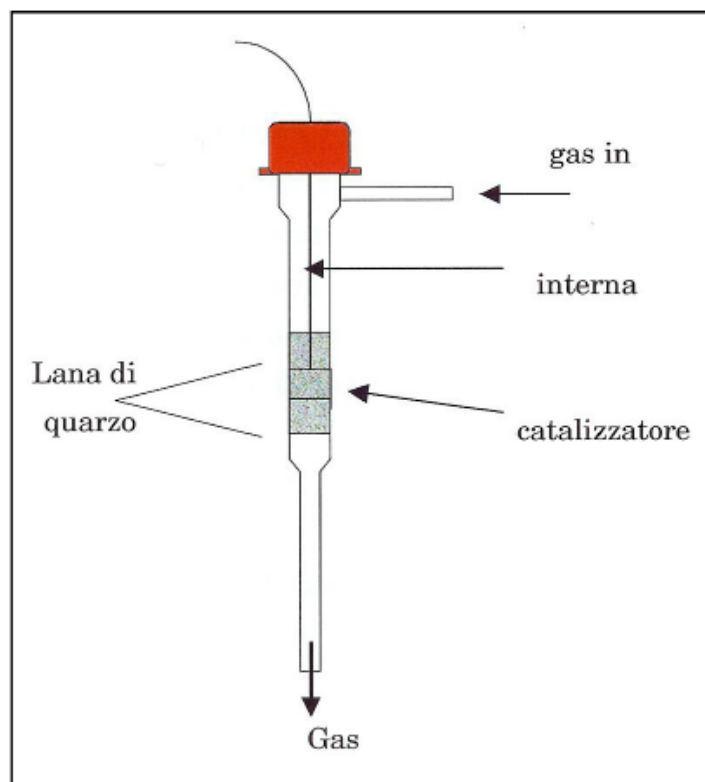


Figura 2.10 – Schema del reattore

Il reattore contiene 60 mg di polvere catalitica, di granulometria compresa tra 140 mesh (104 μm) e 200 mesh (76 μm), diluita con polvere di quarzo, in rapporto variabile a seconda del carico di palladio del catalizzatore (1:1 se il carico è 2%, 1:3 se il carico è superiore). La diluizione con quarzo ha lo scopo di moderare gli *hot spots*. Il letto catalitico è tenuto in posizione da due strati di lana di quarzo, uno a monte e uno a valle. Tra il braccio di entrata e il primo strato di lana di quarzo è posta dell'allumina in grani con lo scopo di minimizzare i volumi morti.

L'inadeguata preparazione del reattore può portare a problemi di perdite di carico, che oltretutto aumentano all'aumentare della temperatura.

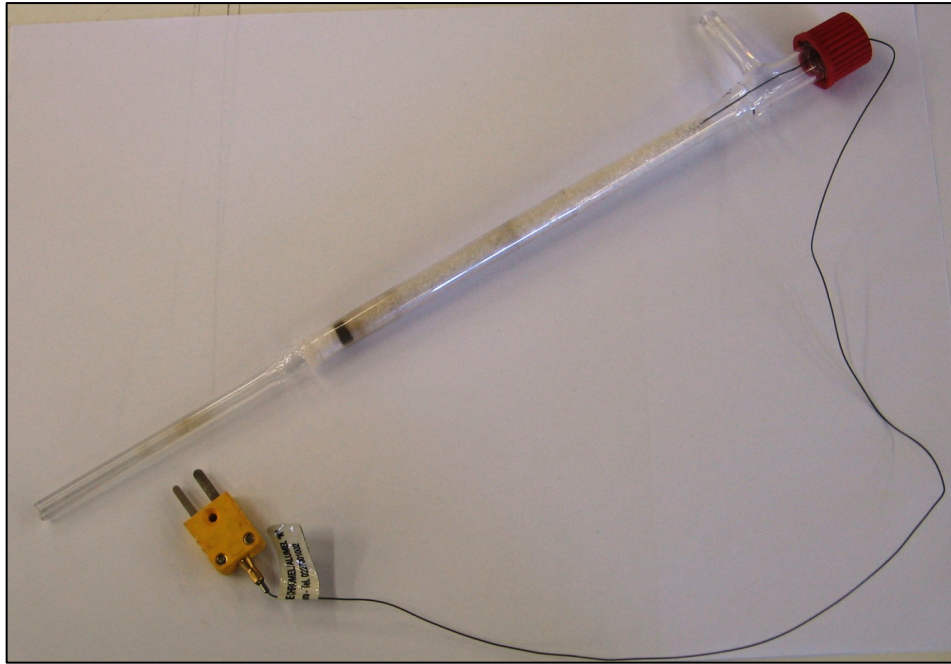


Figura 2.11 – Reattore con catalizzatore e termocoppia

2.1.3 Sezione di analisi

La sezione di analisi è composta da uno spettrometro di massa che consente di monitorare la composizione del gas in continuo durante la prova e da un gascromatografo che permette di analizzare i gas in uscita dal reattore in un dato istante durante il tempo di prova.

2.1.3.1 Spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa usato per le prove sperimentali è un modello *Balzer QMS 200* ed è collegato alla sezione di reazione mediante una valvola a spillo.

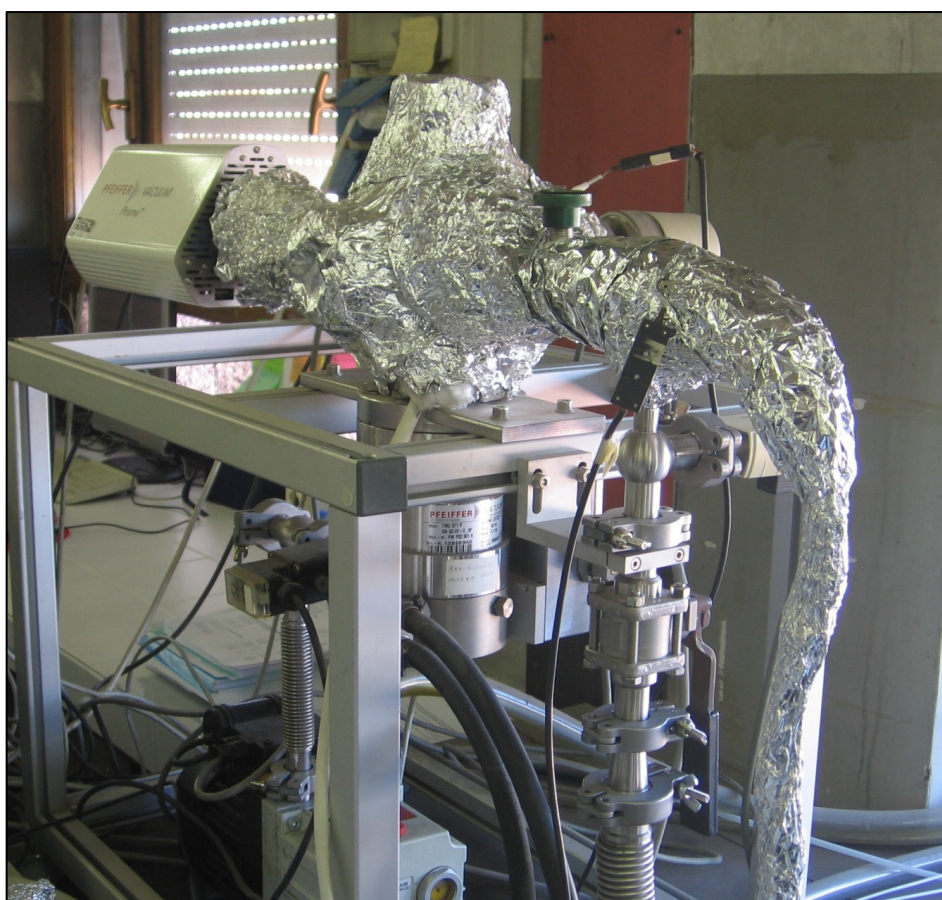


Figura 2.12 – Spettrometro di massa

Questa apparecchiatura misura la quantità dei gas uscenti dal reattore in maniera continua, con un intervallo tra ogni acquisizione dati compreso tra 4 e 9 secondi.

Lo spettrometro di massa è costituito da quattro parti fondamentali: la sorgente ionica (o camera di ionizzazione), l'analizzatore, il rivelatore e il sistema di vuoto.

Prima di entrare nello spettrometro, i gas passano in un condotto munito di una valvola a spillo. A monte della valvola, una pompa differenziale crea vuoto ($2,3 - 3 \cdot 10^{-1}$ mmHg)

ed il flusso in ingresso è mantenuto costante. Due orifizi calibrati del diametro di 30 e 50 μm fanno in modo che dei 10 Ncm^3/min inviati allo spettrometro, ne giunga effettivamente alla camera di ionizzazione una quantità minore.

La camera di ionizzazione, così come le restanti parti dello spettrometro, lavora sotto vuoto spinto (dell'ordine di 10^{-8} mmHg) che la sola pompa differenziale non è in grado di generare: per questo motivo sono presenti anche una pompa rotativa ad anello liquido (di *prevuoto*), associata alla camera di ionizzazione, e una pompa turbomolecolare a funzionamento continuo (che opera fino a 10^{-10} mmHg), associata all'analizzatore.

I gas entrano nella camera di ionizzazione per differenza di pressione; all'interno, due filamenti di iridio ittriato riscaldati ad una temperatura di 1600-2000 °C generano elettroni per effetto termoemissivo, ciascuno dei quali ha un'energia di 70 eV (c.a 1600 kcal/mol). Circa 10 eV sono sufficienti a ionizzare le specie neutre, ed i restanti servono a frammentare ulteriormente le specie già ionizzate. I gas entranti vengono pertanto ionizzati da questo sistema.

Il fascio di ioni così creato attraversa una serie di piastre forate caricate in maniera alternata a formare un campo elettrico. All'inizio è presente un elettrodo carico positivamente, contro cui gli anioni collidono, che accelera i cationi verso un secondo elettrodo, carico negativamente. A valle di quest'ultimo è posizionato un altro elettrodo positivo in maniera tale da fornire agli ioni la necessaria accelerazione. Tra la piastra positiva e quella negativa è collocata una piastra neutra che indirizza il fascio.

L'analizzatore magnetico quadrupolare è costituito da quattro barre di acciaio di sezione cilindrica, collegate a coppie ad un generatore di potenziale elettrostatico e ad un generatore di radiofrequenza. Gli ioni, che escono dalla sorgente spinti da un debole potenziale di accelerazione (circa 5-15 Volt), entrano nell'analizzatore lungo il suo asse longitudinale e, sotto l'azione combinata dei due campi, assumono traiettorie complicate. L'analizzatore svolge il compito di separare gli ioni in base alla loro massa. Ad ogni ione è associato infatti un rapporto massa/carica (m/Z): per un certo valore del rapporto potenziale elettrostatico/radiofrequenza, solo gli ioni con un certo m/Z arrivano al rivelatore. Variando potenziale elettrostatico e radiofrequenza (a rapporto costante) si rivelano m/Z diversi.

La rivelazione degli ioni avviene grazie all'emissione, da parte dei rivelatori (*Faraday* e *Channeltron*) colpiti dagli ioni, di un segnale in corrente elettrica di intensità

proporzionale alla carica media del composto ionizzato e alla sua quantità: all'aumentare della concentrazione, un maggior numero di cariche raggiungono il rivelatore e la corrente ha intensità maggiore.

Per poter rilevare i segnali emessi dallo spettrometro occorre amplificarli utilizzando un moltiplicatore elettronico e degli elettrometri (amplificatori ad alta impedenza).

Il segnale è acquisito, visualizzato e memorizzato su computer con l'ausilio dei programmi *Measure* e *Dispsav*. Per attivare il monitoraggio di una specie o di un suo frammento, è necessario impostare un parametro corrispondente all'incirca al suo peso molecolare; il valore esatto è ottenuto tramite una calibrazione che consente di individuare l'intervallo di massima sensibilità del segnale.

Il segnale rilevato dallo spettrometro di massa è espresso in mA: per determinare la concentrazione è necessario determinare il fattore di risposta β che correla le due grandezze. Il fattore di risposta β è specifico per ciascuna specie.

Di seguito è mostrata la procedura con cui vengono determinati i β delle diverse specie:

1. Si invia al reattore solo inerte per registrare il valore di fondo;
2. Il valore di riferimento del fondo scala, assunto come zero, è assegnato al valore del segnale della specie ottenuto inviando al reattore solo l'inerte con una portata pari alla portata totale della miscela di reazione;
3. Si invia successivamente un flusso di alimentazione nota, a temperatura ambiente;
4. Al valore del segnale ottenuto inviando al sistema l'alimentazione a temperatura ambiente si assegna il valore della concentrazione della specie considerata nella miscela di reazione;
5. Si calcola il valore del fattore di risposta β come descritto in seguito;
6. Si conduce la prova;
7. Al termine del raffreddamento, con il sistema nuovamente a temperatura ambiente, si registra il segnale corrispondente all'alimentazione alla fine della prova, che non sempre coincide con quello ottenuto a inizio prova a causa delle derive;
8. Viene alimentato solo inerte per registrare il valore di fondo anche al termine della prova, sempre a causa delle derive dello spettrometro.

La portata di inerte da inviare al reattore per valutare i segnali di fondo deve essere pari a quella totale di alimentazione, pari a 150 Ncm³/min. La portata totale deve sempre

corrispondere a questo valore: anche nelle operazioni di purga, condotte con l'ausilio della bombola di elio/azoto, il Brooks controllore della portata di inerte deve essere impostato in maniera tale da garantire il passaggio di 150 Ncm³/min.

I segnali provenienti dallo spettrometro sono inviati al computer e diagrammati in funzione del tempo espresso in cicli. La figura 2.13 mostra un esempio di diagramma.

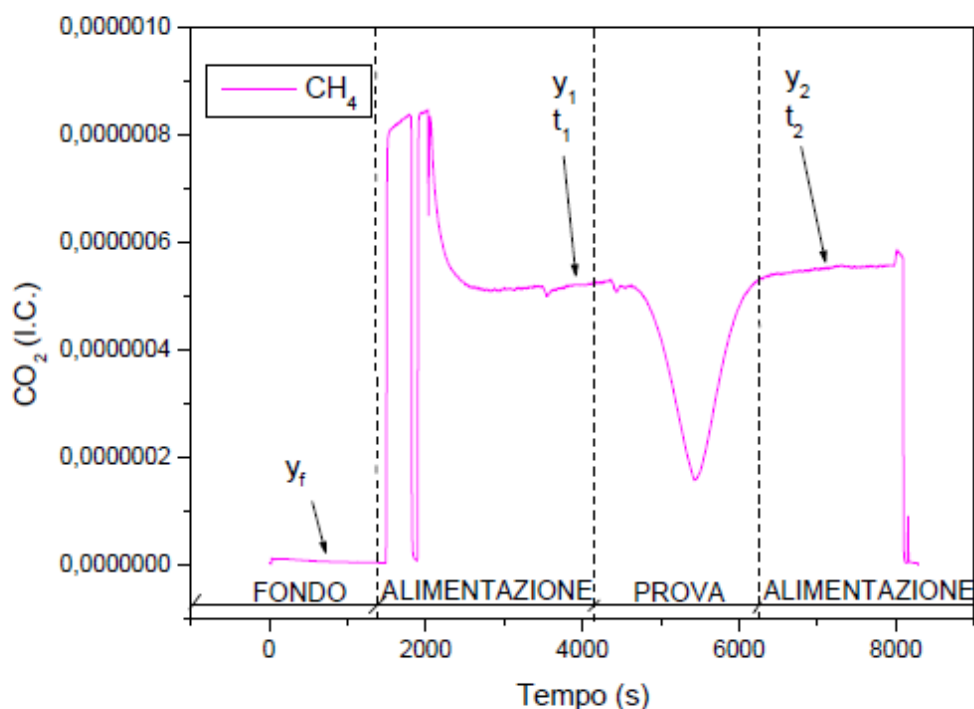


Figura 2.13 – Esempio di segnale dello spettrometro di massa

La modalità di calcolo del fattore di risposta β è di seguito esposta, con riferimento al segnale del CH₄ durante una tipica prova sperimentale, come illustrato in figura 2.13.

Si assegna alla variabile y_f di corrente ionica il valore di fondo scala a inizio prova; il valore di corrente ionica dell'alimentazione a temperatura ambiente a inizio prova viene indicato con la variabile y_1 ; y_2 è il valore di corrente ionica dell'alimentazione a temperatura ambiente a fine prova. Con y_i si indica il valore del segnale di corrente al generico istante t_i .

Il fattore di risposta β , che permette la conversione algebrica da corrente ionica a concentrazione, è calcolato come:

$$\beta_i = \frac{\Delta \text{segnale di corrente ionica}}{\text{ppm}_i} = \frac{y_i - y_f}{\text{ppm}_i}$$

Con i = generica specie contenuta nella miscela reagente, in questo specifico caso CH_4 .

Poiché i valori y_1 e y_2 , come detto in precedenza, non sempre coincidono per via delle derive, è necessario esprimere β in funzione del tempo, assumendo che il fondo scala non subisca derive anch'esso. La relazione è:

$$\beta(t) = \beta_1 + \frac{\beta_2 - \beta_1}{t_2 - t_1} \cdot (t - t_1)$$

Con i fattori di risposta dipendenti dal tempo è possibile esprimere la concentrazione delle specie in ogni istante di tempo utilizzando la formula:

$$ppm_i = \frac{y_i(t) - y_f}{\beta_i(t)}$$

Note le concentrazioni, ad ogni istante è possibile ricavare la conversione delle specie:

$$\chi = \frac{ppm_0 - ppm_i}{ppm_0}$$

In cui ppm_0 sono le moli iniziali alimentate.

Per i prodotti non presenti in alimentazione (ad esempio CO_2), il fattore di risposta è calcolato sulla base delle analisi al gascromatografo, che consentono di stabilire la corrispondenza tra la concentrazione di CO_2 letta al GC con il valore del segnale in corrente ionica fornito dallo spettrometro nell'istante di tempo in cui è stata effettuata l'analisi cromatografica.

2.1.3.2 Gascromatografo

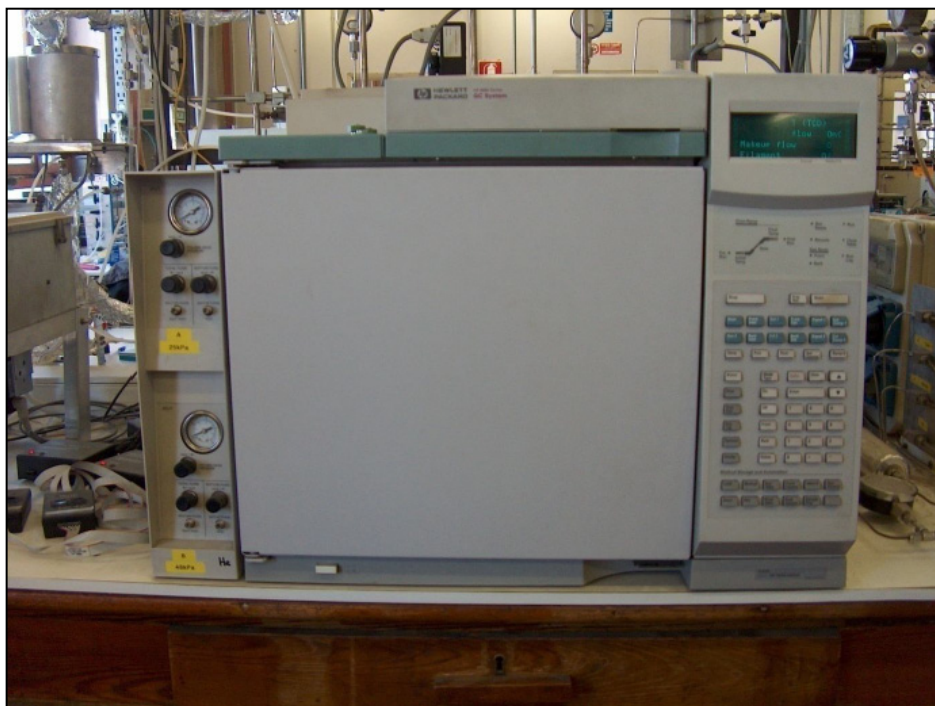


Figura 2.14 – Gascromatografo

Il gas cromatografo (da qui in poi GC) usato per le analisi è un modello *HP 6890* posto in parallelo rispetto allo spettrometro di massa. A differenza di quest'ultimo, il GC non lavora in continuo, ma fornisce analisi puntuali della composizione della miscela in uscita dal reattore. I dati ottenuti, registrati e mostrati a video mediante il programma *Instrument Online*, servono ad effettuare una verifica puntuale dei dati raccolti con lo spettrometro di massa e per calcolare i fattori di risposta delle specie che non sono alimentate al reattore.

Il gas campionato è prelevato dal gas di trasporto. Il campione passa attraverso due linee riscaldate a 130°C e viene successivamente introdotto nel gascromatografo, dotato di due colonne: la colonna A (setacci molecolari 5Å) funziona ad una pressione di 25 psi e la colonna B che richiede una pressione in testa di 48 psi. Entrambe usano elio come gas di trasporto. Le caratteristiche delle colonne e i tempi di ritenzione caratteristici dei composti eluiti sono riportati in tabella.

Per rilevare le specie, il gascromatografo è provvisto di due rilevatori a conducibilità termica (TCD), mantenuti a 250°C.

Caratteristiche	Colonna A	Colonna B
Spessore di rivestimento	50 μ	20 μ
Lunghezza	30 m	25 m
Diametro interno	0,53 mm	0,53 mm
Temperatura massima	350°C	250°C
Flusso in colonna	2,8 cc/min	2,8 cc/min
Pressione in testa	25 psi	48 psi

Tabella 2.2 – Caratteristiche fisiche delle colonne del GC

Colonna A		Colonna B	
He	1,7 min	N₂+CO+Ar+O₂	2 min
O₂	2,2 min	CH₄	2,3 min
N₂	3,5 min	CO₂	2,9 min
CH₄	5 min	H₂O	6,7 min
CO	6,7 min		

Tabella 2.3 – Specie separate dalle colonne e relativi tempi di ritenzione

L'output del GC consiste in un cromatogramma, cioè un grafico che mostra i picchi corrispondenti alle diverse specie presenti nella miscela (vedi figura 2.14). I picchi vengono mostrati a tempi ben precisi, pari ai tempi di ritenzione specifici per ciascuna sostanza (vedi tabella 2.3).

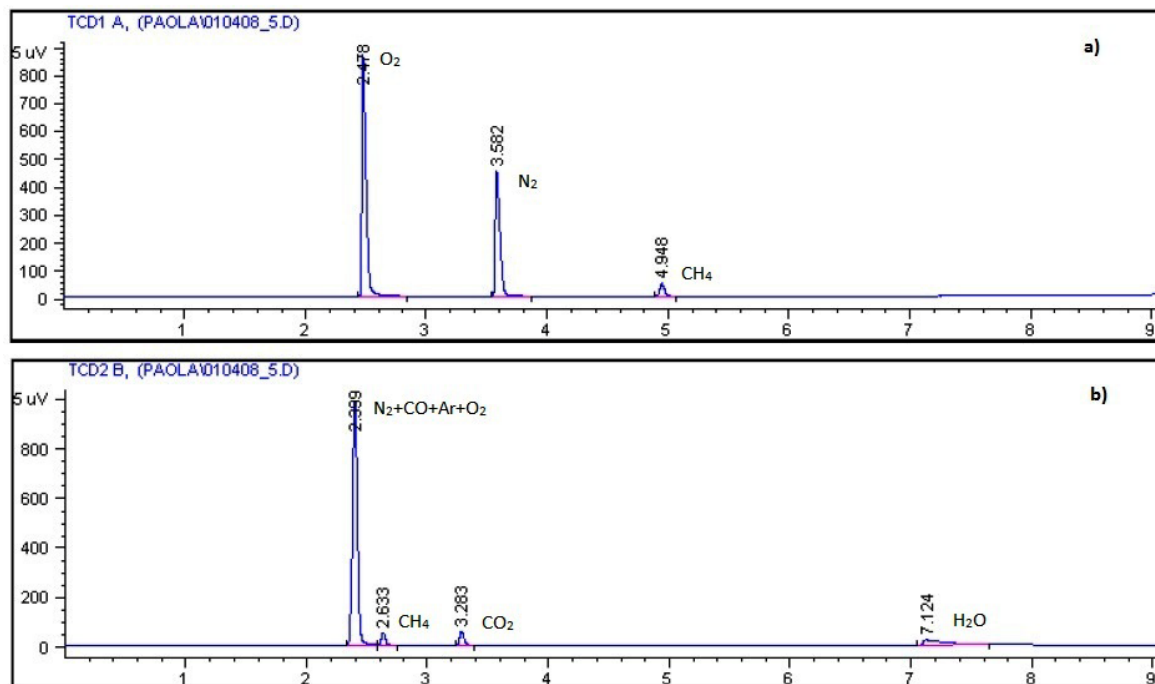


Figura 2.15 – Cromatogrammi della colonna A (a) e colonna B (b)

Dalla figura 2.15a si nota come la colonna A separi O₂, N₂ e CH₄ in sequenza, mentre la figura 2.15b mostra che la colonna B separa in sequenza N₂+CO+Ar+O₂, CH₄, CO₂ e H₂O. In entrambi i cromatogrammi non compare il picco relativo all'He perché costituisce il gas carrier. I tempi di ritenzione sono indicativi e possono variare leggermente nell'arco del tempo, in conseguenza dell'uso del GC.

L'area dei picchi è associabile alla concentrazione delle specie nella miscela attraverso un fattore di risposta α determinato sperimentalmente mediante l'utilizzo di miscele a composizione nota e utilizzando uno standard interno costituito da N₂. I fattori di risposta sono così calcolati:

$$\alpha_i = \frac{Q_i / Q_{N_2}}{A_i / A_{N_2}}$$

In cui:

Q_i è la portata volumetrica della specie considerata;

Q_{N_2} è la portata volumetrica di azoto (nota);

A_i è l'area del picco della specie presa in esame;

A_{N_2} è l'area dell'azoto.

Sulla base delle aree dei picchi, noti i fattori di risposta e considerando N_2 standard interno (dal momento che si tratta di un inerte), si calcolano le portate molari in uscita:

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{N_2}} \cdot \alpha_i \cdot Q_{N_2}$$

$$F_i = \frac{Q_i}{22,414 \cdot 10^{-3}}$$

Con:

F_i = portata molare della specie i-esima.

La bontà dei dati sperimentali viene controllata tramite i bilanci atomici agli elementi presenti nella miscela (C, H, O), definiti come segue:

$$C_{balance} = \frac{F_{CO_2}^{out}}{F_{CH_4}^{in} \cdot \chi_{CH_4}}$$

$$O_{balance} = \frac{2F_{CO_2}^{out} + F_{H_2O}^{out}}{2 \cdot F_{O_2}^{in} \cdot \chi_{O_2}}$$

$$H_{balance} = \frac{2F_{CO_2}^{out}}{4 \cdot F_{CH_4}^{in} \cdot \chi_{CH_4}}$$

Dove:

F_i = portata molare della specie i-esima in ingresso o in uscita.

Definendo:

$$\chi_{CH_4} = 1 - \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{in}}$$

$$\chi_{O_2} = 1 - \frac{F_{O_2}^{out}}{F_{O_2}^{in}}$$

Conversione di metano e di ossigeno, rispettivamente.

I bilanci devono risultare unitari, in quanto un bilancio maggiore dell'unità indica una sovrastima dei prodotti di reazione, mentre un bilancio inferiore a uno è indice di una sovrastima della conversione.

2.2 Impianto per prove di avvelenamento da zolfo

Le prove di avvelenamento da SO₂ sono state effettuate sull'impianto sperimentale di laboratorio mostrato in figura 2.17, interamente posto sotto cappa. Il layout dell'impianto è riportato in figura 2.18.



Figura 2.17 – Foto dell'impianto

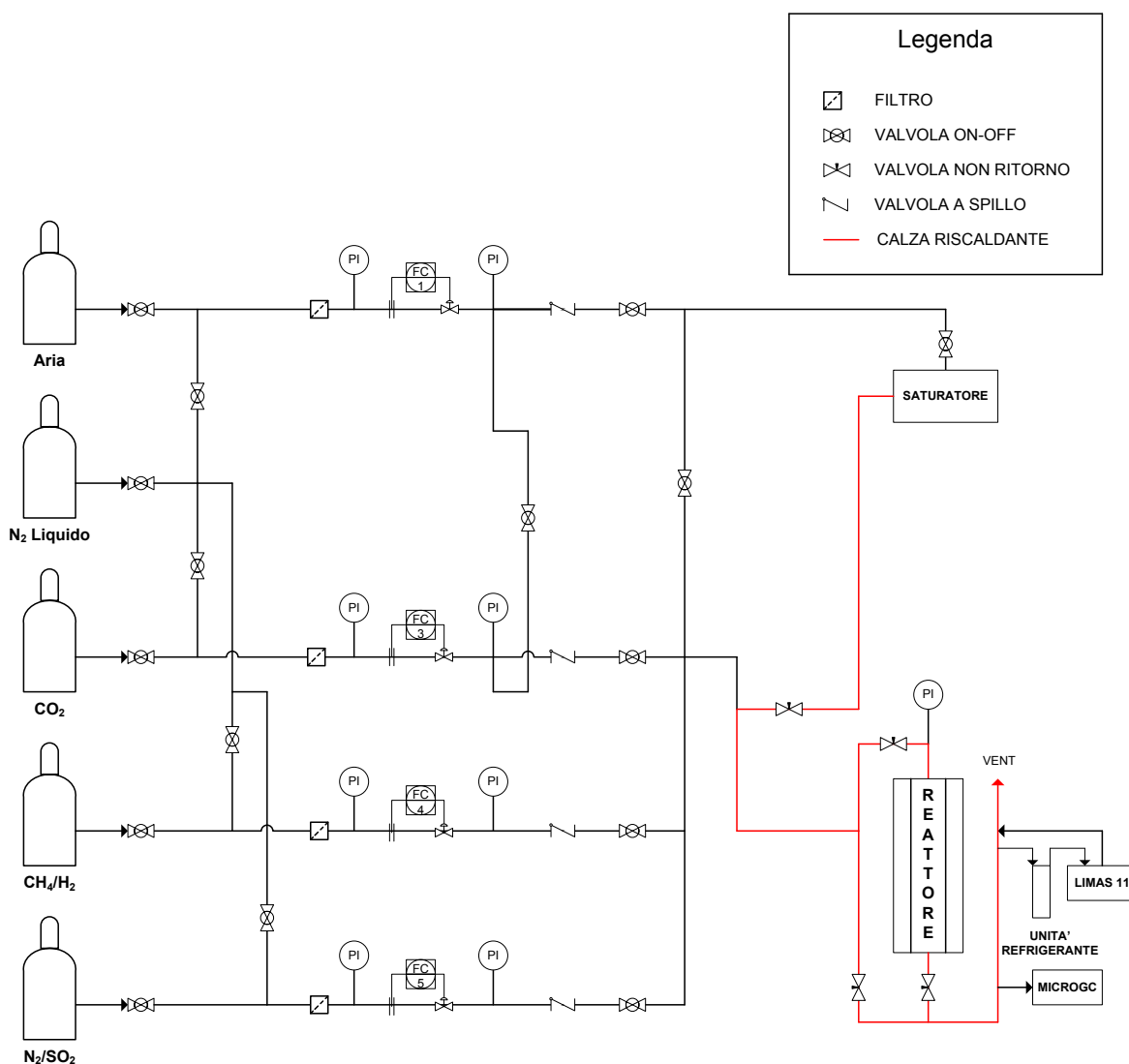


Figura 2.18 – Layout dell'impianto

Come nel caso precedente è possibile distinguere tre sezioni principali:

1. Sezione di alimentazione;
2. Sezione di reazione;
3. Sezione di analisi.

2.2.1 Sezione di alimentazione

Le sezione di alimentazione è composta da 4 linee principali (aria, CO₂, CH₄/H₂, N₂/SO₂) ed una linea di spurgo costituita da azoto puro.

L'azoto puro è stoccato allo stato liquido in un serbatoio esterno, mentre gli altri gas vengono alimentati da apposite bombole poste all'esterno del laboratorio. Anche queste bombole sono dotate di riduttori di pressione.

La composizione delle bombole in cui sono stoccati i reagenti è la seguente:

Bombola	Composizione
Aria	Aria
CO₂	CO ₂ pura
CH₄/H₂	CH ₄ = 60%
N₂/SO₂	SO ₂ = 509 ppm

Tabella 2.7 – Composizione delle bombole

Le linee di connessione alla sezione di reazione sono realizzate in rame, tranne la linea N₂/SO₂ realizzata in acciaio inox.

Ciascuna linea dell'impianto presenta la stessa dotazione di manometri, valvole e filtri dell'impianto precedente (vedi paragrafo 2.1.1).

Per il controllo di portata, sono installati regolatori di flusso massivo del tipo "Smart Thermal Mass Flow Controller" SLA5850 della ditta Brooks; tutti i regolatori di flusso sono controllati tramite una centralina dedicata, che è possibile anche collegare al computer per programmare i regolatori di portata.

I flussi massimi nominali di questi Brooks sono:

- Aria: 300 Ncm³/min;
- CO₂: 600 Ncm³/min;
- CH₄/H₂: 50 Ncm³/min;
- N₂/SO₂: 100 Ncm³/min;

Tutte le parti dell'impianto sono costituite da acciaio inossidabile per evitare possibili problemi di corrosione derivanti dall'uso di SO₂.

La linea 2, originariamente concepita per flussare anidride carbonica, in questo lavoro di tesi è stata utilizzata per alimentare azoto al reattore: è stato pertanto necessario effettuare la calibrazione di questo Brooks con il nuovo gas (vedi paragrafo 2.1.1.1).

2.2.1.1 Saturatore a cilindro

Affinché nella miscela di reazione sia sempre presente la percentuale desiderata di acqua, l'impianto è provvisto di un saturatore a cilindro, all'interno del quale sono stati fatti flussare aria e azoto.

Con riferimento alla figura 2.19, la miscela di aria e azoto entra dall'alto nel cilindro interno e, attraversando un setto poroso, gorgoglia nell'intercapedine tra i due cilindri, riempita di acqua bidistillata; quindi esce satura dalla zona laterale. Tutto il corpo del saturatore è contenuto in un becker e riscaldato a bagnomaria tramite una piastra riscaldante regolata mediante una termocoppia immersa nell'acqua: impostando sul controllore il valore di temperatura desiderato, esso provvede a mantenerla costante durante la prova. Un'ancoretta magnetica mantiene in costante agitazione l'acqua contenuta nel becker, uniformandone la temperatura.

I calcoli da effettuare per individuare la portata d'acqua alimentata sono analoghi a quelli descritti nel paragrafo 2.1.1.2.

La temperatura dell'acqua di bagnomaria e la portata di aria e azoto alimentata al saturatore sono molto importanti, in quanto influiscono direttamente sul contenuto di acqua alimentata. Nel caso in cui non si volesse alimentare acqua durante le prove, è possibile escludere il saturatore dall'impianto tramite un by-pass, agendo sulla valvola on/off e sulla valvola a spillo.

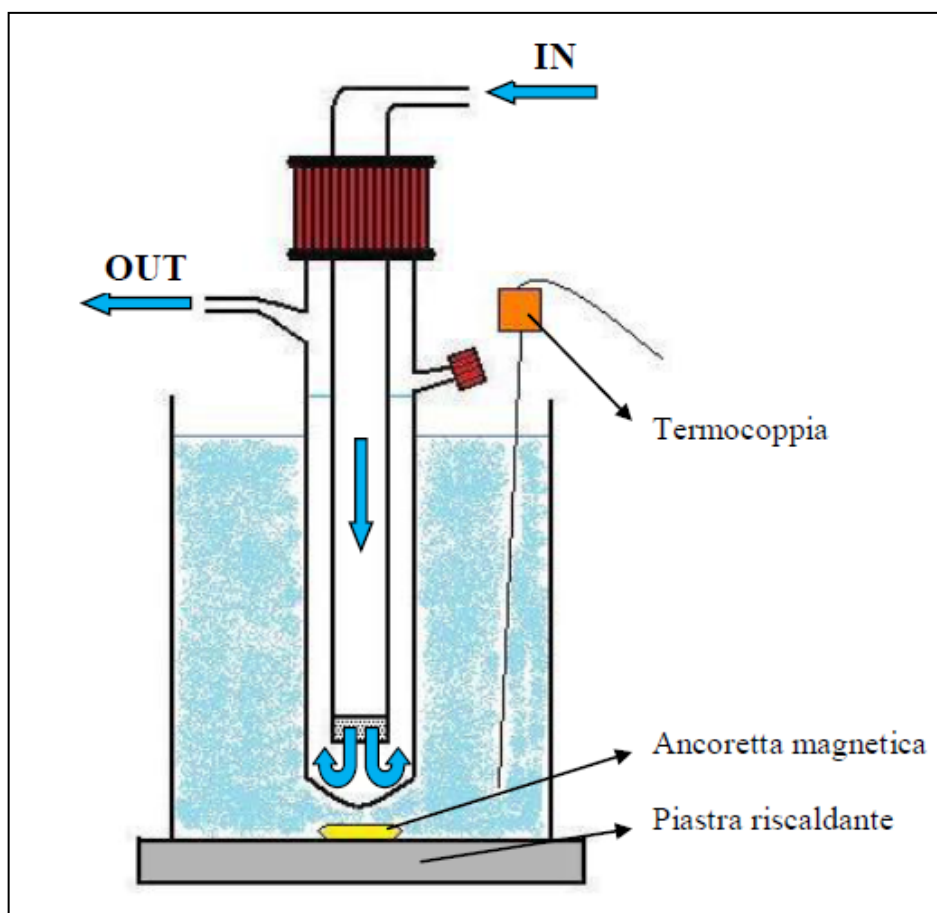


Figura 2.19 – Saturatore a cilindro

Bisogna tener presente che le perdite di carico delle linee e del reattore fanno sì che la pressione nel saturatore sia superiore al valore atmosferico: questa condizione va a variare anche consistentemente la temperatura che è necessario impostare al bagnomaria per ottenere la portata d'acqua desiderata.

La variazione delle perdite di carico al variare della temperatura del letto catalitico e la variazione della temperatura dell'acqua del bagnomaria, a causa dei periodici rabbocchi, rende necessaria la regolazione continua della temperatura impostata al controllore, e conseguentemente difficile il mantenimento di una quantità d'acqua costante durante le prove. Inoltre, anche i livelli dell'acqua esterna ed interna influenzano lo scambio termico. Per limitare le perdite di vapore del bagno riscaldante, il becker è coibentato tramite un tappetino di lana di vetro ricoperto di alluminio ed opportunamente sagomato.

2.2.2 Sezione di reazione

La sezione di reazione è costituita dal reattore e dal forno, isolabile tramite una linea di by-pass.

Tutte le linee e i raccordi a monte e a valle del reattore e della linea di by-pass sono riscaldate tramite una calza elettrica ($T_{\max} = 550^{\circ}\text{C}$, 880 W, 240 V, 50-60 Hz), per evitare che si formino condense d'acqua. Tutte le valvole nella zona riscaldata (in rosso nella figura 2.18) sono del tipo a spillo.

Il reattore è inserito verticalmente in un forno tubolare (modello *MTF 10/35/130* della ditta Carbolite), con diametro interno 25 mm e lunghezza 130 mm, avente una potenza di 400 W e che può raggiungere una temperatura di 1000°C .



Figura 2.20 – Vista frontale del reattore (1) nel forno (2)

Anche in questo impianto è prevista la presenza di un flussimetro a bolle allacciato al vent.

Il reattore usato in questo impianto, realizzato in quarzo, presenta un diametro interno di 10 mm nella sezione superiore, che alloggia il letto catalitico, e di 3 mm nella sezione inferiore.

Anche in questo reattore sono presenti un setto poroso e un tappo di tenuta a vite che consente l'inserimento di una termocoppia.

2.2.3 Sezione di analisi

2.2.3.1 MicroGC

Per l'analisi dei reagenti e dei prodotti di reazione si utilizza un microgascromatografo (*MicroGC*) modello *Agilent 3000A* della Agilent Technologies.



Figura 2.21 – MicroGC

Il MicroGC è collegato all'impianto a valle della sezione di reazione tramite una linea di acciaio riscaldato mediante una calza elettrica. Tutte le operazioni connesse all'analisi (aspirazione, campionamento), l'analisi stessa e l'acquisizione dei dati sono gestite via software (*Agilent Cerity*). Il gascromatografo è equipaggiato con due colonne:

- Setacci molecolari 5Å (colonna A), utilizza come gas di trasporto Ar e separa H₂, O₂, N₂, CH₄;
- Plot Q (colonna B), sfrutta anch'essa Ar come carrier ed effettua la separazione di un picco unico composto da aria ed eventualmente CO, CH₄, CO₂ e H₂O.

Le caratteristiche delle due colonne e le condizioni operative sono riportate in tabella.

Caratteristiche	Colonna A	Colonna B
Lunghezza	10 m	8 m
Temperatura colonna	90°C	45°C
Pressione	30 psi	25 psi
Tempo di iniezione	30 ms	30 ms
Tempo di campionamento	20 s	20 s
Tempo di analisi	180 s	180 s

Tabella 2.8 – Caratteristiche delle colonne e condizioni operative

Il funzionamento del MicroGC è del tutto analogo a quello di un gascromatografo standard (vedi paragrafo 2.1.3.2), ed analoghi sono anche il calcolo dei fattori di risposta e quello dei flussi molari (e quindi delle composizioni).

Le colonne del gascromatografo non consentono la rilevazione dell'SO₂ per cui è necessario aggiungere alla sezione uno strumento apposito.

2.2.3.2 Analizzatore SO₂ "Limas 11"

L'analizzatore in continuo a lampada UV, serie AO2020 del tipo "Limas 11" della ditta ABB, permette di analizzare il quantitativo di SO₂ presente nei gas in uscita dal reattore, verificando così in che misura questo composto influisce sulla conduzione della reazione di ossidazione del metano.



Figura 2.22 – Analizzatore in continuo di SO₂ "Limas 11"

La corrente da analizzare è trasportata tramite un tubo in teflon all'unità frigorifera "SCC-C" e passa in una cella mantenuta alla temperatura di 3°C, dove l'acqua viene condensata ed espulsa attraverso una pompa peristaltica; la corrente secca viene inviata all'analizzatore. L'eliminazione dell'acqua ha lo scopo di evitare disturbi nella lettura della quantità di SO₂ da parte dello strumento. La corrente analizzata esce dal Limas ritornando, mediante una linea in teflon, al flussimetro a bolle e poi viene scaricata al vent.

E' consigliabile calibrare periodicamente questo strumento, cosa che può essere fatta in modo manuale o automatico.

Con la calibrazione manuale, mentre si flussa all'impianto una corrente di N₂, tramite il display dell'analizzatore si entra nella sezione del menu desiderata e si conferma l'opzione "gas di zero". Stabilizzatosi il valore a display, si conferma lo zero, cioè l'assenza di SO₂ nella miscela, fissando così il limite inferiore del campo di misura.

Per l'impostazione del fondo scala, si aggiunge alla miscela gassosa analizzata una quantità nota di SO₂, mentre tramite il display si sceglie l'opzione "gas di span". Una volta stabilizzato anche questo segnale, si imposta il valore delle ppm di SO₂ presenti nella miscela.

La calibrazione automatica utilizza una cella interna contenente una quantità nota di SO₂ per fissare i limiti del campo di misura.

2.3 Tipologie di prove sperimentali effettuate

Sugli impianti sopra descritti sono stati realizzati diversi tipi di prove, inviando al reattore quattro tipi di miscele: miscela di combustione di CH₄ in condizioni magre (*lean*), miscela di combustione del CH₄ in condizioni stechiometriche ($\lambda=1$), miscela riducente e miscela per avvelenamento da SO₂. Le composizioni nominali delle miscele sono riportate nelle tabelle seguenti:

Specie	Frazione molare
CH ₄	0,5%
O ₂	4%
H ₂ O	1,1%
He	a bilancio

Tabella 2.4 – Composizione della miscela di combustione magra del CH₄

Specie	Frazione molare
CH ₄	0,5%
O ₂	1%
H ₂ O	1,1%
He	a bilancio

Tabella 2.5 – Composizione della miscela di combustione stechiometrica del CH₄

Specie	Frazione molare
CH ₄	0,5%
O ₂	0%
H ₂ O	1,1%
He	a bilancio

Tabella 2.6 – Composizione della miscela riducente

Specie	Frazione molare
CH ₄	0,5%
H ₂	0,33%
O ₂	1,17%
H ₂ O	5%
SO ₂	55 ppm
N ₂	a bilancio

Tabella 2.7 – Composizione della miscela per prove di avvelenamento da zolfo

Le prove di combustione catalitica e di rigenerazione sono state condotte con GHSV pari a $150000 \text{ Ncm}^3/\text{h}/\text{g}_{\text{cat}}$; in quelle di avvelenamento con SO₂ la GHSV era $22500 \text{ Ncm}^3/\text{h}/\text{g}_{\text{cat}}$.

2.3.1 Prove di attività catalitica

2.3.1.1 Prova a pulsii alternati di combustione magra di CH₄/riduzione con CH₄ a temperatura costante (condizionamento del catalizzatore)

Durante questa prova, schematizzata in figura 2.16, si alimenta al reattore la miscela di combustione in condizioni magre a temperatura ambiente e se ne analizza la composizione mediante GC; in seguito si porta il sistema alla temperatura di 350°C. Il catalizzatore è esposto per 30 minuti a temperatura costante alla miscela di combustione lean; successivamente si effettua una purga in N₂/He della durata di 30-40 secondi per consentire il desorbimento delle specie adsorbite sul catalizzatore e per consentire la separazione netta delle due atmosfere differenti. Terminata la purga si invia al reattore la miscela di riduzione per 2 minuti; dopo un'ulteriore purga di 30-40 secondi si ripristinano le condizioni di combustione per 30 minuti.

L'argon, contenuto nella stessa bombola che contiene il metano, viene utilizzato come tracciante, per identificare l'istante esatto di apertura/chiusura della miscela di combustione magra o di riduzione.

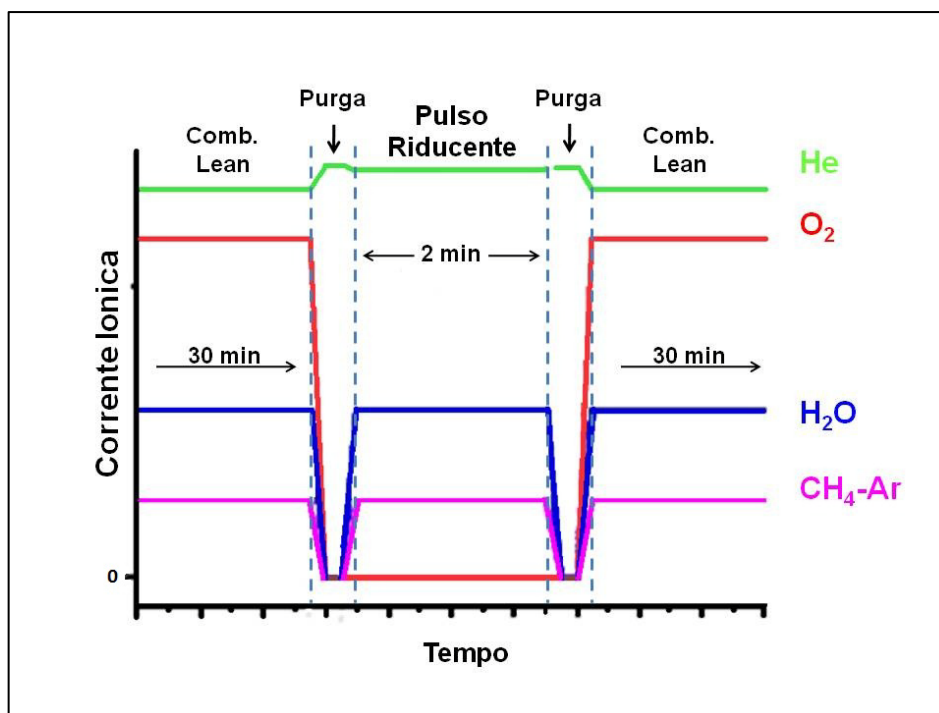


Figura 2.16 – Schema della procedura di condizionamento

2.3.1.2 Prova di combustione magra/stechiometrica su catalizzatori condizionati in condizioni isoterme

In questa prova, si alimenta al reattore la miscela di combustione lean a temperatura ambiente e se ne analizza la composizione tramite GC; successivamente si porta il sistema alla temperatura desiderata (350, 325 o 375°C). Il catalizzatore, precedentemente condizionato, è esposto alla miscela di combustione magra per 2 ore a temperatura costante. Trascorso questo tempo, si raffredda il sistema e viene inviata al reattore la miscela di combustione stechiometrica (composizione sempre verificata col GC); quindi si riporta il catalizzatore alla temperatura di reazione precedente e si effettua una combustione isoterma per 2 ore.

La composizione della miscela uscente dal reattore è monitorata tramite analisi al gascromatografo eseguite ad intervalli regolari.

2.3.2 Prova di avvelenamento con SO₂

Questa prova è stata condotta su catalizzatori precedentemente condizionati, aventi un livello di attività stabile.

Bypassando il reattore, si alimenta la miscela di reazione all'impianto, la cui composizione è riportata in tabella 2.9. Si attende che i reagenti siano stabili, che la temperatura del saturatore sia stazionaria e che l'analizzatore Limas mostri a display il valore di concentrazione di SO₂ desiderato: infatti è necessario aspettare la fine di un transitorio legato alla capacità delle linee di saturarsi di SO₂. Vengono effettuate diverse analisi dei reagenti con il MicroGC per verificarne l'effettiva composizione e stabilità. Si scalda il reattore a 300°C; raggiunto il valore di setpoint, si chiude il by-pass e si aprono le valvole in ingresso e in uscita dal reattore, in modo da deviare il flusso nella sezione di reazione.

Una volta che la corrente gassosa è entrata nel reattore, è necessario agire nuovamente sul controllore di temperatura del forno al fine di raggiungere una situazione di stazionarietà contraddistinta da un valore di temperatura costante: il contattamento tra la miscela di reazione fredda (120-150°C) ed il reattore caldo, infatti, provoca generalmente un raffreddamento del reattore. E' quindi necessario fornire più potenza al forno per riportarsi a 300°C.

Dopo circa un minuto dalla chiusura del by-pass, si effettua la prima analisi dei prodotti con il MicroGC; le successive analisi vengono condotte ad intervalli regolari.

Si lascia esposto il catalizzatore alla miscela di reazione a 300°C per 6 ore.

L'analizzatore in continuo a lampada UV "Limas 11" è collegato con un cavo di rete al PC: tramite il programma *Labview 7.1* è quindi possibile registrare la dinamica completa del segnale dell'SO₂ nel tempo.

I dati rilevabili durante l'esecuzione delle prove riguardano la quantità di SO₂ alimentata e quella di SO₂ misurata in uscita dal reattore dallo strumento di analisi. Si è ipotizzato che la differenza fra le due rappresentasse l'SO₂ adsorbita sul catalizzatore.

La Figura 2.17 evidenzia il tracciato dell'SO₂ e l'area associata all'SO₂ adsorbita.

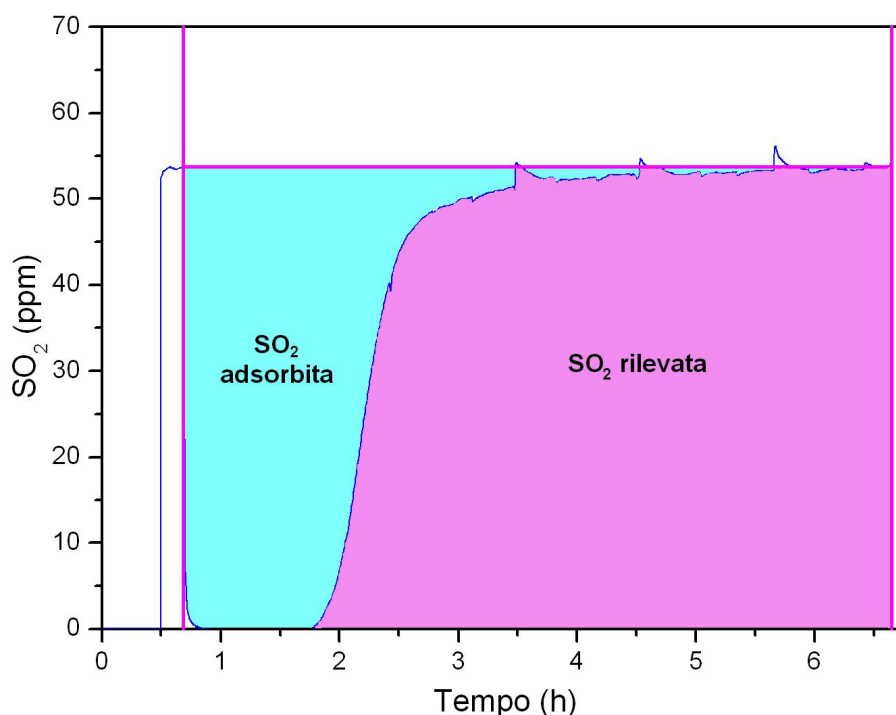


Figura 2.17 – Dinamica della quantità di SO₂, con evidenziate le aree associate all'SO₂ rilevata e quella adsorbita sul catalizzatore

La quantità di SO₂ rilevata è pari a:

$$SO_2^{rilevata} = Q_{tot} \int_0^t y_{SO_2}(t) \cdot dt$$

Con:

$y_{SO_2}(t)$ = frazione molare di SO₂;

Q_{tot} = portata totale alimentata in Ncm³/min.

Conoscendo la quantità di SO₂ alimentata durante la prova, da un semplice bilancio allo zolfo è possibile ricavare il termine mancante relativo all'SO₂ adsorbita, con la relazione:

$$SO_2^{adsorbita} = SO_2^{alimentata} - SO_2^{rilevata}$$

Come spiegato in precedenza, il Limas fornisce i valori della quantità misurata in ppm, e il programma di acquisizione dati registra il valore in base ad un tempo di campionamento imposto pari a 5 secondi: questo rende necessaria una rielaborazione delle equazioni esposte.

La frazione molare di SO₂ viene espressa come:

$$y_{SO_2}(t) = \frac{ppm_{SO_2}}{10^6}$$

Mentre l'integrale nel tempo viene espresso come una sommatoria estesa a tutta la durata della prova.

Per il calcolo degli integrali si è utilizzato il metodo dei rettangoli, che permette quantificazioni identiche a quelle ottenute con il metodo dei trapezi, essendo la frequenza di acquisizione dei dati molto elevata se confrontata con le dinamiche dei fenomeni.

Le relazioni rielaborate sono riportate di seguito:

$$SO_2^{rilevata} = \frac{\sum_{i=1}^{np} ppm_{SO_2,i} \cdot t_{campionamento} \cdot Q_{tot}}{10^6}$$

$$SO_2^{adsorbita} = SO_2^{alimentata} - SO_2^{rilevata} - SO_3$$

Dove:

i è il generico campionamento;

np è il numero totale dei punti di campionamento;

Q_{tot} è la portata alimentata in Ncm^3/min ;

$t_{campionamento}$ è il valore costante del tempo di campionamento del programma di acquisizione, pari a 5 secondi.

Tutte le quantità sopra calcolate sono in Ncm^3/min .

Le stesse quantità, nel presente lavoro, sono espresse come mmoli/gcat; essendo la quantità di catalizzatore pari a 0,8 g, si utilizza la seguente espressione per trasformare le precedenti quantità nelle unità di misura desiderate:

$$Y \left[\frac{mmole}{g_{cat}} \right] = X \left[\frac{Ncm^3}{min} \right] \cdot \frac{1}{0,8} \left[\frac{1}{g_{cat}} \right] \cdot \frac{1}{22,414} \left[\frac{kmol}{Nm^3} \right] \cdot \frac{1}{10^6} \left[\frac{Nm^3}{Ncm^3} \right] \cdot 10^6 \left[\frac{mmole}{kmole} \right]$$

Con X che indica la quantità di SO_2 rilevata o la quantità di SO_2 adsorbita.

2.3.3 Prove di rigenerazione a gradino di temperatura in diverse atmosfere di reazione

La tipologia di prove di seguito descritta è stata condotta su catalizzatori condizionati avvelenati con SO₂.

Le atmosfere di reazione impiegate per la rigenerazione sono tre: miscela di combustione in condizioni magre, miscela di combustione in condizioni stechiometriche e miscela di reazione in condizioni riducenti; le composizioni sono riportate nelle tabelle 2.4, 2.5 e 2.6. Al reattore viene alimentata a temperatura ambiente la miscela di reazione (lean o stechiometrica), verificandone la composizione mediante analisi al GC; successivamente si porta il sistema alla temperatura di 350°C e si effettua una combustione isoterma per 15 minuti per valutare l'attività residua del catalizzatore dopo l'avvelenamento.

Successivamente, per le prove in condizioni di reazione lean e stechiometriche, vengono effettuati gradini di 100°C fino a 850°C; per la prova di rigenerazione mediante pulsi di riduzione, invece, si effettuano gradini di 50°C fino a 600°C. La scalata termica è impostata alla velocità di 20°C/min sia in salita che in discesa.

In corrispondenza di ciascun gradino di temperatura vengono eseguiti i seguenti trattamenti:

- Combustione lean: il catalizzatore viene esposto per 35 minuti alla miscela di reazione in condizioni magre;
- Combustione stechiometrica: il catalizzatore viene esposto per 35 minuti alla miscela di reazione in condizioni stechiometriche;
- Pulsi di riduzione: il catalizzatore è esposto per 15 minuti alla miscela di combustione lean e successivamente viene effettuato un pulso di riduzione della durata di 2 minuti; si effettuano in totale tre pulsi.

Dopo ogni gradino di temperatura, il sistema viene riportato a 350°C per altri 15 minuti, in modo da valutare l'eventuale recupero di attività catalitica dopo il trattamento di rigenerazione. L'attività a 350°C è verificata mediante analisi al gascromatografo; con lo spettrometro di massa si segue invece l'evoluzione del segnale dell'SO₂ rilasciata. Lo schema della prova è riportato in figura 2.18.

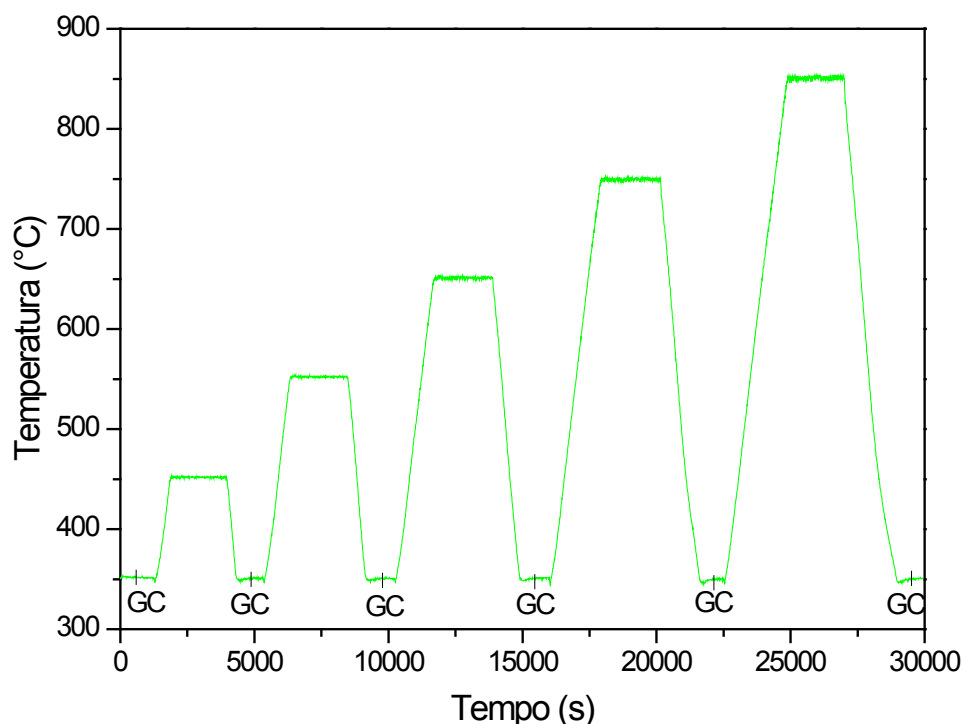


Figura 2.18 – Schema della procedura di rigenerazione

2.3.4 Prove in programmata di temperatura

Queste, prove, effettuate nel caso specifico per osservare la dinamica di rilascio di anidride solforosa al variare della temperatura, e per valutare la temperatura di inizio decomposizione dei solfati adsorbiti sul catalizzatore, consistono nell'alimentare al reattore la miscela reagente in condizioni di combustione magra o riducenti (vedi composizioni al paragrafo 2.3), effettuando successivamente una scalata termica da temperatura ambiente a 900°C, con velocità pari a 15°C/min e raffreddando poi fino a temperatura ambiente alla stessa velocità.

2.3.5 Prove di Ossidazione in Programmata di Temperatura (TPO)

Le prove di TPO sono state eseguite esponendo il catalizzatore a una corrente di 20 Ncm³/min di una miscela contenente il 2% di O₂ in He, ed effettuando una scalata termica fino a 900°C a 10°C/min. Il catalizzatore è stato mantenuto per un'ora a questa temperatura e solo successivamente è stato riportato a temperatura ambiente tramite una scalata termica, anch'essa effettuata a una velocità di 10°C/min. Ciascun ciclo termico è stato ripetuto 5 volte. È stata scelta la temperatura di 900°C perché questa è ritenuta sufficiente per la decomposizione del PdO a Pd.

In figura 2.19 è riportato l'andamento del segnale di O₂ rilevato dal TCD durante una prova TPO: il grafico riporta in ascissa il tempo (in secondi) e in ordinata il segnale di O₂ rilevato dal TCD. Per analizzare al meglio la figura 2.19 si considera che la presenza di un picco negativo è associata al rilascio di ossigeno (O₂) e quindi alla riduzione del PdO a Pd metallico, mentre la presenza di un picco positivo è correlato al consumo di O₂, quindi all'ossidazione del palladio.

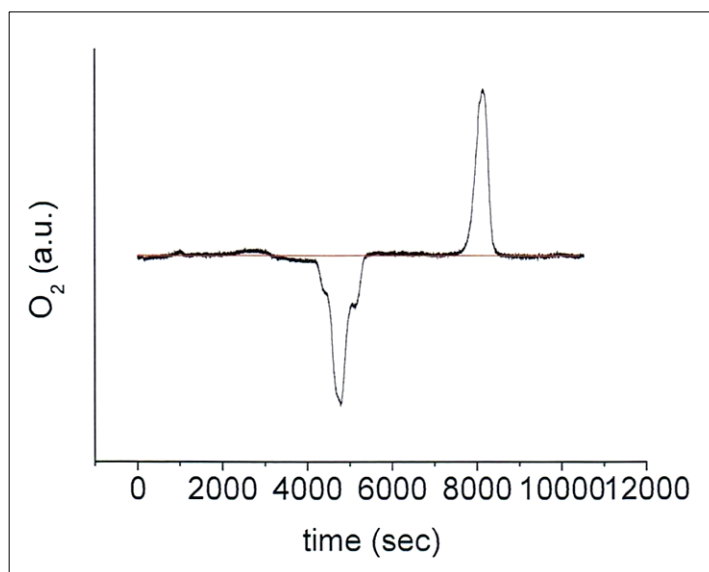
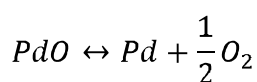


Figura 2.19 – Esempio di TPO

Il profilo presenta tre picchi: il primo, più piccolo rispetto agli altri, avviene durante la fase di riscaldamento del campione ed è rappresentativo del completamento della riduzione iniziata durante la fase di raffreddamento del ciclo precedente; il secondo picco incontrato è negativo ed è rappresentativo della riduzione del campione che avviene a termine della fase di riscaldamento del campione; infine l'ultimo picco positivo rappresenta l'ossidazione che avviene nella successiva fase di raffreddamento del campione.

L'area sottesa da ciascun picco, espressa in mV·sec, può essere correlata alle moli di O₂ consumate o prodotte tramite un fattore di risposta determinato sperimentalmente. Tale fattore è pari a $5,7 \cdot 10^{-10}$ moli/(mV·sec). Nota la stechiometria della reazione di decomposizione/formazione del PdO:



è possibile risalire alle moli di PdO ridotto oppure di Pd riossidato.

Capitolo 3

Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori

Nel presente lavoro di tesi sono stati preparati e caratterizzati sistemi catalitici a base di Pd supportato su diversi materiali: Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 . In questo capitolo sono descritte le procedure utilizzate per la preparazione dei catalizzatori testati e le tecniche di caratterizzazione usate per determinarne le proprietà.

3.1 Preparazione di catalizzatori supportati mediante impregnazione dry

Per la preparazione dei catalizzatori 2% Pd/ Al_2O_3 , 2% Pd/ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 2% Pd/ ZrO_2 sono stati utilizzati supporti commerciali, rispettivamente:

- Allumina SASOL PURALOX SBA 140;
- Supporto commerciale 3% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- Zirconia MELCAT-Chemicals F20 936/01.

Il supporto 12,5% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ è stato invece ottenuto a partire da allumina commerciale SASOL PURALOX SBA 140 e da una soluzione di un sale precursore costituito da nitrato di cerio esaidrato ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mediante la tecnica di impregnazione dry.

La procedura per la preparazione di questo supporto è di seguito esposta:

1. L'allumina commerciale viene essiccata in stufa a 110°C per 2 h;
2. Si calcola il volume da impregnare, che è pari al volume totale (V_{tot}) dei pori del supporto:

$$V_{tot} = V_{pori} \cdot m_{supp}$$

3. Si calcola la quantità di precursore da prelevare per realizzare il supporto con uno specifico carico di ceria:

$$m_{CeO_2} = \frac{\text{carico}_{CeO_2} \cdot m_{supp}}{1 - \text{carico}_{CeO_2}}$$

$$ml_{sol} = \frac{m_{CeO_2}}{\rho_{sol} \cdot \omega_{sol}}$$

Dove ρ_{sol} e ω_{sol} sono la densità e il titolo del precursore ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$);

4. Si preparano, in un becker, 10 ml di soluzione madre, diluendo con H_2O una quantità di precursore pari al rapporto tra 10 ml e il rapporto di diluizione R , definito come il rapporto tra il volume di soluzione impregnante necessaria a riempire i pori (V_{tot}) e il volume di precursore contenente la quantità di palladio desiderata (ml_{sol}):

$$R = \frac{V_{tot}}{ml_{sol}}$$

5. Si gocciola infine sul supporto Al_2O_3 un volume di soluzione madre pari a ml_{sol} .

Tutti i supporti sono stati calcinati in stufa a 950°C, eseguendo una scalata termica di 1°C/min, hold a 950°C per 10 h e raffreddamento a 2°C/min fino a temperatura ambiente.

Le polveri catalitiche sono state preparate impregnando il supporto con una soluzione di $Pd(NO_3)_2$ (Alfa Aesar), che costituisce il precursore, tramite tecnica di impregnazione dry; il titolo di Pd contenuto nella soluzione è pari al 14.67% w/w e la densità è 1.427 g/ml.

La tecnica dell'impregnazione a secco consiste nel gocciolare una soluzione diluita in acqua (soluzione madre) del precursore sopra indicato. Il volume impregnante (V_{tot}) deve essere uguale al volume dei pori (V_p) del supporto in modo tale da garantire il completo riempimento del volume poroso. In base alla quantità di polvere catalitica che si desidera

preparare (m_{supp}) si calcola la quantità di soluzione madre impregnante necessari a riempire il volume dei pori.

$$V_{tot} = V_p \cdot m_{supp}$$

Successivamente si calcola la quantità di precursore da prelevare, come massa di Pd totale (m_{Pd}) e volume di soluzione da diluire (ml_{sol}), per ottenere il carico di Pd desiderato da depositare sul supporto:

$$m_{Pd} = \frac{carico_{Pd} \cdot m_{supp}}{1 - carico_{Pd}}$$

$$ml_{sol} = \frac{m_{Pd}}{\rho_{sol} \cdot \omega_{sol}}$$

Dove ρ_{sol} e ω_{sol} sono la densità e il titolo del precursore $Pd(NO_3)_2$ sopra riportate.

La quantità di precursore calcolata sopra deve quindi essere diluita con H_2O fino ad ottenere un volume pari al volume impregnante. La soluzione di $Pd(NO_3)_2$ viene diluita in un becker da 10 ml con acqua: affinché 10 ml di soluzione contengano il tenore di Pd desiderato occorre prelevare una quantità di precursore pari al rapporto tra 10 ml e il rapporto di diluizione R, calcolato come il rapporto tra il volume di soluzione impregnante necessaria a riempire i pori e il volume di precursore contenente i grammi di palladio desiderati:

$$R = \frac{V_{tot}}{ml_{sol}}$$

Infine, dei 10 ml di soluzione madre preparati se ne gocciola sul supporto una quantità pari a quella necessaria a riempirne completamente i pori (V_{tot}).

Il catalizzatore così preparato è essiccato per 2 ore a 110°C in stufa ed in seguito calcinato con un gradiente termico di 1°C/min fino a 600°C e mantenuto a tale temperatura per 10 ore. Il campione è poi raffreddato con un gradiente termico di 2°C/min fino a temperatura ambiente. La calcinazione ha lo scopo di decomporre i precursori degli elementi e preparare quindi la fase attiva disponibile per i successivi test di attività.

3.2 Tecniche e metodi di caratterizzazione

I sistemi catalitici investigati nel presente lavoro di tesi e preparati secondo la modalità descritta nel paragrafo precedente, sono stati caratterizzati mediante le seguenti tecniche:

- Diffrazione a raggi X (XRD);
- Misure di area superficiale specifica (BET);
- Misure di volume poroso specifico (porosimetria a mercurio);
- Misure di assorbimento atomico (AAS);
- Misure di dispersione con chemisorbimento di H₂.

3.2.1 Diffrazione a raggi X

La composizione di fase dei campioni è stata determinata mediante un diffrattometro per polveri a goniometro verticale Philips *PW 10507/70*, con le seguenti condizioni sperimentali:

- Radiazione CuK α ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) filtrata con filtro Ni;
- Intervallo di scansione $2\theta = 10\text{-}90^\circ$;
- Velocità di scansione $0,05^\circ/\text{s}$;
- Tempo di conteggio $12,5\text{ s}$.

L'identificazione delle fasi è stata effettuata tramite il confronto, con ricerca automatica, con spettri di libreria (JCPDS).

E' stato possibile inoltre calcolare la dimensione media dei cristalliti, mediante l'equazione di Scherrer:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\frac{\pi}{180} \cdot \cos\theta \cdot \Delta 2\theta}$$

Con:

d = dimensione media dei cristalliti;

$\Delta 2\theta$ = larghezza a mezza altezza del picco;

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

θ = angolo corrispondente al massimo del picco.

La larghezza del picco a metà altezza è stata determinata mediante analisi di Rietveld degli spettri.

3.2.2 Misure di area superficiale specifica

Le misure di area superficiale specifica sono state effettuate con uno strumento *Tristan* della Micromeritics, utilizzando la tecnica BET (Brunauer-Emmett-Teller) di adsorbimento di N₂ alla temperatura di azoto liquido (77 K). Questa tecnica impiega N₂ perché è in grado di adsorbirsi fisicamente sulla superficie catalitica: essendo il fisisorbimento non specifico, esso interessa tutti i siti presenti sul catalizzatore ed è quindi possibile valutare l'area superficiale.

Nel modello BET è contemplato l'adsorbimento multistrato (vedi figura 3.1) e si distinguono due possibili interazioni fondamentali: adsorbato-superficie e adsorbato-adsorbato "verticale" (interazione attrattiva). L'interazione adsorbato-adsorbato verticale è indipendente dallo strato considerato, mentre l'interazione adsorbato-adsorbato nello stesso monostrato (orizzontale) è considerata trascurabile rispetto all'interazione adsorbato-superficie. Il sistema è composto quindi da infiniti monostrati che seguono il modello di Langmuir.

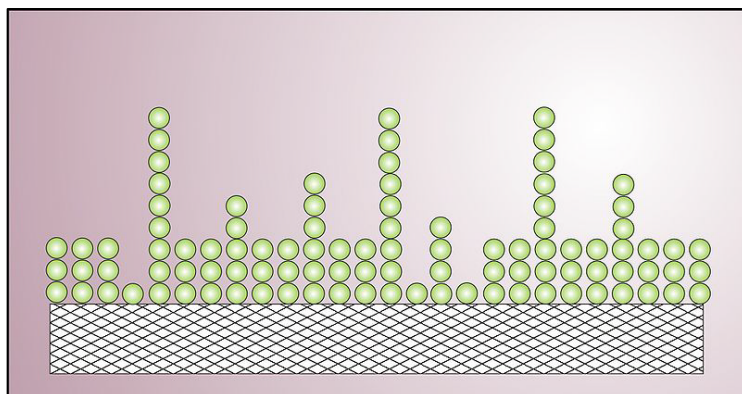


Figura 3.1 – Esempio di adsorbimento multistrato

L'equazione linearizzata dell'isoterma BET è:

$$\frac{1}{n \cdot [(P^0/P) - 1]} = \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P^0}\right) + \frac{1}{n_m \cdot C}$$

Con:

P^0 = tensione di vapore dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento;

P = pressione operativa a cui viene effettuato l'adsorbimento;

n = moli di gas adsorbito per grammo di catalizzatore alla pressione P ;

n_m = moli di gas adsorbito per grammo di catalizzatore corrispondenti alla formazione del primo monostrato;

C è la *costante BET*, legata alla differenza tra il calore liberato dall'adsorbimento di una molecola di gas sulla superficie e il calore liberato dall'adsorbimento su strati di molecole già adsorbite (condensazione):

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Dove:

E_1 è l'entalpia di adsorbimento del primo strato (quello che interagisce con la superficie);
 E_L rappresenta l'entalpia per tutti gli altri strati ed equivale all'entalpia di liquefazione.

L'isoterma BET, come detto in precedenza, tiene conto della formazione di più strati adsorbiti e del fatto che l'adsorbimento del gas sulla superficie a formare il primo strato libera più calore rispetto alla condensazione del gas su molecole già adsorbite, a formare strati successivi; il calore di adsorbimento sul primo strato è costante e non varia in funzione del grado di ricoprimento della superficie (superficie omogenea).

Se consideriamo un grafico con $1/n \cdot [(P^0/P) - 1]$ sull'asse delle ordinate e P/P^0 sull'asse delle ascisse (il cosiddetto *grafico BET*, figura 3.2), l'equazione vista sopra corrisponde ad una funzione lineare (cioè una retta). In particolare, si nota sperimentalmente che la relazione è lineare nell'intervallo $0,05 < P/P^0 < 0,35$.

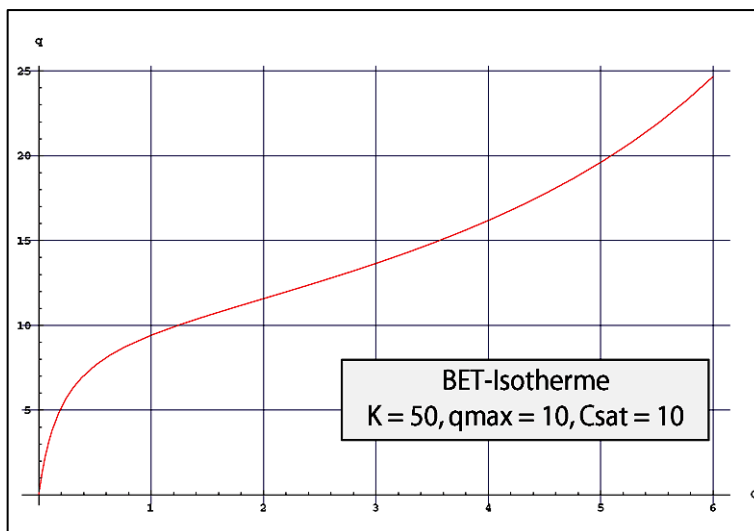


Figura 3.2 – Grafico dell'isoterma BET

Per il calcolo dell'area superficiale è necessario ricavare, a partire dalla pendenza della retta e dal valore dell'intercetta sull'asse delle ordinate, la quantità di N₂ adsorbita per monostato n_m e la costante BET C; nota l'area occupata da una molecola di azoto si calcola l'area superficiale del catalizzatore:

$$A_{cat} = n_m \cdot A_{mol} \cdot N_{av}$$

Dove:

A_{cat} è l'area superficiale specifica del catalizzatore, espressa in (m²/g_{cat});

A_{mol} è l'area occupata da una molecola di azoto;

N_{av} è il numero di Avogadro.

3.2.3 Misure di volume poroso specifico

Le misure di volume poroso sono state effettuate mediante la tecnica della porosimetria a mercurio (figura 3.3); lo strumento utilizzato è un porosimetro *AutoPore IV 9500 VI.05* della Micromeritics.

La procedura si svolge come segue:

1. Pretrattamento: vuoto fino a 5 psi a 5 psi/min e hold a temperatura ambiente;
2. Analisi di bassa pressione: 50-90 µmHg;
3. Analisi di alta pressione: 2-33000 psi.

La tecnica sfrutta la proprietà del mercurio di essere un liquido che non bagna, per cui occorre esercitare pressione per spingerlo all'interno dei pori catalitici.

Durante l'analisi vengono eseguite due pressurizzazioni: con la prima il mercurio entra negli spazi intraparticellari e rompe gli aggregati, mentre con la seconda penetra solamente nei pori. La pressione necessaria a far penetrare Hg in un poro è inversamente proporzionale al raggio del poro stesso:

$$r_p = \frac{63000}{P}$$

Con:

P = pressione in atm;

r_p = raggio del poro espresso in Å.

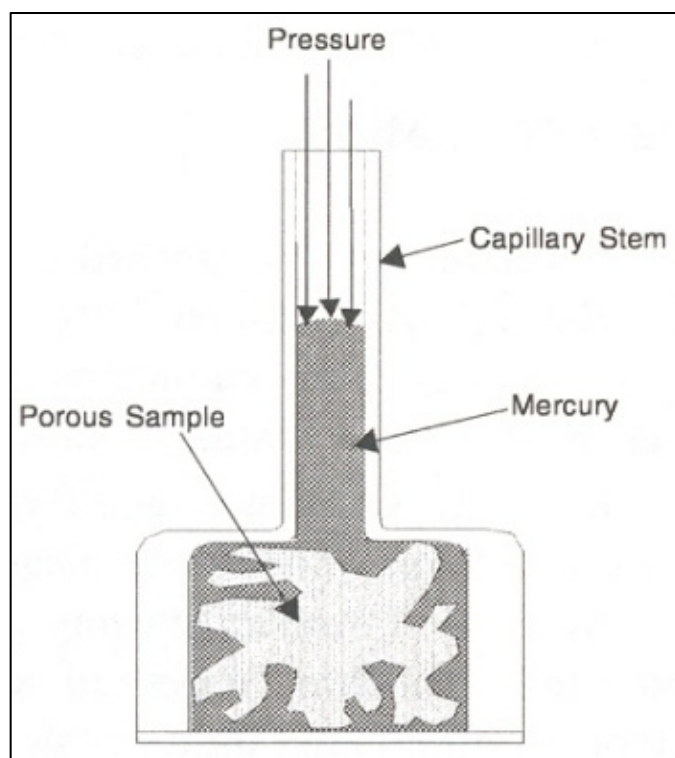


Figura 3.3 – Principio di funzionamento di un porosimetro a mercurio

3.2.4 Misure del carico di Pd effettivo mediante assorbimento atomico

Per le analisi di assorbimento atomico è stato usato uno spettrometro *Varian AA110* con lampada a catodo cavo specifica per il palladio.

I campioni in polvere sono stati attaccati a caldo in acqua regia per avere dissoluzione completa e successivamente sono state effettuate le analisi con il metodo dell'aggiunta standard.

3.2.5 Misure di dispersione

La dispersione del palladio sul supporto, definita come il rapporto tra il numero di atomi di palladio accessibili e il numero di atomi di palladio totali presenti nel campione in esame, è stata valutata mediante la tecnica di chemisorbimento di H₂.

Questa tecnica si basa sulla capacità di alcuni gas, quali H₂ e CO, di chemisorbirsi sulle superfici metalliche: nota la stechiometria di adsorbimento e la quantità di gas chemisorbita, si calcolano le moli di elemento attivo disponibile e quindi, rapportandole alle moli totali presenti nel campione, la dispersione del metallo del supporto.

Le analisi di chemisorbimento possono essere condotte in due modi:

- Adsorbimento statico: il campione viene a contatto con una quantità nota di gas; la quantità di gas adsorbito è determinata misurando la pressione dopo un certo tempo (10-60 min). Dopo l'evacuazione, si riporta il campione a contatto con il gas ad una pressione parziale maggiore; procedendo in questo modo si costruisce una curva che mette in relazione la quantità di gas adsorbito con la pressione di equilibrio (isoterma di adsorbimento).
- Adsorbimento a pulsioni: si inviano pulsioni di gas a concentrazione costante sulla superficie metallica, intervallati da una purga con gas inerte per eliminare le specie eventualmente fisisorbite. L'analisi è interrotta quando la superficie catalitica è satura, cioè quando non cambia la risposta dello strumento; la differenza tra l'area dei pulsioni a regime e l'area di tutti gli altri è proporzionale alla quantità di H₂ consumato e quindi alla superficie metallica disponibile al chemisorbimento.

Per le analisi dei campioni preparati in questo lavoro di tesi è stato utilizzato l'adsorbimento a pulsioni di H₂.

Le prove di chemisorbimento sono effettuate utilizzando un *TPD/R/O 1100 (Catalytic surface analyzer)* della Thermo Electron Corporation (figura 3.4), composto da:

- Reattore, costituito da una provetta in quarzo munita di due posizioni: la posizione chiusa permette la pulizia delle linee evitando che il campione entri in contatto con l'aria, quella aperta consente il passaggio di gas nel reattore;
- Forno;
- Loop di campionamento per il pulso di H₂;
- Rilevatore TCD.



Figura 3.4 - TPD/R/O 1100 (Catalytic surface analyzer)

Le rampe di temperatura, l'acquisizione dei dati ed il calcolo della dispersione del metallo sono gestiti dallo strumento. L'idrogeno in uscita dal reattore è rivelato tramite un TCD, che produce un tracciato a picchi la cui area è proporzionale alla quantità di H_2 uscente dal reattore.

Prima di effettuare questa misura, il campione, circa 150 mg, deve essere trattato in idrogeno al 5% in Ar a $500^\circ C$ per un'ora, in modo da ridurre tutto il palladio allo stato di ossidazione zero (palladio metallico). Successivamente il campione è sottoposto ad una purga in Ar ($20\text{ cm}^3/\text{min}$, a $450^\circ C$ per 2 ore) in modo tale da mantenere pulita la superficie catalitica, liberandola dalle specie fisisorbite. Il campione è quindi raffreddato in Ar dalla temperatura di $450^\circ C$ fino ai $70^\circ C$ a cui si esegue il chemisorbimento; tale valore di temperatura è sufficiente a garantire la completa decomposizione degli idruri di palladio. Una volta raggiunta la temperatura desiderata, si inviano impulsi di H_2 a concentrazione costante (4,78% molare di H_2 in Ar) e volume noto (0,96 ml). Il tempo che intercorre tra un impulso e il successivo è di circa 10 minuti durante i quali viene alimentato solo Ar per eliminare le specie debolmente fisisorbite. L'analisi è interrotta quando la superficie è satura, cioè quando tutti i impulsi sono a regime.

L'integrazione dei picchi viene effettuata automaticamente dal software TPD/R/O, intervenendo manualmente al fine di garantire le seguenti limitazioni:

- Chiusura della coda del picco (porre attenzione soprattutto nel caso dei primi picchi);
- Linea di base rettilinea;
- Tempo di 210 ± 5 secondi fra il cursore di inizio e fine integrazione.

Attraverso la tecnica di chemisorbimento è possibile calcolare la dispersione del palladio sui differenti supporti.

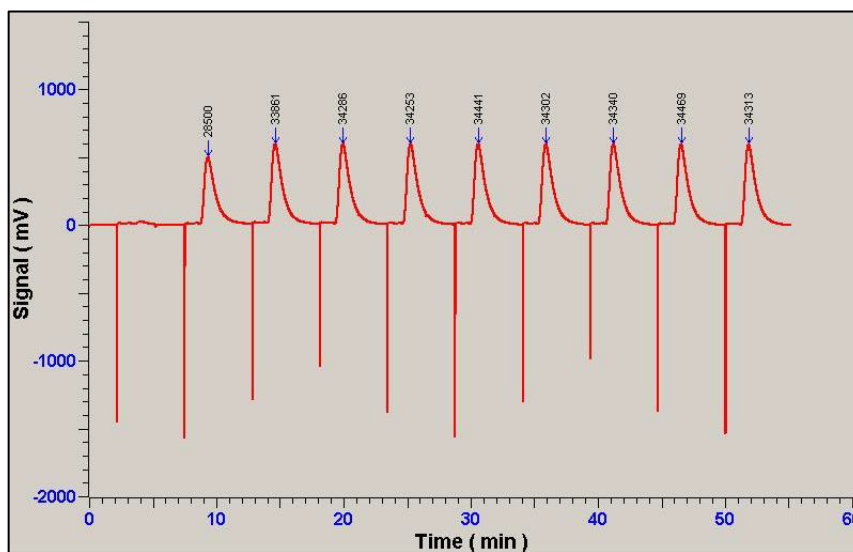


Figura 3.5 – Schermata del programma di acquisizione del TPD/R/O

Dalla figura 3.5 si osserva che l'area dei primi picchi, proporzionale alla quantità di gas non chemisorbita sul catalizzatore, è inferiore all'area dei picchi successivi. Questi ultimi si considerano a regime, quando l'area sottesa da ciascuno di essi si mantiene costante picco dopo picco; tale area (area a regime) risulta generalmente inferiore all'area dei bianchi (determinata tramite prove in assenza di catalizzatore) a causa del fenomeno di spill-over che determina una migrazione degli atomi di idrogeno dal metallo al supporto, con conseguente trattenuta del gas inviato.

La generica procedura di calcolo per la dispersione prevede di integrare ogni singolo picco e di eseguire la differenza tra l'area di quelli a regime e l'area di quelli non a regime. In tal modo è possibile ottenere la quantità di gas chemisorbito:

$$\mu\text{moli}_{gas} = \frac{\sum(A - A_i)}{A} \cdot [\text{moli}_{gas}/\text{pulso}]$$

con:

$$[moli_{gas}/pulso] = \frac{Pv_l}{RT} \cdot X_{gas}$$

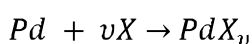
sapendo che:

- A = area dei picchi a regime (asintotici);
- A_i = area dei picchi non a regime;
- v_l = volume del loop di campionamento per il singolo pulso di gas (0,961 ml);
- R = costante universale dei gas (8,314 [J/(molK)]);
- P = pressione [Pa];
- T = temperatura [K];
- X_{gas} = frazione molare di gas nella bombola.

Per tenere conto del fenomeno dello spill-over si introduce la correzione data dal rapporto A_{regime}/A_{bianchi} nel calcolo della quantità di gas chemisorbito attraverso la formula precedente; la quantità di gas chemisorbito è quindi pari a:

$$\mu moli_{gas} = \frac{\sum(A - A_i)}{A_{bianchi}} \cdot [moli_{gas}/pulso]$$

Assunta una generica stechiometria di adsorbimento data dalla reazione:



È possibile calcolare le μmoli di Pd superficiali:

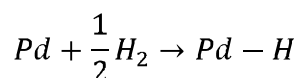
$$\mu moli_{Pd} = \mu moli_{gas}/v$$

Dove:

u = stechiometria associata al gas di chemisorbimento;

X = gas titolante.

Nel caso di chemisorbimento di idrogeno su palladio, la stechiometria della reazione è:



Infine, noto il peso del campione e il carico di palladio presente, si valuta la dispersione del metallo di supporto mediante la seguente relazione:

$$\%D = \mu\text{moli}_{Pd} / (\text{carico} / 100) \cdot PM_{Pd} / \text{peso} \cdot 100$$

Dove:

- peso = peso del campione;
- PM_{Pd} = peso molecolare del palladio;
- carico = percentuale di palladio nel campione.

Capitolo 4

Catalizzatori 2% Pd: effetto del supporto

4.1 Introduzione

In questo capitolo è illustrato l'effetto del supporto sull'attività di combustione catalitica di CH₄ di catalizzatori con carico di Pd costante e pari al 2% w/w.

E' stato analizzato il comportamento di quattro diversi supporti: Al₂O₃, Al₂O₃ drogata con CeO₂, Al₂O₃ drogata con La₂O₃, e ZrO₂.

Nel primo paragrafo di questo capitolo vengono riportate le caratteristiche dei materiali di supporto utilizzati e vengono forniti i dettagli delle procedure di preparazione di materiali catalitici.

Tutti i campioni presi in esame (2% Pd/Al₂O₃, 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, 2% Pd/La₂O₃- Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂) sono stati innanzitutto sottoposti ad un trattamento di condizionamento, secondo la procedura illustrata nel capitolo 2, per incrementarne e renderne stabile l'attività; successivamente ne è stato testato il comportamento catalitico per valori del rapporto O₂/ CH₄ pari a 8 (condizioni lean) e 2 (condizioni stechiometriche), a tre diverse temperature: 325°C, 350°C e 375°C. Per la modalità di conduzione delle prove, si rimanda al paragrafo 2.3.

4.2 Preparazione e caratterizzazione

Per la preparazione dei catalizzatori 2% Pd/Al₂O₃, 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂ sono stati utilizzati supporti commerciali, rispettivamente:

- Allumina SASOL PURALOX SBA 140;
- Supporto commerciale 3% La₂O₃-Al₂O₃;
- Zirconia MELCAT-Chemicals F20 936/01.

Il supporto 12,5% CeO₂-Al₂O₃ è stato invece ottenuto a partire da allumina commerciale SASOL PURALOX SBA 140 e da una soluzione di un sale precursore costituito da nitrato di cerio esaidrato (Ce(NO₃)₃·6H₂O), mediante la tecnica di impregnazione dry.

La procedura per la preparazione di questo supporto è di seguito esposta:

6. L'allumina commerciale viene essiccata in stufa a 110°C per 2 h;
7. Si calcola il volume da impregnare, che è pari al volume totale dei pori del supporto, con la formula:

$$V_{tot} = V_{pori} \cdot m_{supp}$$

8. Si calcola la quantità di precursore da prelevare per realizzare il supporto con uno specifico carico di ceria, con le formule:

$$m_{CeO_2} = \frac{carico_{CeO_2} \cdot m_{supp}}{1 - carico_{CeO_2}}$$

$$ml_{sol} = \frac{m_{CeO_2}}{\rho_{sol} \cdot \omega_{sol}}$$

Dove ρ_{sol} e ω_{sol} sono la densità e il titolo del precursore (Ce(NO₃)₃·6H₂O) ;

9. Si preparano, in un becker, 10 ml di soluzione madre, diluendo con H₂O una quantità di precursore pari al rapporto tra 10 ml e il rapporto di diluizione R, definito come il rapporto tra il volume di soluzione impregnante necessaria a riempire i pori e il volume di precursore contenente la quantità di palladio desiderata:

$$R = \frac{V_{tot}}{ml_{sol}}$$

10. Si gocciola infine sul supporto Al₂O₃ un volume di soluzione madre pari a ml_{sol} .

Tutti i supporti sono stati calcinati in stufa a 950°C, eseguendo una scalata termica di 1°C/min, hold a 950°C per 10 h e raffreddamento a 2°C/min fino a temperatura ambiente. Le caratteristiche dei supporti calcinati sono state investigate tramite analisi BET, per individuare area superficiale, porosimetria a Hg, per ottenere il volume dei pori, e analisi XRD, per verificare la composizione di fase.

I risultati delle analisi sono riportati in tabella 4.1:

Tipo di supporto	BET SSA (m²/g)	V_{pori} (cm³/g)
Al₂O₃	118	0,49
12,5% CeO₂-Al₂O₃	70	0,28
3% La₂O₃-Al₂O₃	101	0,49
ZrO₂	19	0,17

Tabella 4.1 – caratteristiche fisiche dei supporti

Il supporto Al₂O₃ presenta l'area superficiale e il volume di pori maggiori tra i supporti analizzati, rispettivamente pari a 118 m²/g e 0,49 cm³/g; la composizione di fase del supporto è stata verificata mediante la tecnica di diffrazione ai raggi X (XRD), che ha rilevato la presenza di una fase θ e tracce di fase γ.

Il supporto 12,5% CeO₂-Al₂O₃, calcinato due volte, ha un'area superficiale di 70 m²/g e un volume dei pori di 0,28 cm³/g; il supporto 3% La₂O₃-Al₂O₃ presenta area superficiale di 101 m²/g e volume dei pori di 0,49 cm³/g:

Il supporto ZrO₂, infine, ha l'area superficiale e il volume dei pori minore tra i supporti investigati: 19 m²/g e 0,17 cm³/g. L'analisi XRD ha fornito la composizione di fase del supporto, mostrando che la zirconia, dopo la calcinazione, diventa interamente monoclinica.

Le polveri catalitiche sono state preparate tramite la tecnica di impregnazione dry dei supporti, descritta nel capitolo 3, usando una soluzione di Pd(NO₃)₂.

I dati utilizzati per le preparazioni sono riportati nella tabella seguente.

Catalizzatore	V _{pori} (cm ³ /g)	Supporto (g)	V _{tot} (cm ³)	Pd (g)	V _{sol} per carico Pd (ml)	$\frac{10}{R}$ (ml)
2% Pd/Al ₂ O ₃	0,49	10	4,9	0,204	0,974	1,99
2% Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	0,28	10	2,8	0,204	0,974	3,48
2% Pd/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	0,49	10	4,9	0,204	0,974	1,99
2% Pd/ZrO ₂	0,17	10	1,7	0,204	0,974	5,73

Tabella 4.2 – Dati utilizzati per la preparazione delle polveri catalitiche tramite impregnazione dry

I campioni, dopo essiccamento a 110°C per 2 h, sono stati calcinati in aria con scalata termica a 2°C/min, hold a 600° C per 10 h e raffreddati a 2°C/min fino a temperatura ambiente; sono stati quindi caratterizzati mediante diverse analisi: AAS, chemisorbimento con H₂ e XRD.

I risultati delle analisi di AAS e chemisorbimento con H₂ dei campioni freschi sono riportati nella tabella 4.3.

Catalizzatore	Carico nominale di Pd (% w/w)	Carico effettivo di Pd (% w/w)	Dispersione del Pd con chemisorbimento di H₂ (%)	Diametro particelle con chemisorbimento di H₂ (nm)
2% Pd/Al₂O₃	2	2,03	21	5
2% Pd/CeO₂-Al₂O₃	2	2,02	13	13
2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃	2	2,01	12	11
2% Pd/ZrO₂	2	2,19	4	27

Tabella 4.3 – Caratteristiche dei catalizzatori freschi

In tutti i casi, i carichi effettivi di Pd, valutati mediante analisi di assorbimento atomico (AAS) sono in linea con i valori nominali.

Le analisi di chemisorbimento con H₂ mostrano che il sistema con la maggior dispersione di Pd (21%) è il 2% Pd/Al₂O₃, che presenta coerentemente il diametro delle particelle più basso (5 nm) tra i campioni investigati, mentre quello con la dispersione più bassa (4%) e la dimensione delle particelle maggiore (27 nm) è il catalizzatore 2% Pd/ZrO₂; i sistemi supportati su ceria/allumina e ossido di lantanio/allumina presentano valori di dispersione e di diametro delle particelle simili tra loro e intermedi rispetto ai due campioni precedenti: 13% e 12% per quanto riguarda la dispersione, 13 e 11 nm per le dimensioni delle particelle. In figura 4.1 sono riportati gli spettri XRD dei campioni investigati.

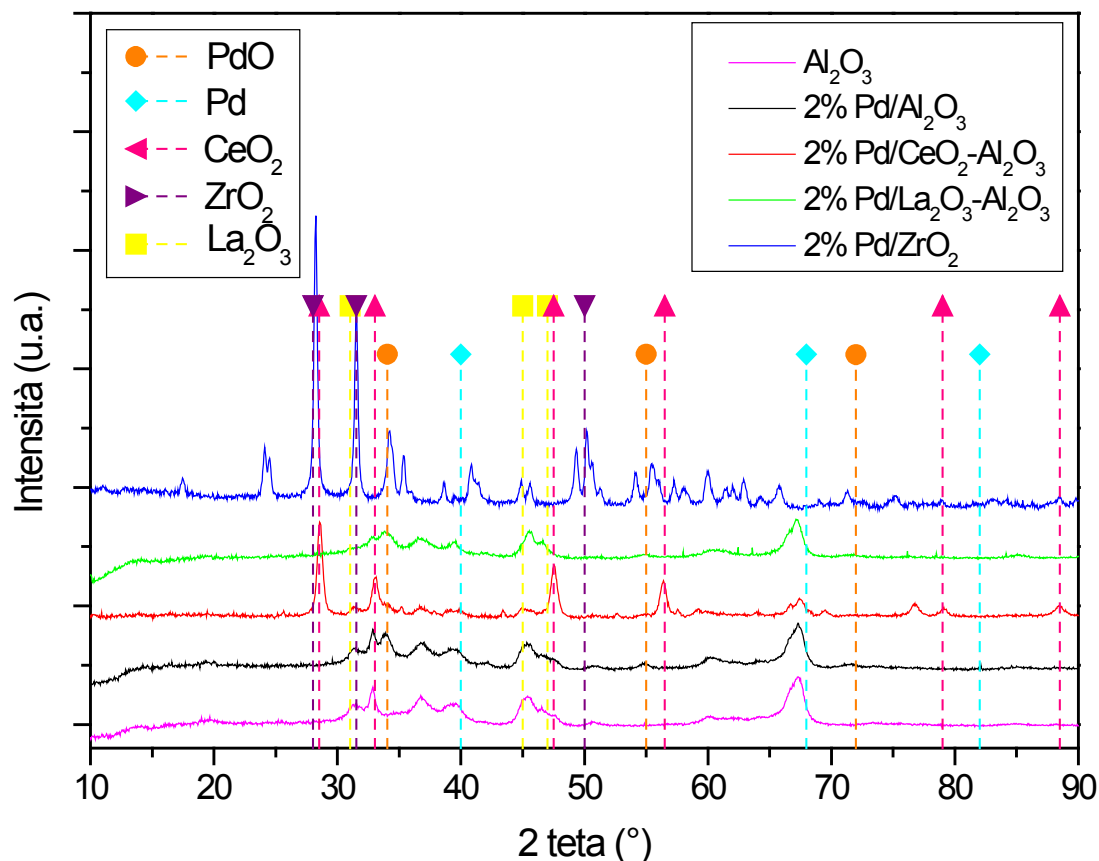


Figura 4.1 – Spettri XRD per i catalizzatori freschi

L'analisi XRD relativa al sistema 2% Pd/Al₂O₃ evidenzia la presenza di picchi corrispondenti alla fase di PdO, mentre non è stato rilevato Pd nella forma metallica. Per i sistemi 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂ non si riescono a distinguere picchi di PdO in quanto i loro riflessi sono localizzati in posizioni molto prossime ai riflessi della ceria, dell'ossido di lantanio e della zirconia (monoclina) rispettivamente, i cui picchi nascondono pertanto i picchi di PdO. Anche in questi campioni non è stata riscontrata la presenza di Pd in forma metallica.

I sistemi freschi sono stati sottoposti a 5 cicli di TPO fino a 900°C, temperatura sufficiente a garantire la completa decomposizione del PdO a Pd metallico, per valutare le proprietà di ossido/riduzione termica del palladio.

L'andamento dei segnali di O₂ in funzione della T sono riportati in figura 4.2; ai picchi positivi corrisponde un consumo di ossigeno, a quelli negativi è associato un rilascio di O₂.

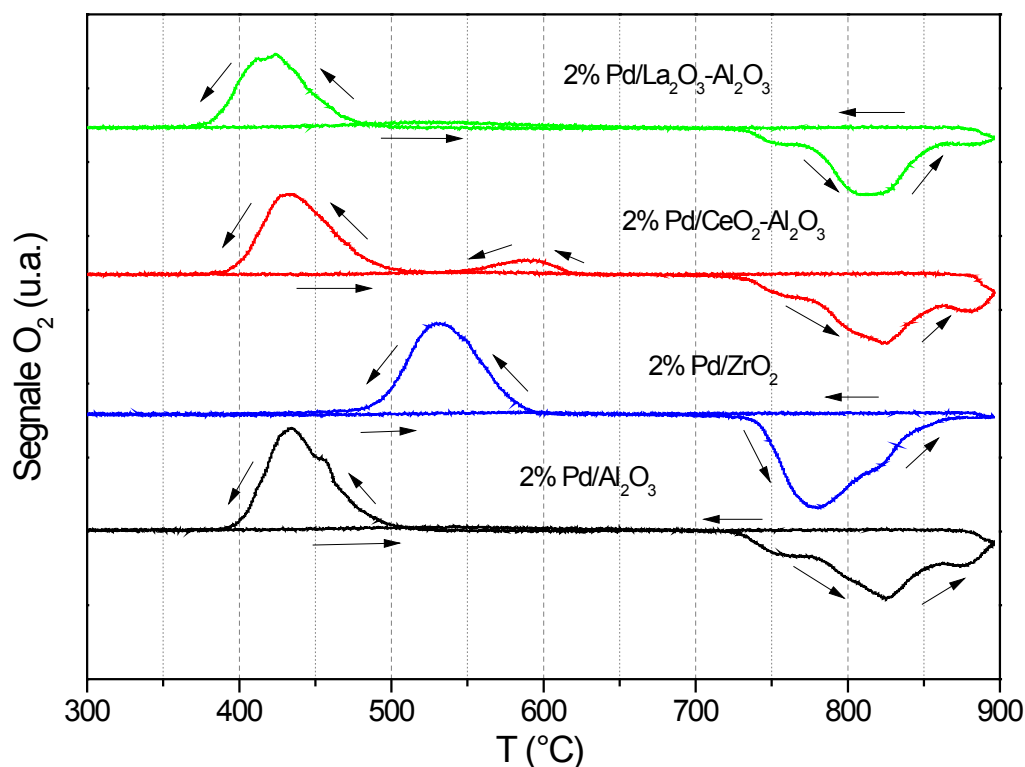


Figura 4.2 – Segnale O₂ in funzione della temperatura durante le prove TPO

Per il catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃ il profilo di raffreddamento mostra un consumo di ossigeno tra 370°C e 500°C, associato alla riossidazione del Pd ridotto termicamente durante il precedente ciclo ad alta temperatura; durante la seguente rampa di riscaldamento si ha un altro picco di consumo, largo e di altezza ridotta, nel range 420-650°C, dovuto al completamento del processo di riossidazione. A temperature più alte, un picco di rilascio di O₂, associato alla riduzione del PdO precedentemente formatosi, comincia a 720°C e non è ancora completato a 900°C; questo picco mostra principalmente tre spalle, incentrate a 750°C, 825°C e 880°C.

I picchi di riduzione osservati per i campioni supportati su allumina drogata (2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃) presentano, analogamente a quanto osservato per il sistema 2%Pd/Al₂O₃, gli stessi tre picchi (750°C, 825°C e 880°C), di intensità relativa variabile da campione a campione. In presenza di CeO₂ si osserva un modesto incremento del secondo picco di decomposizione (825°C) rispetto al primo (750°C), mentre l'aggiunta di La₂O₃ non varia sostanzialmente le proprietà di decomposizione del PdO.

Nel caso del 2% Pd/ZrO₂ è presente un solo picco principale, incentrato a circa 770°C, con una piccola spalla a 830°C.

Il picco di consumo di O₂, associato alla riossidazione del palladio metallico a PdO, inizia ad una temperatura più bassa (490-350°C) per il campione 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃; per gli altri due campioni i picchi di riossidazione cominciano a temperature più alte, sempre rispetto al catalizzatore supportato su allumina, in particolare a 600-450°C e 630-480°C per il catalizzatore con zirconia e quello con ceria, rispettivamente. Il campione 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ mostra due picchi di riossidazione durante il raffreddamento: uno a bassa temperatura, tra 380 e 520°C e uno ad alta temperatura, più piccolo del precedente, tra 520 e 630°C.

La tabella 4.4 riporta la frazione di palladio ridotto e riformato durante il ciclo di TPO di figura 4.2.

Catalizzatore	Pd riossidato rampa di raffreddamento	Pd riossidato rampa di riscaldamento	Totale Pd riossidato	PdO ridotto
2% Pd/Al₂O₃	0,90	0,06	0,96	1,08
2% Pd/CeO₂-Al₂O₃	0,99	0,02	1,01	1,00
2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃	0,76	0,24	1,00	1,10
2% Pd/ZrO₂	1,01	0	1,01	1,08

Tabella 4.4 – Frazione di PdO ridotto e riformatosi durante le rampe di riscaldamento e raffreddamento dei cicli di TPO riportati in figura 4.2

La quantità totale di palladio riossidato, sia durante la fase di raffreddamento sia durante il riscaldamento successivo, corrisponde al 100% del carico di palladio in tutti i campioni presi in esame e, coerentemente, anche la frazione di PdO ridotto coinvolge tutto il palladio presente. Tuttavia, mentre nei campioni 2% Pd/Al₂O₃, 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂ il processo di riossidazione è praticamente completato durante la fase di raffreddamento, per il catalizzatore 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ solo il 76% del Pd totale è riossidato durante la rampa di raffreddamento, e il processo è completato nella regione di bassa temperatura del ramo di riscaldamento.

I risultati di caratterizzazione sopra riportati mostrano che:

- L'aggiunta di ceria oppure ossido di lantanio all'allumina determina una diminuzione dell'area superficiale del supporto, in linea con quanto affermato dalla letteratura [45]. In particolare, all'aumentare del carico di ceria nel supporto si ha una diminuzione progressiva dell'area superficiale [45,57], mentre, per il supporto drogato con ossido di lantanio, in seguito alla diminuzione iniziale dovuta all'aggiunta del composto drogante, si ha un incremento di area superficiale al crescere della quantità di ossido di lantanio presente nel supporto. La CeO_2 cristallizza, come si può dedurre dagli spettri XRD, mentre il La_2O_3 si disperde sulla superficie dell'allumina. Né l'una né l'altro entrano nel reticolo dell'allumina, a causa delle grandi dimensioni dei cationi La^{3+} e Ce^{4+} rispetto ad Al^{3+} . L'effetto stabilizzante del La_2O_3 è conclamato, sebbene il meccanismo non sia del tutto compreso, e può coinvolgere la formazione di fasi superficiali quali LaAlO_3 o $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$;
- Il volume dei pori del supporto è ridotto dall'aggiunta di ceria (da 0,49 a 0,28 cm^3/g), mentre rimane invariato in seguito al drogaggio con ossido di lantanio: i motivi di questo comportamento vanno ricercati nella diversa forma in cui i due composti sono depositati sull'allumina, secondo quanto sopra riportato [45];
- Il catalizzatore che presenta la più bassa dispersione di palladio è il 2% Pd/ ZrO_2 (4%), mentre quello con la più alta dispersione (21%) è il 2% Pd/ Al_2O_3 : la dispersione del palladio sul supporto sembra essere direttamente legata all'area superficiale di quest'ultimo, poiché la zirconia presenta l'area superficiale più bassa tra i campioni investigati, mentre l'allumina possiede quella maggiore.

Le prove di TPO, invece, evidenziano che:

- In presenza di Al_2O_3 si osservano tre picchi di decomposizione (750°C, 825°C e 880°C) associati a differenti forme di PdO, che presentano differente stabilità termica: PdO a contatto con Pd metallico, PdO isolato e PdO che interagisce in maniera marcata col supporto [22];
- Calcoli sull'equilibrio termodinamico per la reazione di dissociazione del PdO a Pd metallico ($\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}^0 + 1/2 \text{O}_2$), sono stati utilizzati per temperatura di decomposizione del PdO per una data pressione parziale di O_2 ; per il calcolo è stata

usata l'espressione di $\Delta G_R^0(T)$ riportata nella bibliografia [71]. A 0,02 atm di O_2 , condizioni operative della TPO condotta, si ha che, per il campione 2% Pd/ Al_2O_3 , la decomposizione termica del PdO avviene a 715°C, valore in linea con la soglia determinata sperimentalmente (720°C): questo suggerisce che la decomposizione termica del PdO è controllata dalla termodinamica e coinvolge tre specie principali di PdO, con differente stabilità termica. Nel caso degli altri campioni studiati, l'andamento dei profili di O_2 è qualitativamente simile a quello descritto per il campione supportato su allumina. Per ciascun catalizzatore, la riduzione del PdO avviene tra 720°C e 900°C, indipendentemente dal tipo di supporto, confermando che la decomposizione del palladio ossido è un processo controllato dalla termodinamica, come già osservato per il campione 2% Pd/ Al_2O_3 ;

- I dati ottenuti sembrano indicare che il tipo di supporto influenza la quantità relativa delle differenti specie di PdO, mentre non influenza l'onset della decomposizione [13]; in particolare, nel caso del catalizzatore supportato su zirconia, la maggior parte del palladio è presente nella forma termicamente meno stabile, mentre la specie di PdO più stabile è solo una piccola parte;
- Per quanto riguarda la riossidazione del Pd, invece, il supporto sembra influenzare l'onset del processo: per il catalizzatore drogato con La_2O_3 la riossidazione avviene a temperatura più bassa rispetto a quello supportato su allumina, mentre per gli altri campioni la temperatura di riossidazione è più alta. Il catalizzatore supportato su ceria/allumina presenta due picchi di consumo di ossigeno, uno ad alta e uno a bassa temperatura: in accordo con la letteratura [13], il picco ad alta temperatura è associato al palladio in contatto con la ceria, mentre quello a bassa T è associato al Pd in contatto con l'allumina.

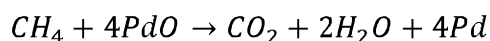
4.3 Risultati

4.3.1 Condizionamento mediante cicli alternati di combustione/riduzione in atmosfere contenenti CH₄

Come esposto precedentemente, tutti i catalizzatori freschi sono stati sottoposti ad un trattamento di condizionamento mediante combustione in condizioni lean alternata a pulsali di riduzione in CH₄, a temperatura pari a 350°C; per le modalità di esecuzione del trattamento, si faccia riferimento al paragrafo 2.3.1.1.

In figura 4.3 è riportato l'andamento delle concentrazioni di CH₄, CO₂ e H₂ durante un tipico ciclo di condizionamento, costituito da una fase di combustione magra, un pulso riducente e un'ulteriore fase di combustione magra; gli spazi compresi tra le linee tratteggiate rappresentano i periodi di purga, utilizzati per separare le atmosfere ossidante e riducente.

Si può osservare, nelle fasi iniziali del pulso riducente, un picco di produzione di CO₂ seguito dal raggiungimento di un plateau: il consumo di metano relativo al picco osservato, associato al rilascio di CO₂ e H₂O, è dovuto al processo di riduzione di tutto il PdO contenuto nel catalizzatore, secondo la seguente stechiometria:



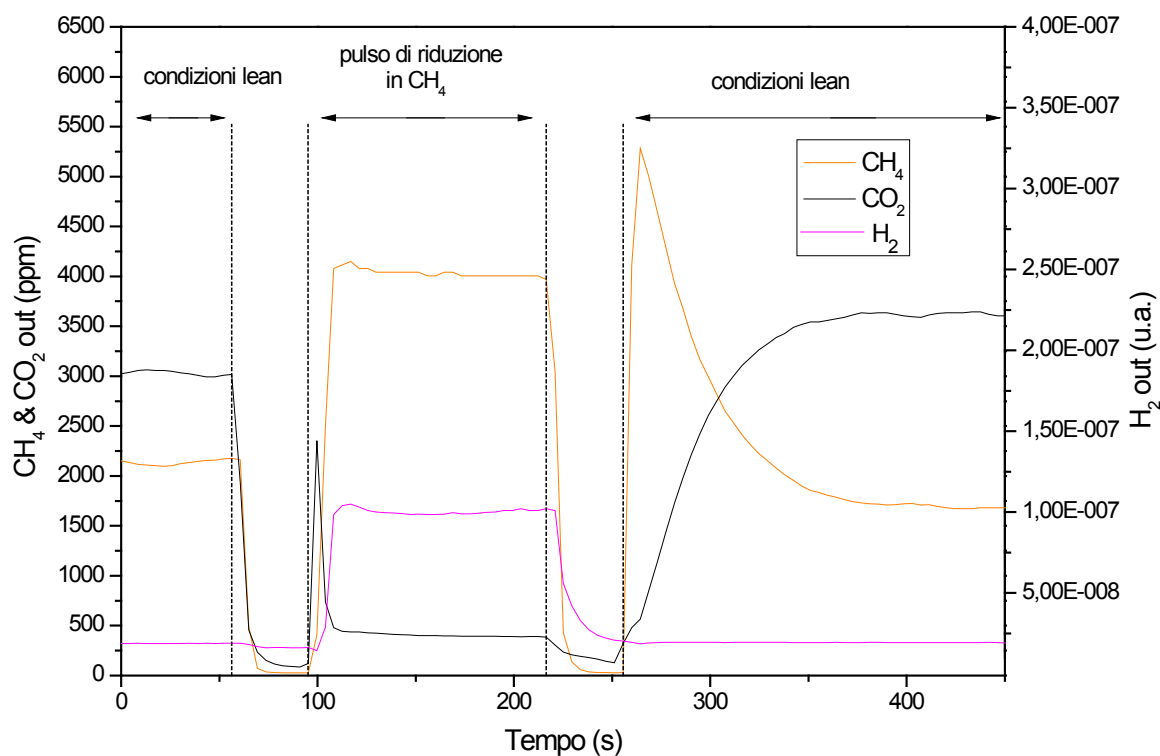


Figura 4.3 – Dinamica del consumo di CH₄ e della produzione di CO₂ e H₂ nell'intorno di un pulso riducente

In seguito al picco di produzione di CO₂, si può notare un aumento della produzione di H₂, che dura fino alla fine del pulso.

In seguito al ripristino delle condizioni di combustione magra, si osserva un aumento graduale del consumo di metano e della produzione di CO₂, che raggiungono un massimo a circa 200 secondi dall'inizio della nuova fase di combustione.

Il chimismo appena descritto, riferito a un generico pulso ed agli istanti immediatamente precedenti e successivi allo stesso, rimane invariato per tutta la durata del trattamento e per tutti i catalizzatori investigati.

La figura 4.4 mostra l'andamento della conversione in funzione del numero di pulsi di condizionamento effettuati per i quattro sistemi investigati:

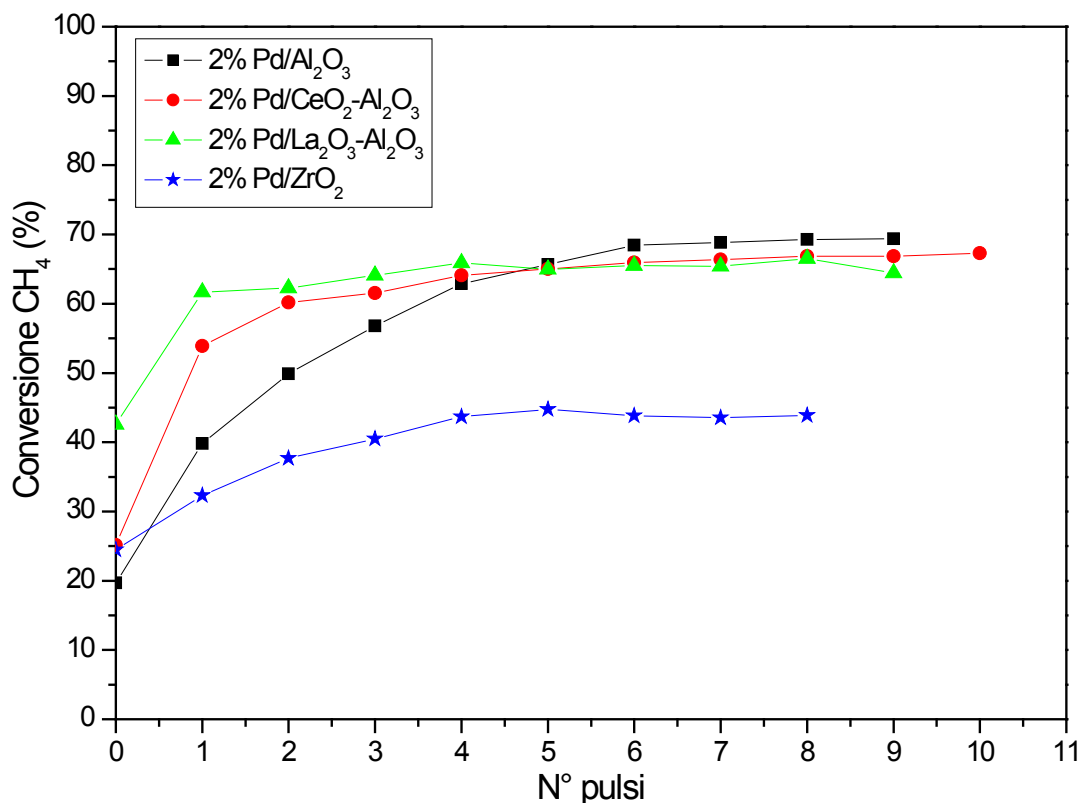


Figura 4.4 – Andamento della conversione di CH₄ in funzione del numero di puls effettuati

Si osserva, per tutti i campioni, un graduale aumento di attività, pulso dopo pulso, fino al raggiungimento di prestazioni catalitiche stabili, cioè riproducibili ad ogni successivo pulso effettuato.

Il campione 2% Pd/Al₂O₃ parte da una conversione del catalizzatore fresco del 20% e raggiunge un livello di attività stabile pari al 70% dopo circa 6-7 puls, il sistema 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ parte dal 25% di conversione e raggiunge un valore finale di attività del 65%, anch'esso dopo circa 7 puls. Il catalizzatore 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ presenta una conversione iniziale del 42% e arriva ad un valore stabile pari a 65%, dopo aver effettuato 5-6 puls, infine il campione 2% Pd/ZrO₂ ha un valore di attività iniziale pari al 25% e raggiunge un valore finale di conversione del 40% dopo 7-8 puls. E' possibile osservare l'andamento delle curve di conversione in funzione del tempo per i quattro campioni durante il condizionamento in figura 4.5.

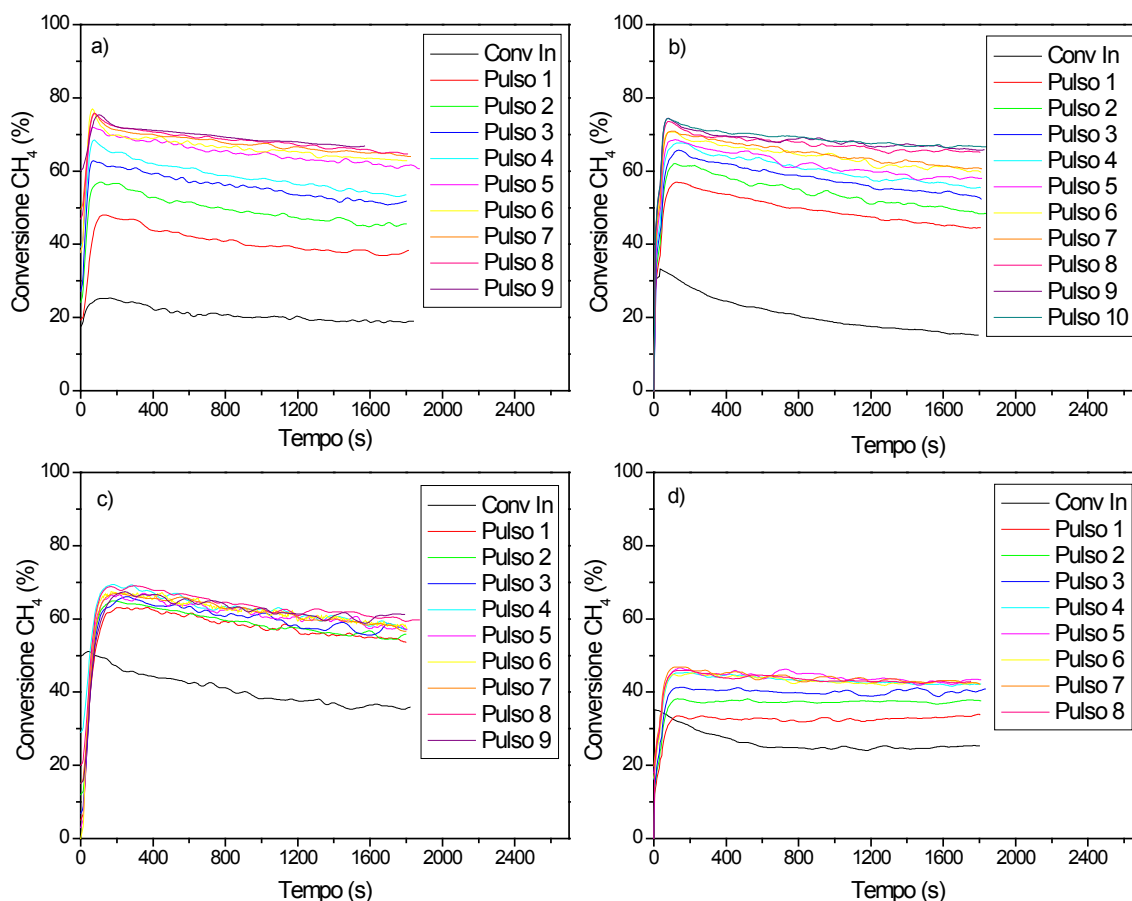
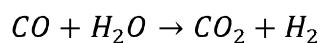
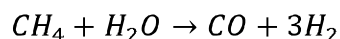


Figura 4.5 – Curve di conversione in funzione del tempo durante condizionamento per il campione 2% Pd/Al₂O₃ (a), 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ (b), 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ (c) e 2% Pd/ZrO₂ (d)

Durante il pulso di riduzione sopra mostrato (figura 4.3), il picco di CO₂ osservato è legato al fenomeno di riduzione del PdO a Pd metallico, mentre la produzione di H₂ è dovuta all'insorgenza, sul Pd metallico appena formatosi, sia della reazione di water-gas shift:



sia della reazione di steam reforming del metano, che ha luogo anch'essa sul palladio metallico:



Nella fase immediatamente successiva al ripristino delle condizioni di combustione magra, l'aumento graduale del consumo di CH₄ e di produzione della CO₂, fino al raggiungimento di un massimo, è dovuto al fenomeno di riattivazione del catalizzatore: infatti, in atmosfera ossidante, il palladio metallico formato durante il pulso di riduzione si riossida a PdO, che costituisce la fase attiva del catalizzatore. Tale processo di

riattivazione, per tutti i catalizzatori presi in esame, è completato entro circa 300 secondi dal ripristino delle condizioni ossidanti; una volta completato il processo di riossidazione, la conversione di CH₄ in seguito al pulso di riduzione risulta maggiore di quella precedente al pulso [72].

Il trattamento effettuato ha portato un aumento di attività catalitica in tutti i sistemi investigati, stabilizzandone le prestazioni. Tale aumento di attività è stato ampiamente trattato in una tesi precedente [72], ed è correlato a un aumento di riducibilità del palladio.

4.3.2 Attività catalitica: effetto del rapporto O₂/CH₄

Nei paragrafi seguenti è stata studiata l'attività di combustione catalitica dei campioni precedentemente condizionati in due atmosfere di reazione:

- Combustione magra, con condizioni operative: 0,5% CH₄, 4% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio, GHSV = 150000 h⁻¹, P atmosferica;
- Combustione stechiometrica: con condizioni operative: 0,5% CH₄, 1% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio, GHSV = 150000 h⁻¹, P atmosferica.

I catalizzatori sono stati testati in ciascuna di queste condizioni di reazione a tre diverse temperature: 325, 350 e 375°C, secondo le modalità di prova esposte al paragrafo 2.3.1.2.

4.3.2.1 Condizioni lean

La figura 4.6 mostra l'andamento dell'attività catalitica dei quattro sistemi investigati in condizioni di combustione magra alle temperature di 325°C (a), 350°C (b) e 375°C (c).

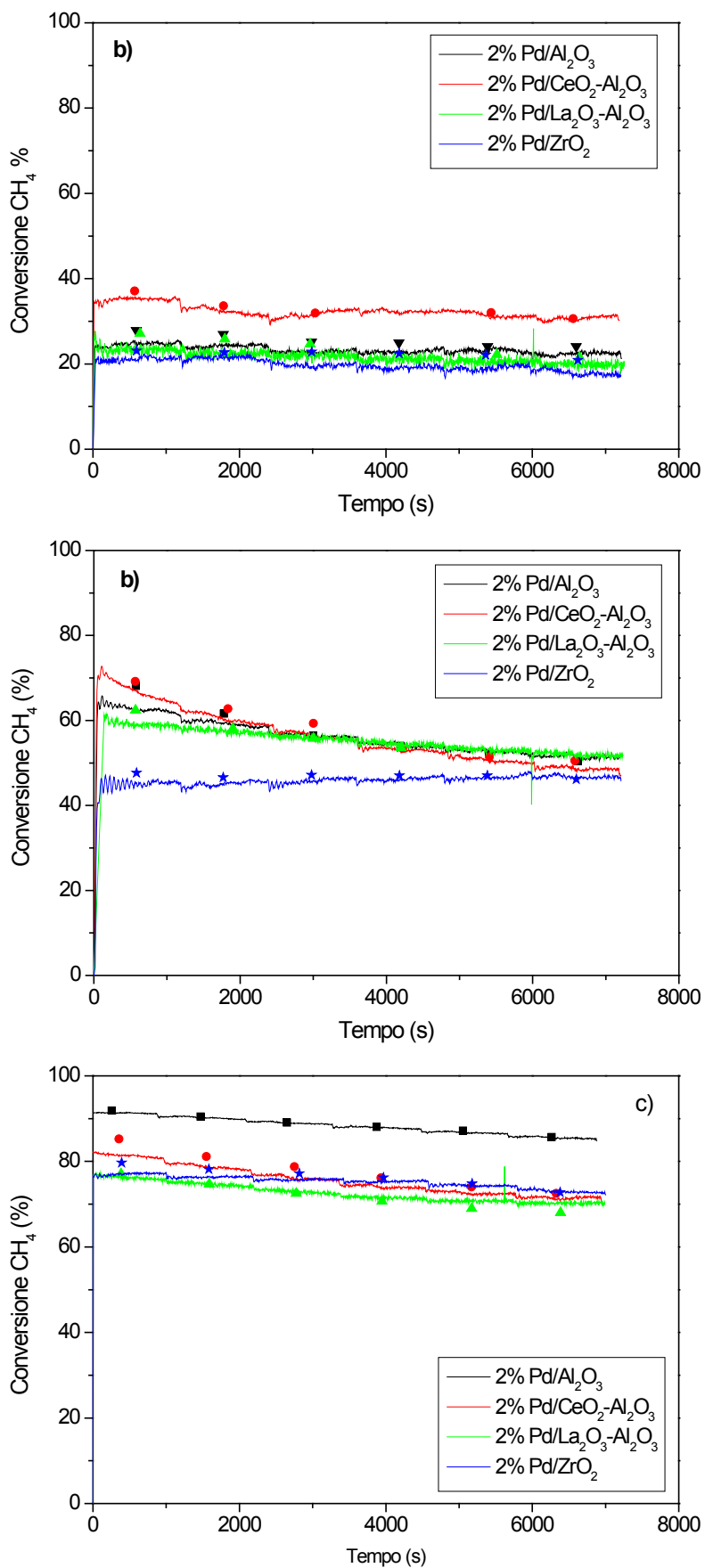


Figura 4.6 – Attività catalitica in funzione del tempo in condizioni lean a 325°C (a), 350°C (b) e 375°C (c); i simboli indicano i punti di conversione ottenuti con il GC

Osservando i dati ottenuti a 350°C (figura 4.6b), si ha che la conversione iniziale di CH₄ è del 68% per il catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃, del 69% per il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, del 62% per il sistema 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ e del 48% per il campione 2% Pd/ZrO₂. La scala di reattività a questa temperatura è pertanto: 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ > 2% Pd/Al₂O₃ > 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ > 2% Pd/ZrO₂.

Il catalizzatore 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ presenta un marcato trend di disattivazione nel tempo che fa passare l'attività dal valore iniziale (68%) al 51%, con una perdita di 18 punti di conversione; il sistema 2% Pd/Al₂O₃ si disattiva anch'esso, passando dal 68% di conversione di CH₄ iniziale al 50% finale, perdendo, in 2 h, il 18% di attività. Il catalizzatore drogato con ossido di lantanio passa dall'iniziale 62% di conversione di CH₄ al 54%, con una perdita di 8 punti percentuali, mentre il campione 2% Pd/ZrO₂ perde solo il 2% di conversione nell'arco delle due ore di combustione, passando dal 48 al 46%.

Come si può osservare dal grafico e dai dati sopra riportati, il sistema che presenta la disattivazione più veloce è quello drogato con ceria, seguito dal 2% Pd/Al₂O₃; il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ si disattiva più lentamente dei precedenti due campioni, mentre il catalizzatore supportato su zirconia presenta un andamento della conversione di metano quasi costante nel tempo.

A 325°C (figura 4.6a), il valore di conversione per tutti i catalizzatori diminuisce: l'attività iniziale di combustione catalitica in condizioni lean è 28% per il catalizzatore supportato su allumina, 37% per il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, 27% per il sistema drogato con ossido di lantanio e 23% per il 2% Pd/ZrO₂. La scala di reattività rimane invariata rispetto ai dati ottenuti a 350°C: 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ > 2% Pd/Al₂O₃ ≈ 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ ≈ 2% Pd/ZrO₂.

Le differenze di attività tra i catalizzatori, però, si modificano: il sistema supportato su zirconia, ad esempio, presenta ancora l'attività più bassa, ma in questo caso è confrontabile con quella dei catalizzatori 2% Pd/Al₂O₃ e 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃, con una differenza del 5 e 4% rispettivamente, a fronte di un gap del 20 e 14% a 350°C. Anche la differenza di conversione iniziale tra i campioni supportati su allumina e ossido di lantanio/allumina è molto minore a 325°C (1%) rispetto al dato a 350°C (6%); infine, il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ è ancora il catalizzatore con le prestazioni migliori, ma a 325°C questa superiorità è molto più netta che a 350°C, con un 10% circa di conversione in più rispetto agli altri catalizzatori.

Le curve a 325°C appaiono più stabili che a 350°C: il catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃ presenta una perdita di conversione del metano del 3% (da 27 a 24%), il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ perde, nell'arco di due ore, 6 punti di conversione, il campione 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ subisce una disattivazione del 5% e il 2% Pd/ZrO₂ perde solo il 2% di conversione. Come nel caso a 350°C, il catalizzatore che subisce la disattivazione maggiore è quello drogato con ceria, seguito da 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃, 2% Pd/Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂; quest'ultimo si conferma essere il catalizzatore più stabile.

A 375°C (figura 4.6c), il catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃ ha attività iniziale pari al 92%, il campione supportato su ceria/allumina converte l'85% del CH₄, il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ ha conversione iniziale pari al 77% e il sistema 2% Pd/ZrO₂ presenta una conversione dell'80% di metano. Le attività di tutti i catalizzatori aumentano, se confrontate con quelle a 350°C, e varia anche l'ordine di reazione: a 375°C si ha che 2% Pd/Al₂O₃ > 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ > 2% Pd/ZrO₂ > 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃.

Anche le differenze di attività tra i vari catalizzatori si modificano: il campione drogato con ossido di lantanio a questa temperatura presenta l'attività minore, superato di 3 punti di conversione percentuali dal 2% Pd/ZrO₂, mentre il 2% Pd/Al₂O₃ ha prestazioni nettamente migliori degli altri catalizzatori, con una differenza rispetto alla ceria di 7 punti percentuali.

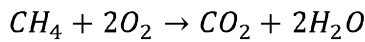
Tutti i catalizzatori presentano una stabilità maggiore a 375°C rispetto a 350°C: il 2% Pd/Al₂O₃ perde infatti il 7% di conversione da inizio a fine prova, il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ subisce una disattivazione del 12%, il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ vede diminuire la sua conversione di 9 punti e il 2% Pd/ZrO₂ subisce una perdita del 7%. Come nel caso a 350°C, il catalizzatore che sembra disattivarsi più rapidamente è quello supportato su ceria/allumina, seppur in maniera minore che nel caso precedente; il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ si disattiva con velocità simile, mentre i catalizzatori che a questa temperatura risultano più stabili sono quelli supportati su allumina e zirconia.

Con i dati di conversione alle diverse temperature sopra riportati, è stato possibile stimare le energie di attivazione dei quattro catalizzatori investigati; la procedura per il calcolo è di seguito esposta.

Le energie di attivazione dei campioni sono state calcolate assumendo un comportamento del reattore di tipo Plug-Flow e una cinetica della reazione di

combustione del metano del primo ordine rispetto alla pressione parziale del CH_4 e di ordine -1 rispetto alla pressione parziale dell'acqua [34-36].

Per il calcolo delle energie di attivazione, considerando la reazione di combustione del metano:



È possibile scrivere il bilancio materiale per il CH_4 lungo il reattore plug-flow:

$$\frac{dF_{CH_4}}{dW_{cat}} = -r_{CH_4}(T) = -K \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2O}}$$

Dove:

$r_{CH_4}(T)$ è la velocità di reazione espressa in $\frac{\text{moli}_{CH_4}}{\text{s} \cdot \text{grammi}_{cat}}$.

Esprimendo la portata molare di metano F_{CH_4} in funzione della conversione:

$$F_{CH_4} = F_{tot} \cdot X_{CH_4} = F_{tot}^0 \cdot (1 - \chi_{CH_4}) = F_{tot}^0 \cdot X_{CH_4}^0 \cdot (1 - \chi_{CH_4})$$

E analogamente si esprime la P_{CH_4} in funzione della conversione di metano:

$$P_{CH_4} = P \cdot X_{CH_4} = P \cdot \frac{F_{CH_4}}{F_{tot}} = P \cdot \frac{F_{tot}^0 \cdot X_{CH_4}^0 \cdot (1 - \chi_{CH_4})}{F_{tot}}$$

Poiché la reazione di combustione del metano avviene senza variazione del numero di moli e il sistema è fortemente diluito a causa delle alte concentrazioni di He nella miscela, l'equazione precedente può essere riscritta come segue:

$$P_{CH_4} = P \cdot X_{CH_4}^0 \cdot (1 - \chi_{CH_4})$$

La stessa procedura è stata effettuata per l'acqua:

$$F_{H_2O} = F_{H_2O}^0 + 2F_{CH_4}^0 \cdot \chi_{CH_4} = F_{tot}^0 \cdot (X_{H_2O}^0 + 2X_{CH_4}^0 \cdot \chi_{CH_4})$$

$$P_{H_2O} = P \cdot X_{H_2O} = P \cdot (X_{H_2O}^0 + 2X_{CH_4}^0 \cdot \chi_{CH_4})$$

Sostituendo le espressioni delle pressioni parziali di metano e acqua e della portata molare di metano nel bilancio materiale e integrando l'equazione ottenuta, è possibile

trovare il legame tra la costante cinetica K e la conversione di metano, note le condizioni di alimentazione ($F_{tot}^0, X_{CH_4}^0, X_{H_2O}^0$) e il peso di catalizzatore W_{cat} :

$$K(T) = \frac{F_{tot}^0}{W_{cat}} \cdot [-(X_{H_2O}^0 + 2X_{CH_4}^0) \cdot \ln(1 - \chi_{CH_4}) - 2X_{CH_4}^0 \cdot \chi_{CH_4}]$$

I simboli utilizzati nei calcoli indicano:

$F_{CH_4}^0, F_{CH_4}$ = portata molare di metano in ingresso e uscita dal reattore;

$X_{CH_4}^0, X_{CH_4}$ = frazione molare di metano in ingresso e uscita dal reattore;

P_{CH_4} = pressione parziale di metano in uscita dal reattore;

$F_{H_2O}^0, F_{H_2O}$ = portata molare di acqua in ingresso e uscita dal reattore;

$X_{H_2O}^0, X_{H_2O}$ = frazione molare di acqua in ingresso e uscita dal reattore;

P_{H_2O} = pressione parziale di acqua in uscita dal reattore;

F_{tot}^0, F_{tot} = portata molare totale in ingresso e in uscita dal reattore;

χ_{CH_4} = conversione di metano;

W_{cat} = peso di catalizzatore;

P = pressione.

Diagrammando $\ln[K(T)]$ in funzione di $1/T$ ("Arrhenius plot", vedi figura 4.7) si ottiene una retta la cui pendenza vale $-E_{att}/R$, dove R è la costante dei gas perfetti; nel grafico i punti rappresentano i dati sperimentali e le linee continue rappresentano le rette di regressione. Le energie di attivazione così calcolate sono riportate in tabella 4.6.

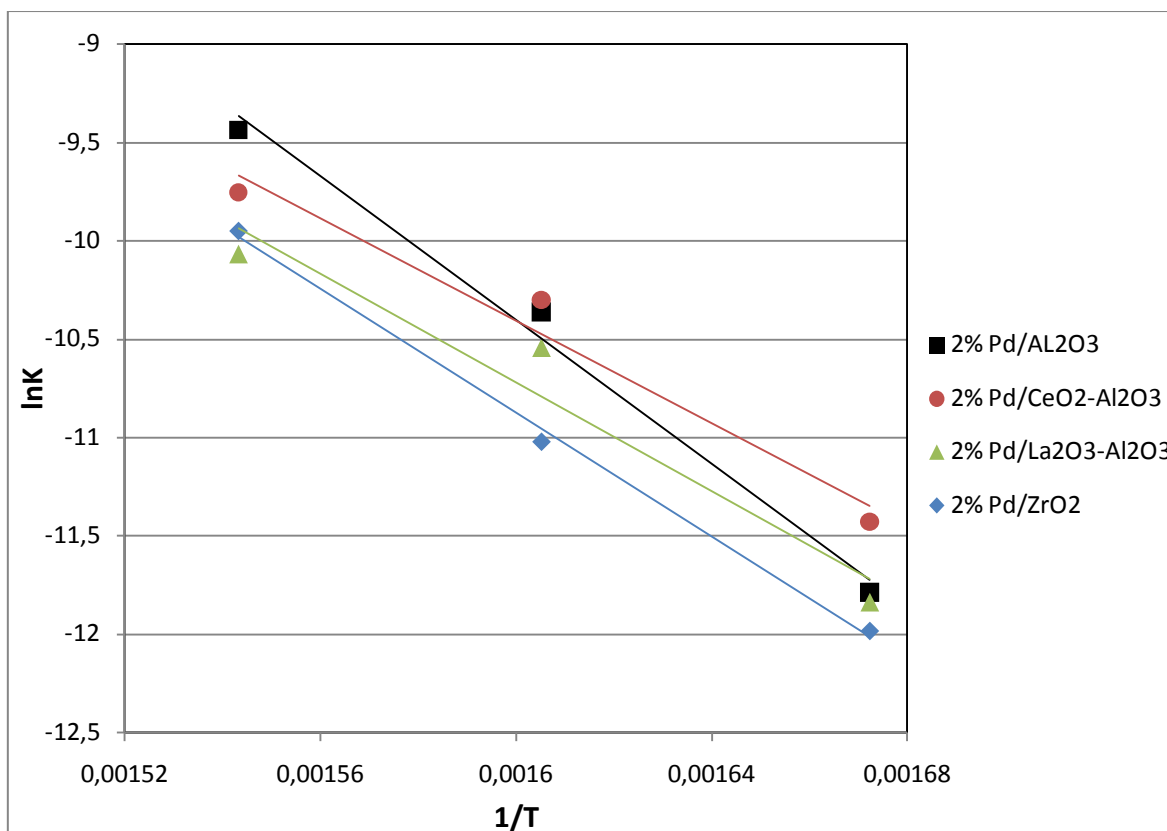


Figura 4.7 – “Arrhenius plot” per i campioni investigati in condizioni lean

Catalizzatore	Energia di attivazione (kj/mol)
2% Pd/Al ₂ O ₃	152
2% Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	108
2% Pd/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	114
2% Pd/ZrO ₂	131

Tabella 4.6 – Energie di attivazione in condizioni lean

L'ordine delle energie di attivazione è il seguente: 2% Pd/Al₂O₃ > 2% Pd/ZrO₂ > 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ > 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃.

Dai dati precedentemente mostrati è possibile osservare come il tipo di supporto impiegato influisca sull'attività catalitica del sistema. Osservando i grafici si può notare che il catalizzatore che presenta l'attività maggiore alle basse temperature (325-350°C) è

il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃: il drogaggio con ceria ha appunto lo scopo di aumentare le capacità ossidanti del sistema. Questo perché la CeO₂ presenta la caratteristica, nota in letteratura [45,58], di immagazzinare ossigeno, portando ad un miglioramento delle prestazioni catalitiche del campione. E' possibile notare maggiormente questo vantaggio osservando le curve a 325°C.

L'aggiunta di La₂O₃ all'allumina, invece, come si può notare, non produce nessun effetto benefico sull'attività catalitica del sistema investigato, dal momento che l'ossido di lantanio non possiede le caratteristiche di oxygen storage proprie della ceria [45]: le prestazioni del catalizzatore drogato con La₂O₃ sono pertanto paragonabili a quelle del catalizzatore supportato sulla sola allumina.

Il sistema supportato su zirconia, infine, presenta la conversione minore alle temperature più basse, nonostante sia attestata in letteratura [52,73,74] la capacità, anche del solo supporto, di essere attivo nell'ossidazione di metano. Performance basse sono probabilmente dovute alla minor dispersione del Pd sul supporto (a causa della bassa area superficiale della ZrO₂) [37], che porta ad una più difficile ossidazione del Pd [75] e alla maggior dimensione delle particelle di palladio supportate. Per quanto riguarda quest'ultimo aspetto, infatti, è noto dalla letteratura che particelle di Pd aventi grosse dimensioni (c.a > 15 nm) si ossidano in due fasi, una lenta e una veloce [23,72]: è possibile che questo influenzi l'attività del catalizzatore, diminuendola.

Per quanto riguarda la stabilità dei sistemi investigati, è possibile osservare, a tutte le temperature, un andamento decrescente della conversione del metano in funzione del tempo. Questo fenomeno è dovuto all'effetto di avvelenamento dell'H₂O sulla cinetica di reazione: infatti vari studi in letteratura [34-36], hanno dimostrato che l'acqua compete con il CH₄ per l'adsorbimento sui siti attivi del catalizzatore, riducendo l'attività dei catalizzatori nel tempo. In realtà non si tratta solo di un effetto competitivo che risulterebbe in un'inibizione istantanea, ma è presente un'ulteriore modificazione con tempi caratteristici più lunghi e poco compresa che porterebbe un deterioramento progressivo del catalizzatore nel tempo. Vari studi hanno dimostrato che tale avvelenamento è reversibile, ed è possibile ripristinare l'attività del catalizzatore effettuando un pulso di riduzione sul catalizzatore [72].

I risultati sopra riportati mostrano come il supporto influisca sulla stabilità del catalizzatore: a tutte le temperature, infatti, il sistema a base di zirconia mostra

un'attività pressoché costante durante tutto il tempo di svolgimento delle prove sperimentali, mentre gli altri campioni presentano una disattivazione progressiva; in particolare, osservando le curve relative al 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, si nota come questo catalizzatore subisca la disattivazione più veloce, specialmente a 350°C.

Mentre i dati di stabilità ottenuti a 350 e 375°C sono in accordo con quanto riportato in letteratura circa l'influenza della temperatura sull'effetto di inibizione dell'acqua sulla reazione (minore all'aumentare della temperatura) [34], i risultati a 325°C sono in disaccordo: dai grafici si osserva infatti una minore diminuzione della conversione di metano rispetto a ciò che si osserva a 350°C, contrariamente a quanto sarebbe lecito aspettarsi.

Le differenze di attività e stabilità tra i diversi supporti, come già visto in fase di descrizione dei dati, variano con la temperatura: a 350°C, infatti, il catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃ ha attività confrontabile con quella dei sistemi supportati su CeO₂-Al₂O₃ e La₂O₃-Al₂O₃, mentre a temperatura più bassa (325°C) 2% Pd/Al₂O₃ e 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ presentano attività simile, ma nettamente minore di quella del catalizzatore drogato con ceria. A 375°C, invece il campione supportato su allumina ha una conversione molto più alta degli altri catalizzatori: questo fenomeno è probabilmente da attribuire al fatto che alle basse temperature l'effetto di avvelenamento da H₂O è più forte e tende a diminuire all'aumentare della temperatura [34].

Le energie di attivazione calcolate sulla base dei dati sperimentali, 152 kJ/mol per il 2% Pd/Al₂O₃, 108 per il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, 114 per il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃, e 131 per il 2% Pd/ZrO₂, sono in linea con i valori riportati in letteratura [21,34,36,72].

4.3.2.2 Condizioni stechiometriche

La figura 4.8 mostra l'andamento dell'attività catalitica dei quattro sistemi investigati in condizioni di combustione stechiometrica alle temperature di 325°C (a), 350°C (b) e 375°C (c).

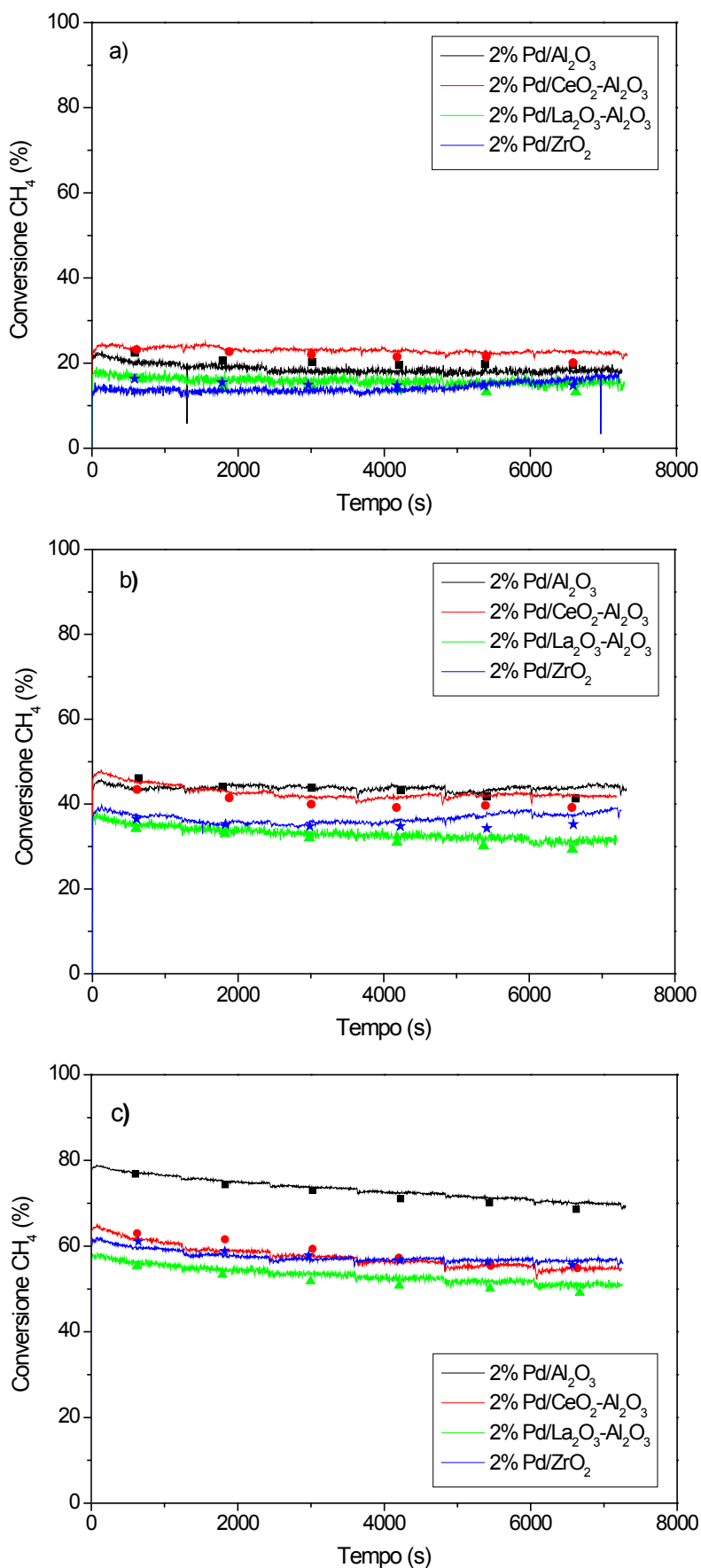


Figura 4.8 – Attività catalitica in funzione del tempo in condizioni stechiometriche a 325°C (a), 350°C (b) e 375°C (c); i simboli sono i punti di conversione ottenuti al GC

La figura 4.8a mostra che la conversione iniziale dei catalizzatori investigati a 350°C è del 46% per il catalizzatore supportato su allumina, 43% per il campione 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, 34% per il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ e 37% per il catalizzatore supportato su zirconia. L'ordine di reattività è pertanto: 2% Pd/Al₂O₃ > 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ > 2% Pd/ZrO₂ > 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃. Durante la durata della combustione il catalizzatore supportato su allumina passa dal 46 al 41% di conversione di CH₄ (perdita del 5% di attività), i sistemi 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ e 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ perdono rispettivamente 4 e 5 punti di conversione, e il campione 2% Pd/ZrO₂ presenta una perdita di 1 punto percentuale di conversione di metano: i catalizzatori che subiscono la disattivazione più rapida sono, quindi, quelli supportati su Al₂O₃ e La₂O₃-Al₂O₃, seguiti dal sistema 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃. Il catalizzatore a base di zirconia si rivela ancora una volta essere il più stabile.

Il grafico dell'andamento della conversione del metano a 325°C (figura 4.8b) mostra che il livello di attività catalitica per i sistemi analizzati è il seguente: 22% di conversione di metano per il 2% Pd/Al₂O₃, 23% per il sistema supportato su CeO₂-Al₂O₃, 16% per i catalizzatori 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂; la scala di reattività a 325°C è 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ ≈ 2% Pd/Al₂O₃ > 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ ≈ 2% Pd/ZrO₂.

La differenza di attività tra i catalizzatori si modifica passando da 350 a 325°C: il campione supportato con zirconia e il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ a questa temperatura presentano attività confrontabile tra loro, mentre a temperatura superiore vi è un distacco di 3 punti di conversione a favore del primo. La conversione è circa la stessa per il 2% Pd/Al₂O₃ e il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃; a 350°C l'attività del catalizzatore supportato su allumina era superiore di 3 punti percentuali.

Nell'arco delle due ore in cui si svolge la prova, il grafico mostra come la conversione del CH₄ diminuisca del 2% per il sistema a base di allumina (conversione finale di metano = 20%), del 3% per il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ (23% all'inizio, 20% alla fine) e per il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ (passa da 16 a 13% di conversione) e dell'1% per il catalizzatore supportato su zirconia. La disattivazione è più veloce per i catalizzatori supportati su CeO₂-Al₂O₃ e La₂O₃-Al₂O₃, seguiti da 2% Pd/Al₂O₃ e dal sistema basato su zirconia, che presenta la stabilità più alta.

A 375°C (figura 4.8c), il catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃ ha attività iniziale pari al 77%, il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ converte l'63% del CH₄, il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ ha conversione pari al 55% e il

sistema 2% Pd/ZrO₂ presenta una conversione del 61% di metano. L'attività catalitica dei sistemi investigati aumenta rispetto a quella registrata a 350°C e si nota una variazione anche dell'ordine di reattività: a 375°C si ha che 2% Pd/Al₂O₃ > 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ ≈ 2% Pd/ZrO₂ > 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃.

Anche le differenze di attività tra i vari catalizzatori si modificano: il 2% Pd/Al₂O₃ offre performance catalitiche nettamente migliori rispetto agli altri campioni, mentre simile è la conversione di CH₄ dei catalizzatori 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂, separati a 350°C da 6 punti di conversione. Il catalizzatore con l'attività più bassa è il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃.

Per quanto riguarda la stabilità, la perdita di attività è dell'8% per il 2% Pd/Al₂O₃ e per il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, di 6 punti di conversione per il sistema drogato con La₂O₃ e del 5% per il 2% Pd/ZrO₂. Il catalizzatore più stabile sembra essere quello supportato su zirconia, mentre i sistemi che subiscono la disattivazione più veloce sono 2% Pd/Al₂O₃ e 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃.

Per mezzo dei dati sopra esposti, come per le condizioni di combustione lean, anche per le condizioni stechiometriche sono state calcolate le energie di attivazione dei diversi campioni, facendo uso della procedura esposta nel paragrafo precedente. Gli "Arrhenius plot" sono riportati in figura 4.9: i punti rappresentano i dati sperimentali e le linee continue rappresentano le rette di regressione. Le energie di attivazione calcolate sono riportate in tabella 4.7.

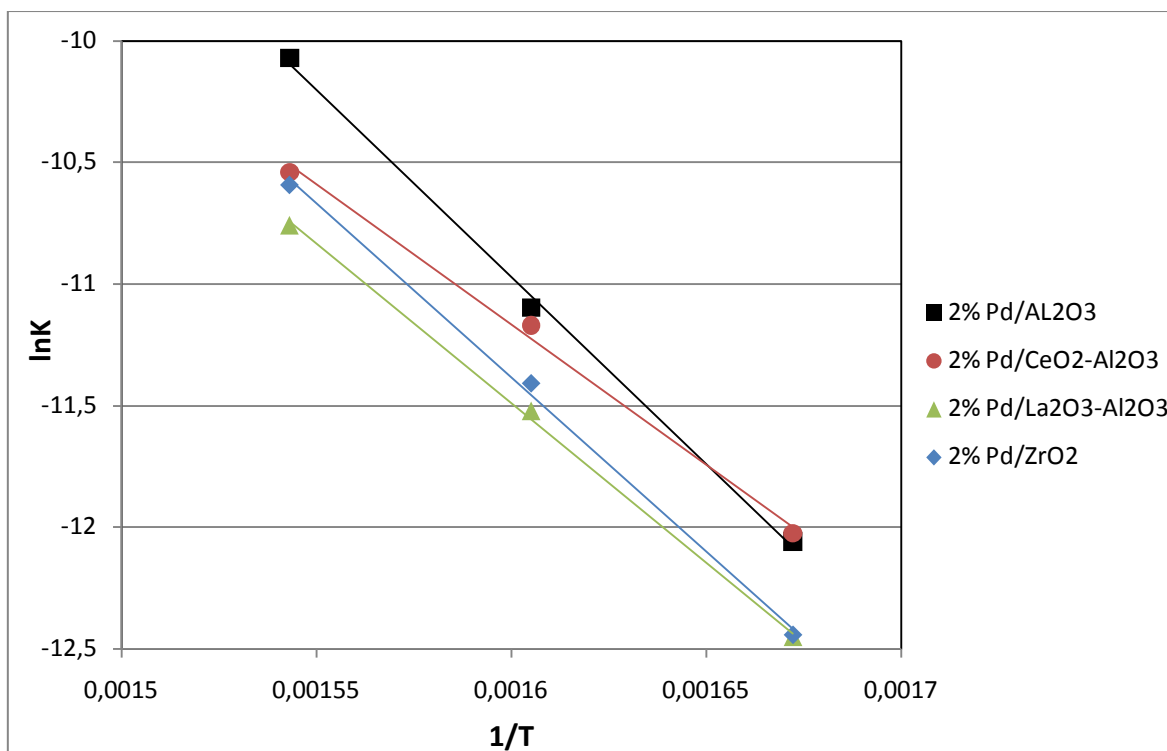


Figura 4.9 – “Arrhenius plot” per i campioni investigati in condizioni stechiometriche

Catalizzatore	Energia di attivazione (kj/mol)
2% Pd/Al ₂ O ₃	128
2% Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	96
2% Pd/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	109
2% Pd/ZrO ₂	119

Tabella 4.7 – Energie di attivazione in condizioni stechiometriche

Il catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃ possiede l’energia di attivazione più alta, 128 kj/mol, ed è seguito dal 2% Pd/ZrO₂ (119 kj/mol), dal 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ (109 kj/mol) e infine dal sistema supportato su CeO₂-Al₂O₃ (96 kj/mol); l’ordine delle energie di attivazione resta invariato rispetto alle condizioni lean.

I dati sopra riportati confermano la presenza di un effetto del supporto sull’attività dei catalizzatori. Come nel caso in condizioni di combustione magra, il catalizzatore 2%

Pd/CeO₂-Al₂O₃ presenta ancora l'attività più alta a bassa temperatura (325°C) in virtù delle caratteristiche di oxygen storage della ceria, ma la differenza con gli altri campioni è meno netta, in questo caso. In condizioni di combustione stechiometrica, inoltre, è ancora più evidente come il drogaggio con La₂O₃ non fornisca nessun beneficio in termini di attività: infatti in tutti i casi, e in special modo alle basse temperature, il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ è il sistema con le minori performance catalitiche.

Anche in questo caso, il catalizzatore a base di zirconia si rivela essere il più resistente all'avvelenamento da H₂O, presentando a tutte le temperature un trend pressoché costante della conversione. Tutti gli altri sistemi presentano una disattivazione dovuta all'avvelenamento da H₂O meno marcata che nel caso di combustione lean; in particolare, il catalizzatore 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ non sembra più disattivarsi così velocemente come nel caso precedente.

I trend di disattivazione osservati in condizioni stechiometriche alle tre temperature di reazione sembrano in disaccordo con quanto riportato in letteratura [34,75]: l'effetto inibitore da parte dell'acqua, infatti, dovrebbe aumentare al diminuire della temperatura, mentre dai dati precedentemente esposti sembrerebbe il contrario.

Le differenze tra i supporti per quanto riguarda attività e stabilità variano con la temperatura, come si è visto in condizioni di combustione magra, ma in maniera differente: a 325°C tutti i catalizzatori hanno attività confrontabile, con il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ che spicca di pochi punti di conversione, a 350°C, il catalizzatore supportato su allumina ha la stessa attività di quello drogato con ceria e superiore a 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂. E' a 375°C che le differenze sono più marcate: il sistema drogato con ossido di lantanio ha le performance catalitiche peggiori, mentre il 2% Pd/Al₂O₃ ha conversione nettamente più alta di tutti gli altri campioni, probabilmente perché, come in condizioni lean, ad alta temperatura l'effetto di disattivazione da parte dell'acqua è minore.

Le energie di attivazione calcolate in condizioni stechiometriche sono tutte più basse di quelle calcolate in condizioni lean.

4.3.2.3 Effetto della pressione parziale di ossigeno

La figura 4.10 permette di confrontare le attività catalitiche dei quattro supporti presi in esame a parità di temperatura, 350°C, e osservare l'effetto della pressione parziale di ossigeno sull'attività dei catalizzatori.

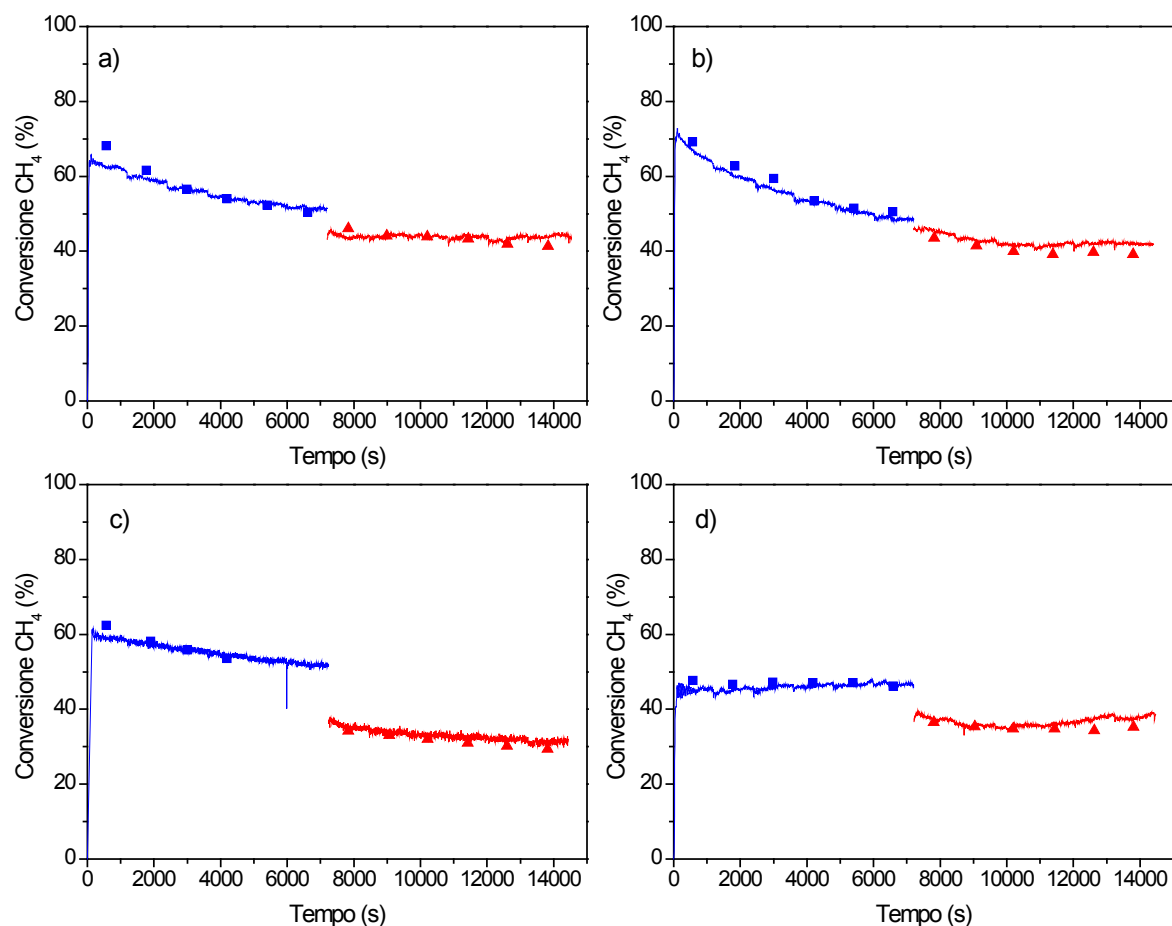


Figura 4.10 – Andamento della conversione di metano a 350°C in condizioni lean (in blu) e stechiometriche (rosso) per 2% Pd/Al₂O₃ (a), 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ (b), 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ (c) e 2% Pd/ZrO₂ (d)

Nella figura 4.10 è stata messa in evidenza la modalità di conduzione della prova, in cui la combustione in condizioni stechiometriche segue quella in condizioni lean. Osservando i grafici, è possibile notare una diminuzione di conversione, di entità variabile da campione a campione, nel passaggio da condizioni di combustione lean a condizioni stechiometriche. La diminuzione di attività appare, infatti, molto marcata per il catalizzatore 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃, che perde il 19% di conversione, mentre risulta più contenuta per i sistemi, 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂, che perdono rispettivamente 8 e

9 punti di conversione. Il campione 2% Pd/Al₂O₃, infine, mostra una perdita di soli 4 punti percentuali.

L'effetto di una diminuzione della pressione parziale di O₂ sembra pertanto essere quello di portare a una diminuzione di conversione del CH₄; tuttavia l'influenza della P_{O₂} sulla reazione di combustione catalitica di metano è ancora oggi oggetto di studio. In alcuni studi [24,76-78] si assume un ordine di reazione pari a zero per la concentrazione di ossigeno presente nella miscela di reazione, considerando quindi nullo l'effetto della variazione della pressione parziale di ossigeno sull'andamento della reazione.

Altri autori [6,31,37,38] sono concordi nell'assegnare un ordine di reazione pari a $0,1 \pm 0,1$ alla concentrazione di ossigeno; in particolare, Yoshida et al. [37] mostrano che, mantenendo fissa la pressione parziale di metano (nel caso specifico 0,25 kPa) e variando da 0 a 15 kPa quella di ossigeno, per un catalizzatore Pd/Al₂O₃ la conversione di CH₄ tende ad aumentare velocemente per valori di P_{O₂} inferiori a 1 kPa (O₂/CH₄ = 4, valore maggiore di quello stechiometrico), per poi diventare costante al di sopra dei 2 kPa (O₂/CH₄ = 8, valore corrispondente alle condizioni di combustione lean trattate in questo lavoro di tesi). E' possibile quindi, che, in condizioni di reazione stechiometriche, la pressione parziale di ossigeno abbia un effetto sulla reazione di combustione catalitica del metano.

Capitolo 5

Avvelenamento da zolfo e rigenerazione

5.1 Introduzione

In questo capitolo sono illustrati i risultati relativi all'avvelenamento da zolfo di catalizzatori condizionati, con carico di Pd costante e pari al 2%, e alla rigenerazione dei campioni avvelenati in diverse atmosfere di reazione.

Sono stati investigati i medesimi catalizzatori analizzati nel capitolo precedente, Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂-Al₂O₃, Pd/La₂O₃-Al₂O₃ e Pd/ZrO₂, condizionati secondo la procedura descritta nel capitolo 4. I campioni condizionati sono stati sottoposti a un trattamento di avvelenamento mediante esposizione alla miscela di combustione in condizioni di reazione stechiometriche, in presenza SO₂.

I catalizzatori avvelenati, in seguito, hanno subito un trattamento di rigenerazione a diverse temperature tra 400 e 850°C in tre atmosfere di reazione differenti:

- Combustione lean, a T = 450, 550, 650, 750, 850°C;
- Combustione stechiometrica, a T = 450, 550, 650, 750, 850°C;
- Pulsi di riduzione con CH₄ alternati a combustione lean, a T = 400, 450, 500, 550, 600°C.

Per la modalità di conduzione delle prove e per le condizioni operative, si faccia riferimento ai paragrafi 2.3.2 e 2.3.3.

5.2 Avvelenamento con SO₂

I catalizzatori 2% Pd/Al₂O₃, 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂, dopo essere stati condizionati, sono stati esposti, sull'impianto descritto al paragrafo 2.2, ad una miscela di reazione caratterizzata da un rapporto combustibile/comburente stechiometrico e dalla presenza di SO₂ in concentrazione elevata per avere condizioni di avvelenamento accelerato. Le condizioni operative adottate sono le seguenti:

- 0,5% molare CH₄;
- 0,33% molare H₂;
- 1,17% molare O₂;
- 5% molare H₂O;
- 55 ppm SO₂;
- N₂ a bilancio;
- Temperatura = 300°C;
- Pressione atmosferica;
- GHSV = 22500 Ncm³/h/g_{cat};
- Tempo di prova = 6 h.

La figura 5.1 mostra l'andamento della concentrazione di SO₂, rilevata in uscita dal reattore, fornito dal Limas durante la prova di avvelenamento per i quattro campioni investigati.

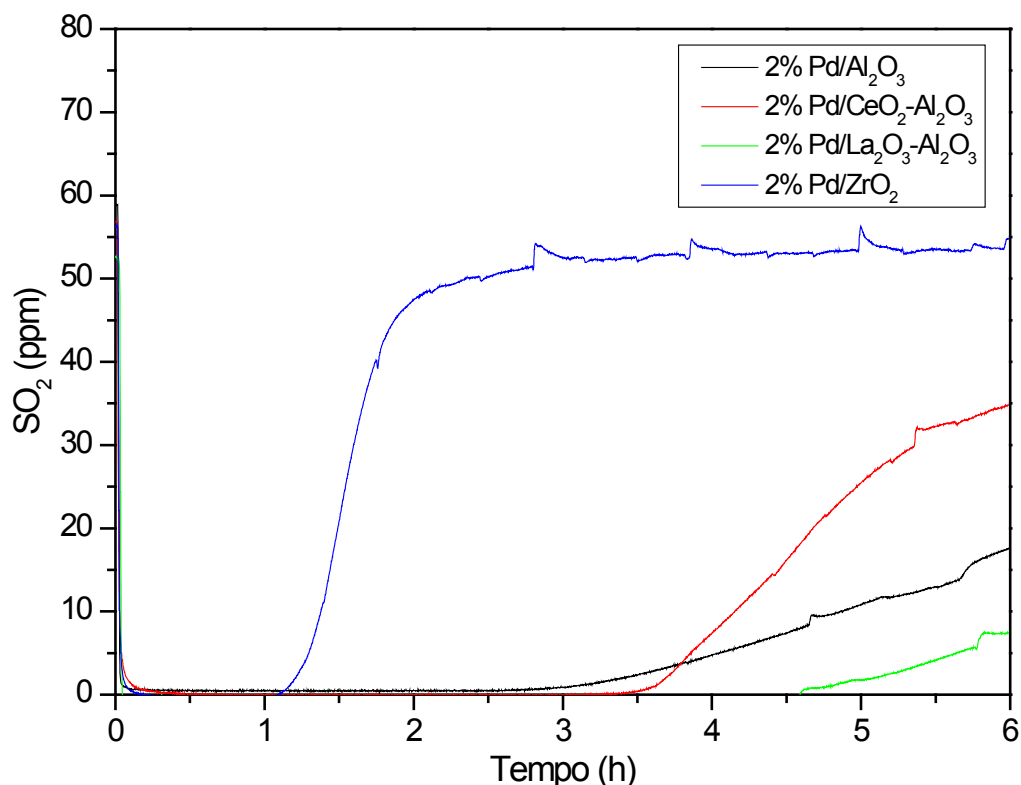


Figura 5.1 – Segnale di SO₂ in uscita dal reattore durante la prova di poisoning

E' possibile osservare una rapida diminuzione del segnale per tutti i catalizzatori, dal valore iniziale (circa 55 ppm) fino al raggiungimento dello zero, in corrispondenza dell'istante in cui la miscela di reazione è alimentata al reattore (istante $t = 0$).

I quattro campioni, durante la procedura di avvelenamento, presentano dinamiche differenti tra loro. Per il 2% Pd/Al₂O₃, durante la prova, non si osserva SO₂ in uscita per circa 3 ore, dopodiché si ha un incremento della concentrazione in uscita dal reattore, raggiungendo un valore finale non stazionario di 18 ppm. Per il catalizzatore 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ il valore in uscita durante l'avvelenamento rimane zero per circa 3 ore e mezza, successivamente si verifica l'aumento della concentrazione di SO₂ in uscita, con dinamica più rapida rispetto al caso precedente, fino a raggiungere un valore di 35 ppm di SO₂. Per il campione supportato su ossido di lantanio/allumina, durante la prova il segnale è nullo per più di 4 ore e mezza e presenta in seguito un incremento con velocità simile a quella osservata nel caso del 2% Pd/Al₂O₃, raggiungendo una concentrazione finale pari a 7 ppm, valore non stazionario. Nel caso del catalizzatore 2% Pd/ZrO₂, l'SO₂ in uscita è zero per poco meno di un'ora e mezza, dopodiché risale molto velocemente e raggiunge un valore, in questo caso stazionario, pari a 53 ppm.

Osservando il grafico di figura 5.1 è possibile individuare diverse fasi corrispondenti alle variazioni dell'andamento della concentrazione di SO₂. Quando l'anidride solforosa in uscita dal reattore è zero, tutta l'SO₂ alimentata è adsorbita sulla superficie catalitica; in corrispondenza dell'aumento della concentrazione di anidride solforosa osservata dal Limas, si ha una diminuzione della quantità adsorbita dal catalizzatore, fino al raggiungimento di un valore asintotico (solo nel caso del catalizzatore supportato su zirconia) corrispondente alla saturazione della superficie catalitica. La quantità di SO₂ adsorbita da ciascun catalizzatore, è stata calcolata con il metodo illustrato al paragrafo 2.3.2.

I risultati ottenuti sono esposti in tabella 5.1.

Catalizzatore	SO₂ adsorbita (μmol)
2% Pd/Al₂O₃	278
2% Pd/CeO₂-Al₂O₃	235
2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃	264
2% Pd/ZrO₂	89

Tabella 5.1 – Quantità di SO₂ adsorbita dai campioni

Il catalizzatore su cui si è adsorbita la maggior quantità di anidride solforosa è quello supportato su Al₂O₃, che ne ha trattenuta 278 μmol; il 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ e il 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ presentano valori leggermente inferiori, rispettivamente 264 e 235 μmol, mentre il campione 2% Pd/ZrO₂ ha adsorbito una quantità di anidride solforosa nettamente minore rispetto agli altri, pari a 89 μmol.

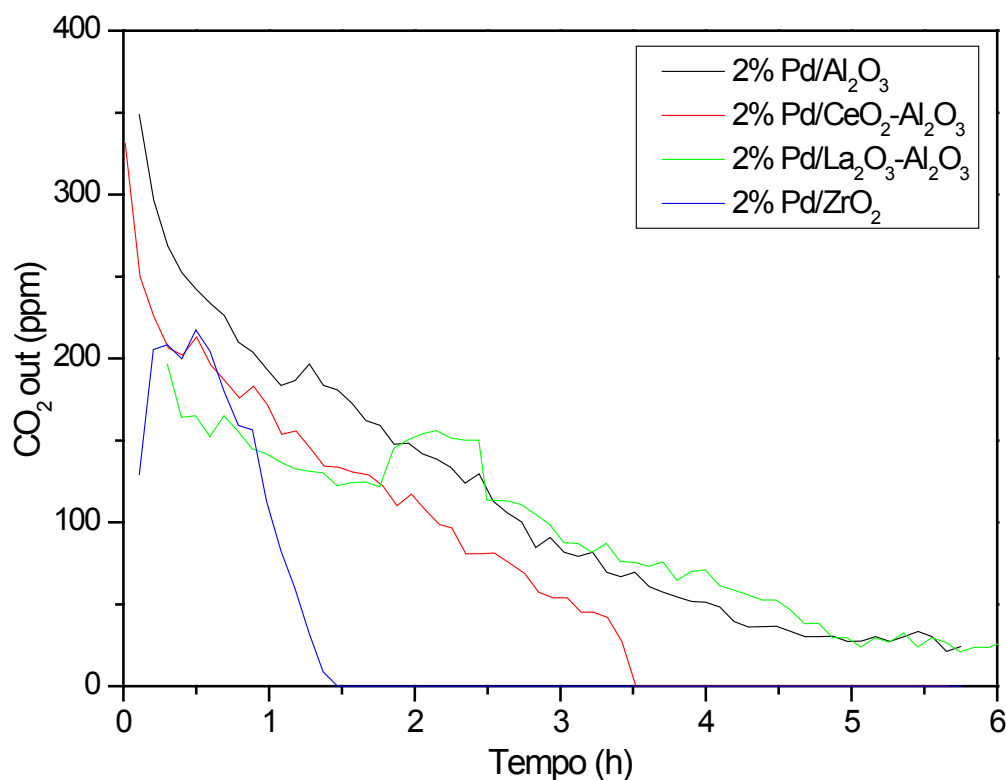


Figura 5.2 – Dinamica di disattivazione da zolfo per i catalizzatori investigati

La figura 5.2 mostra la dinamica di disattivazione dei quattro catalizzatori durante la prova di avvelenamento con SO₂, valutata in base alla concentrazione di CO₂ all'uscita dal reattore: come si può osservare, i tre campioni supportati su allumina presentano velocità di disattivazione simili tra loro, mentre l'attività del catalizzatore 2% Pd/ZrO₂ diminuisce molto più rapidamente.

Come è evidente dagli andamenti della concentrazione di SO₂ nel tempo, dalle dinamica di disattivazione e dalla quantità di SO₂ adsorbita riportata in tabella 5.1, la tipologia di supporto influenza il fenomeno di avvelenamento da zolfo. E' noto in letteratura [8] che i composti solforati avvelenano i catalizzatori a base di palladio con una velocità che dipende dal tipo di supporto: l'avvelenamento è più veloce per i supporti debolmente solfatanti, come la zirconia, e molto più lento per i supporti solfatanti, per esempio l'allumina [6]. Coerentemente con le indicazioni di letteratura, i risultati di figura 5.1 evidenziano una minore solfatazione del sistema 2% Pd/ZrO₂, che presenta una diminuzione della concentrazione di SO₂ in uscita caratterizzata da un minor tempo di "break-through" e da un più rapido raggiungimento del valore asintotico.

Il campione 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ presenta un tempo di sfondamento di SO₂ e una velocità di raggiungimento dello stazionario maggiore rispetto al campione 2% Pd/Al₂O₃, mentre

l'aggiunta di ossido di lantanio genera solo un aumento consistente del tempo di sfondamento.

Coerentemente agli andamenti descritti, il catalizzatore 2% Pd/ZrO₂ adsorbe la minor quantità di SO₂: siccome la zirconia è un supporto debolmente solfatante, sul catalizzatore vengono formati prevalentemente solfati di palladio, e la saturazione viene raggiunta molto rapidamente. I campioni supportati su allumina, invece, mostrano una dinamica di saturazione più lenta e una quantità di SO₂ adsorbita maggiore: l'allumina, infatti, è un materiale solfatante e tende a formare solfati sulla sua superficie, prevenendo in parte l'avvelenamento della fase attiva [8,62,63]; in fase di rigenerazione, però, può avvenire lo spill-back dei solfati dal supporto al palladio, che impedisce la rigenerazione completa del catalizzatore.

L'aggiunta di ceria all'allumina, secondo diversi studi, inibisce la solfatazione, impedendo l'avvelenamento da zolfo di una certa quantità di PdO sia in atmosfera di reazione contenente SO₂, sia quando avviene lo spill-back dei solfati dal supporto alla fase attiva in fase di rigenerazione [46,62].

5.3 Rigenerazione

La rigenerazione dei catalizzatori avvelenati descritti nel paragrafo precedente è stata condotta esponendo i campioni a tre diverse atmosfere di reazione:

- Combustione magra: 0,5% CH₄, 4% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio, GHSV = 150000 h⁻¹, P atmosferica;
- Combustione stechiometrica: 0,5% CH₄, 1% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio, GHSV = 150000 h⁻¹, P atmosferica;
- Combustione lean alternata a pulsii di riduzione in atmosfera contenente CH₄: 0,5% CH₄, 4% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio, GHSV = 150000 h⁻¹, P atmosferica per la combustione; 0,5% CH₄, 1,1% H₂O, He a bilancio, GHSV = 150000 h⁻¹, P atmosferica per la riduzione.

La rigenerazione mediante esposizione alle miscele sopra elencate è stata condotta a temperature crescenti: 450, 550, 650, 750 e 850°C per atmosfera lean e stechiometrica, e 400, 450, 500, 550, 600°C per la rigenerazione con pulsii di riduzione. Sono stati eseguiti gradini di temperatura secondo la modalità rappresentata in figura 5.3.

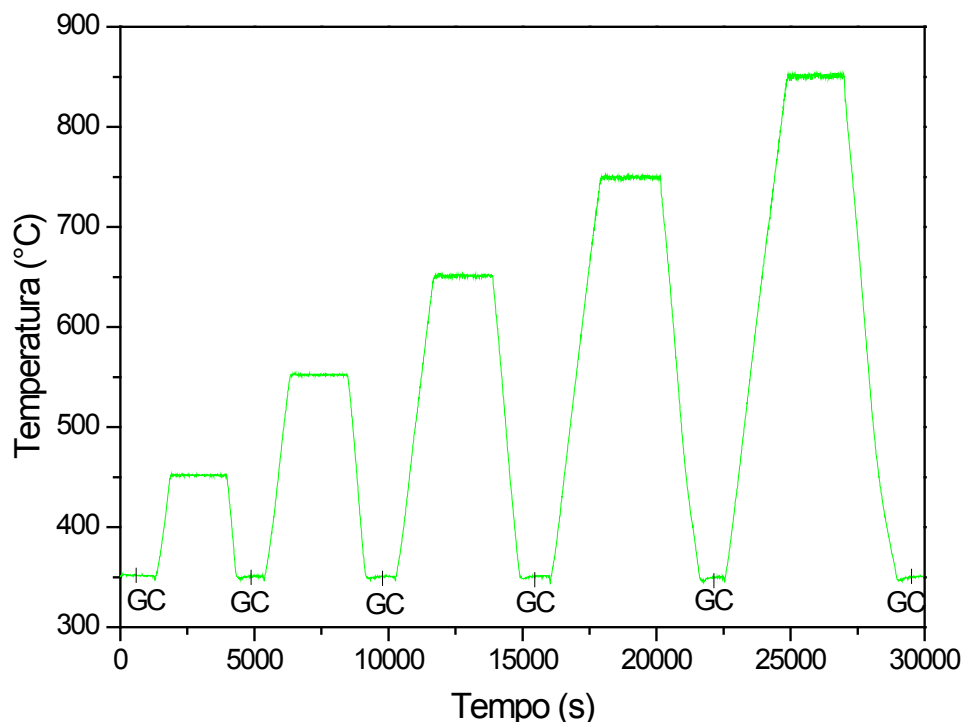


Figura 5.3 – Schema della procedura di rigenerazione

Nello schema di figura 5.3, si osserva che il catalizzatore è stato portato e mantenuto per 15 minuti alla temperatura di 350°C, per valutare l'attività di combustione dopo avvelenamento, tramite analisi al GC; in seguito, tramite un rampa di riscaldamento a 20°C/min, sono stati raggiunti i 450°C, temperatura a cui il catalizzatore ha subito il trattamento di rigenerazione. Il sistema è stato quindi raffreddato, sempre a 20°C/min, per tornare alla temperatura di 350°C, dove è stata nuovamente acquisita la conversione di CH₄ dopo trattamento rigenerativo, per valutarne l'efficacia. Questa procedura è stata ripetuta per ciascun gradino di temperatura successivo. Alla fine della prova è stata nuovamente acquisita la conversione di metano a 350°C per verificare l'attività raggiunta dal catalizzatore dopo l'intero processo rigenerativo.

Nei paragrafi successivi sono riportati i risultati relativi ai trattamenti di rigenerazione dei catalizzatori testati nelle diverse atmosfere di reazione.

5.3.1 Catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃

In figura 5.4 è possibile osservare la conversione di CH₄ acquisita a 350°C, alimentando al reattore la miscela di combustione lean (0,5% CH₄, 4% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio) e stechiometrica (0,5% CH₄, 1% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio), relativa al catalizzatore condizionato prima dell'avvelenamento, al catalizzatore avvelenato, e successiva ai diversi trattamenti di rigenerazione (lean, stechiometrico, pulsi) effettuati alle diverse temperature.

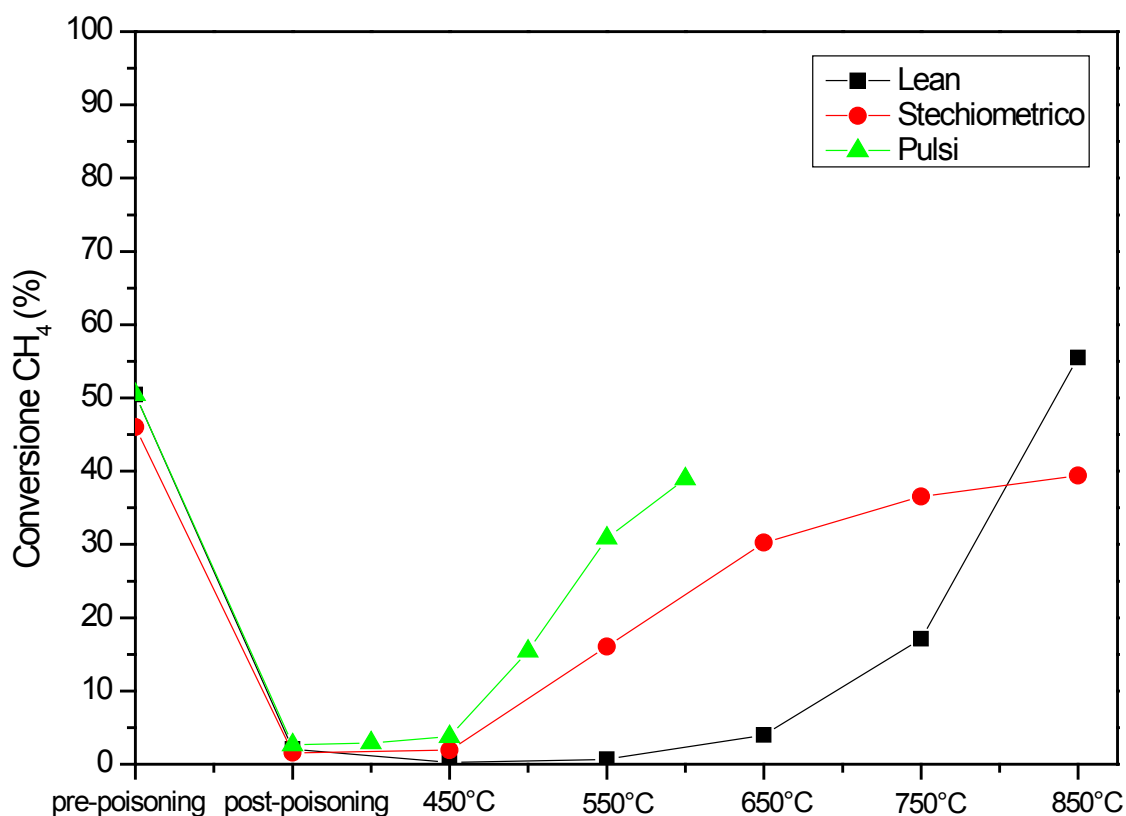


Figura 5.4 – Confronto tra metodi rigenerativi per il catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃

Confrontando i valori di conversione ottenuti in condizioni lean e stechiometriche per i catalizzatori condizionati prima dell'avvelenamento, pari al 50% e 46% rispettivamente, è possibile osservare una diminuzione di conversione passando da condizioni di combustione magra a condizioni ricche.

Dopo l'avvelenamento, si osserva dal grafico che la conversione di CH₄ è circa zero in tutte le atmosfere di reazione.

In condizioni lean, la conversione di CH₄ resta zero anche dopo trattamento a 450 e 550°C e si osserva una debole rigenerazione a 650°C, dopo la quale il catalizzatore converte il 4%

di metano; in seguito, il catalizzatore comincia a essere rigenerato in maniera più consistente e la conversione sale al 17% dopo averlo portato a 750°C e 56% dopo trattamento a 850°C.

In condizioni di reazione stechiometriche, si osserva che la conversione è zero dopo riscaldamento a 450°C, sale al 16% dopo combustione a 550°C e successivamente aumenta ulteriormente al 30%, 37% e 39% dopo trattamento a 650, 750 e 850°C, rispettivamente.

Per quanto riguarda la rigenerazione con pulsi, è possibile notare come la conversione sia praticamente nulla dopo trattamento a 400 e 450°C e salga successivamente al 15% dopo rigenerazione a 500°C, al 31% dopo i 550°C e raggiunga un valore pari al 39% in seguito al trattamento a 600°C.

La figura 5.5 mostra la dinamica del rilascio di SO₂ per il catalizzatore avvelenato alle diverse temperature e nelle diverse atmosfere di reazione utilizzate per la rigenerazione.

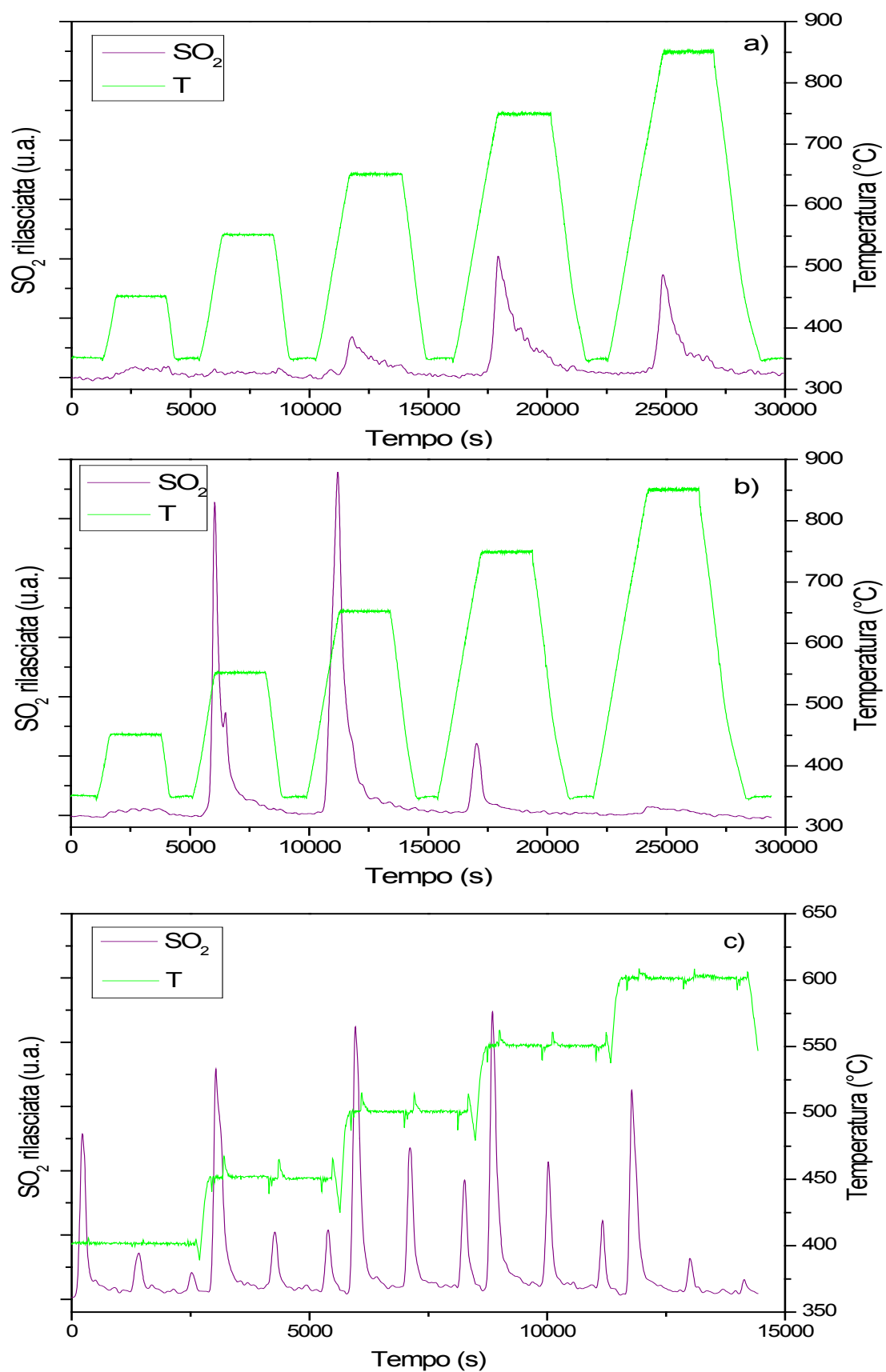


Figura 5.5 – Rilascio di SO₂ durante rigenerazione per il catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃ in condizioni lean (a), stechiometriche (b) e con combustione lean alternata a puls di riduzione (c)

Durante la rigenerazione in condizioni magre, si osserva in figura 5.5a un picco di rilascio di SO₂ di debole intensità a 450°C, mentre durante il trattamento a 550°C non si nota SO₂ in uscita dal reattore. Quando il sistema viene portato a 650°C si osserva nuovamente un picco di anidride solforosa di dimensioni apprezzabili, seguito a 750°C da un rilascio di SO₂ più consistente. A temperatura più alta, 850°C, l'SO₂ rilevata in uscita dal reattore è minore di quella a 750°C.

In condizioni di reazione stechiometriche, figura 5.5b, il picco di SO₂ rilasciata a 450°C è di dimensioni ridotte; durante i trattamenti a 550°C e 650°C si osservano due forti rilasci di SO₂ di intensità crescente. Il picco successivo, a 750°C, è di dimensioni molto più contenute rispetto ai precedenti; a 850°C si ha nuovamente una quantità di SO₂ in uscita dal reattore molto ridotta.

Nel trattamento effettuato mediante combustione lean alternata a brevi pulsioni di riduzione in metano, si osservano, per ogni temperatura a cui è effettuata la rigenerazione, tre picchi di rilascio di SO₂, ciascuno dei quali corrisponde ad un pulso riducente, di intensità decrescente di pulso in pulso. L'SO₂ rilasciata dal sistema segue un andamento crescente tra 400°C e 550°C, temperatura a cui si osserva la massima quantità di anidride solforosa in uscita dal reattore; l'intensità del rilascio è minore durante il trattamento rigenerativo a 600°C.

In condizioni lean si nota come il debole rilascio di SO₂ osservato a 450°C non sia associato ad un recupero di attività del catalizzatore; a 550°C, invece, non si rileva né anidride solforosa in uscita né si registra un incremento di conversione del metano. Durante il trattamento a 650°C il rilascio di SO₂ è più marcato e si raggiunge un massimo a 750°C: coerentemente con questi dati l'attività del sistema cresce al crescere della temperatura di rigenerazione; a 850°C, infine, l'SO₂ rilasciata diminuisce rispetto al trattamento a 750°C, mentre al contrario la conversione di metano cresce in maniera significativa, giungendo, alla fine del trattamento, a rigenerazione completa del catalizzatore.

L'andamento dei dati appena descritto può essere spiegato come segue: a 450°C il rilascio di SO₂ è associato alla decomposizione dei solfati adsorbiti sul palladio; la ridotta quantità di anidride solforosa osservata è probabilmente indice della mancata formazione di Pd(SO₄) di bulk. A temperature più elevate, invece, da 650°C in poi, inizia la decomposizione dei solfati adsorbiti sul supporto, che sono più stabili. Il fatto che

decomponendo a bassa temperatura i solfati di palladio non si abbia rigenerazione del catalizzatore, e che questa sia raggiunta solo dopo la decomposizione dei solfati sul supporto, potrebbe suggerire lo spill-over dell' SO_3 dal supporto alla superficie del palladio [8,46].

Anche in condizioni di reazione stechiometriche a 450°C si osserva, come nel caso precedente, una ridotta quantità di SO_2 in uscita dal sistema non associata ad alcun recupero di attività; a 550°C e a 650°C si osservano due forti rilasci di SO_2 di intensità crescente: coerentemente con questo fenomeno, anche la conversione di metano a 350°C dopo i due trattamenti tende ad aumentare. A 750°C e 850°C , il trend di rilascio di anidride solforosa è decrescente, e si osserva una diminuzione della velocità con cui il catalizzatore recupera attività; alla fine del trattamento, il catalizzatore è rigenerato quasi completamente. Anche in questo caso, il rilascio di SO_2 a 450°C è associato alla decomposizione dei solfati di palladio, e la bassa quantità rilasciata suggerisce che non siano presenti solfati di bulk. I solfati adsorbiti sulla superficie del supporto vengono invece decomposti quasi totalmente a temperature comprese tra 550 e 750°C . Il mancato recupero di attività dopo la decomposizione a bassa temperatura dei solfati di palladio sembra nuovamente suggerire l'insorgere di un fenomeno di spill-back dei solfati dall'allumina al palladio, che impedisce la completa decontaminazione dei siti attivi.

Per quanto riguarda il trattamento con pulsali di riduzione in metano alternati a combustione lean, si nota che i rilasci di SO_2 a bassa T non producono rigenerazione del catalizzatore; da 500°C a 600°C l' SO_2 in uscita dal reattore è associata ad un rapido recupero di attività da parte del campione che, alla fine del trattamento, non risulta però completamente rigenerato. Studi di letteratura hanno analizzato il meccanismo di rigenerazione con pulsali di riduzione alternati a combustione lean: a basse temperature ($< 450^\circ\text{C}$), il PdO non viene ridotto durante i pulsali, dal momento che tutti i siti attivi sono bloccati dai solfati adsorbiti sul palladio. A 450°C il PdO subisce una parziale riduzione, e si assiste alla decomposizione dei solfati di palladio: la piccola quantità osservata suggerisce che i siti attivi siano bloccati da solfati superficiali e non di bulk. È probabile che non si registri nessun incremento dell'attività del catalizzatore dopo trattamento a 450°C a causa del fenomeno di spill-back menzionato precedentemente. A partire dal trattamento a 500°C , il PdO viene ridotto totalmente, e, al crescere della temperatura, vengono

decomposti anche i solfati più stabili adsorbiti sul supporto. In questa modalità di rigenerazione il metano attivato sulla superficie del palladio metallico svolge un ruolo chiave nella riduzione dei solfati adsorbiti sul supporto [46].

Il confronto tra i metodi di rigenerazione, evidenzia come in condizioni lean siano necessarie temperature molto alte ($> 750^{\circ}\text{C}$) perché l'attività del catalizzatore venga ripristinata completamente, in linea con indicazioni di letteratura [46,70]; in condizioni stechiometriche, invece, si osserva come la soglia di decomposizione dei solfati più stabili adsorbiti sul supporto venga anticipata di circa 200°C , rendendo possibile la rigenerazione del catalizzatore a più basse temperature. Il trattamento con pulsdi di riduzione alternati a combustione magra presenta la soglia di inizio rigenerazione più bassa e risulta più efficace nel recupero dell'attività: già ad una temperatura di circa 600°C è possibile registrare una rigenerazione quasi completa del catalizzatore, in accordo con quanto riportato in letteratura [46,70].

5.3.2 Catalizzatore 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃

In figura 5.6 è possibile osservare, per il campione 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, la conversione di CH₄ acquisita a 350°C, alimentando al reattore la miscela di combustione lean (0,5% CH₄, 4% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio) e stechiometrica (0,5% CH₄, 1% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio), relativa al catalizzatore condizionato prima dell'avvelenamento, al catalizzatore avvelenato, e successiva ai diversi trattamenti di rigenerazione (lean, stechiometrico, pulsi) effettuati alle diverse temperature.

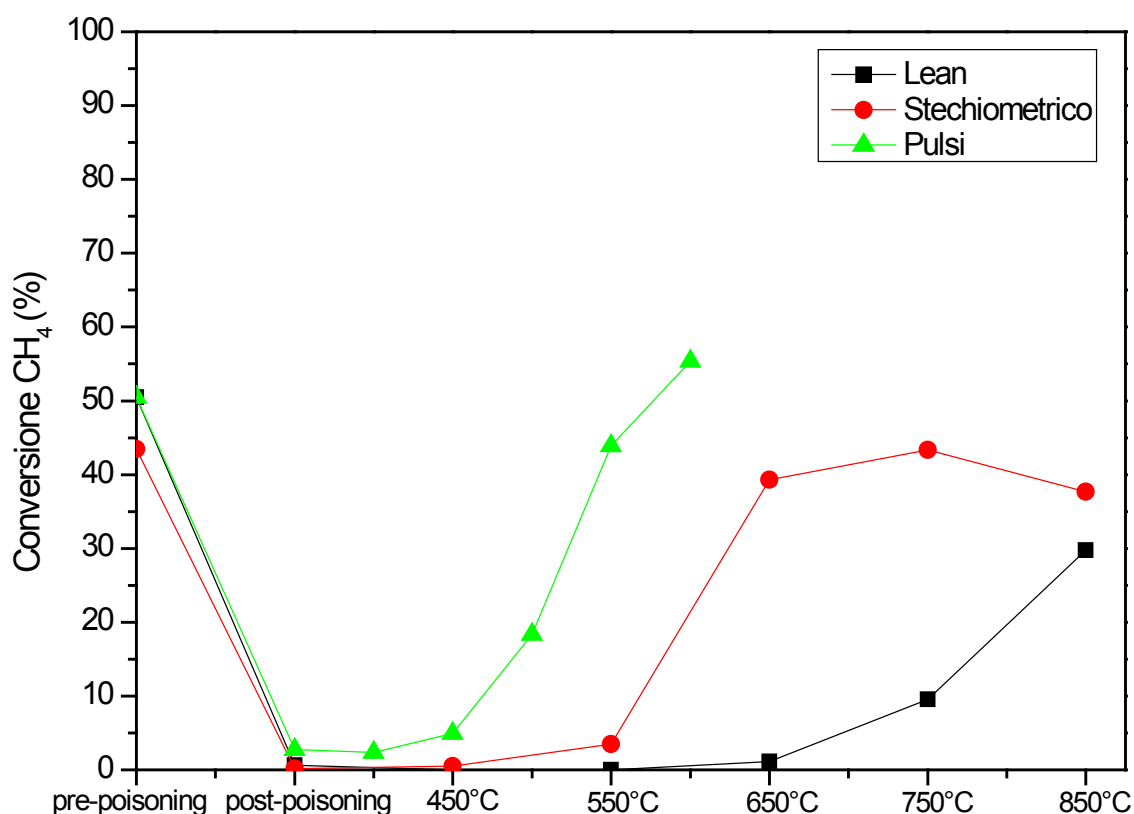


Figura 5.6 – Confronto tra metodi rigenerativi per il catalizzatore 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃

Nel grafico si osserva che il valore della conversione di metano per il catalizzatore condizionato prima dell'avvelenamento è minore in condizioni stechiometriche rispetto a quello rilevato in condizioni di combustione magra, ed è pari al 43% nel primo caso, e al 51% nel secondo.

Dopo l'avvelenamento, è possibile notare come la conversione di CH₄ sia pressoché nulla in tutte le atmosfere di reazione.

In condizioni lean, la conversione di CH₄ vale zero dopo trattamento rigenerativo a 450, 550 e 650°C; si inizia ad osservare un leggero recupero di attività a 750°C: dopo

rigenerazione a questa temperatura, il catalizzatore converte il 10% di metano. La conversione finale, dopo trattamento a 850°C, è pari al 30%.

In condizioni di reazione stechiometriche, la conversione è circa zero dopo trattamento rigenerativo a 450°C e 550°C, sale al 40% dopo rigenerazione a 650°C, successivamente aumenta a 43% dopo aver portato il catalizzatore a 750°C e infine vale 38% dopo trattamento a 850°C.

Per quanto riguarda la rigenerazione con pulsi, è possibile notare come il catalizzatore non venga rigenerato dopo trattamento a 400 e 450°C; la conversione di metano è, successivamente, pari al 18% dopo rigenerazione a 500°C. Dopo trattamento a 550°C si osserva un incremento fino al 44%, mentre la conversione finale, dopo rigenerazione a 600°C, vale 55 punti percentuali.

La figura 5.7 mostra la dinamica del rilascio di SO₂ per il catalizzatore avvelenato alle diverse temperature e nelle diverse atmosfere di reazione utilizzate per la rigenerazione.

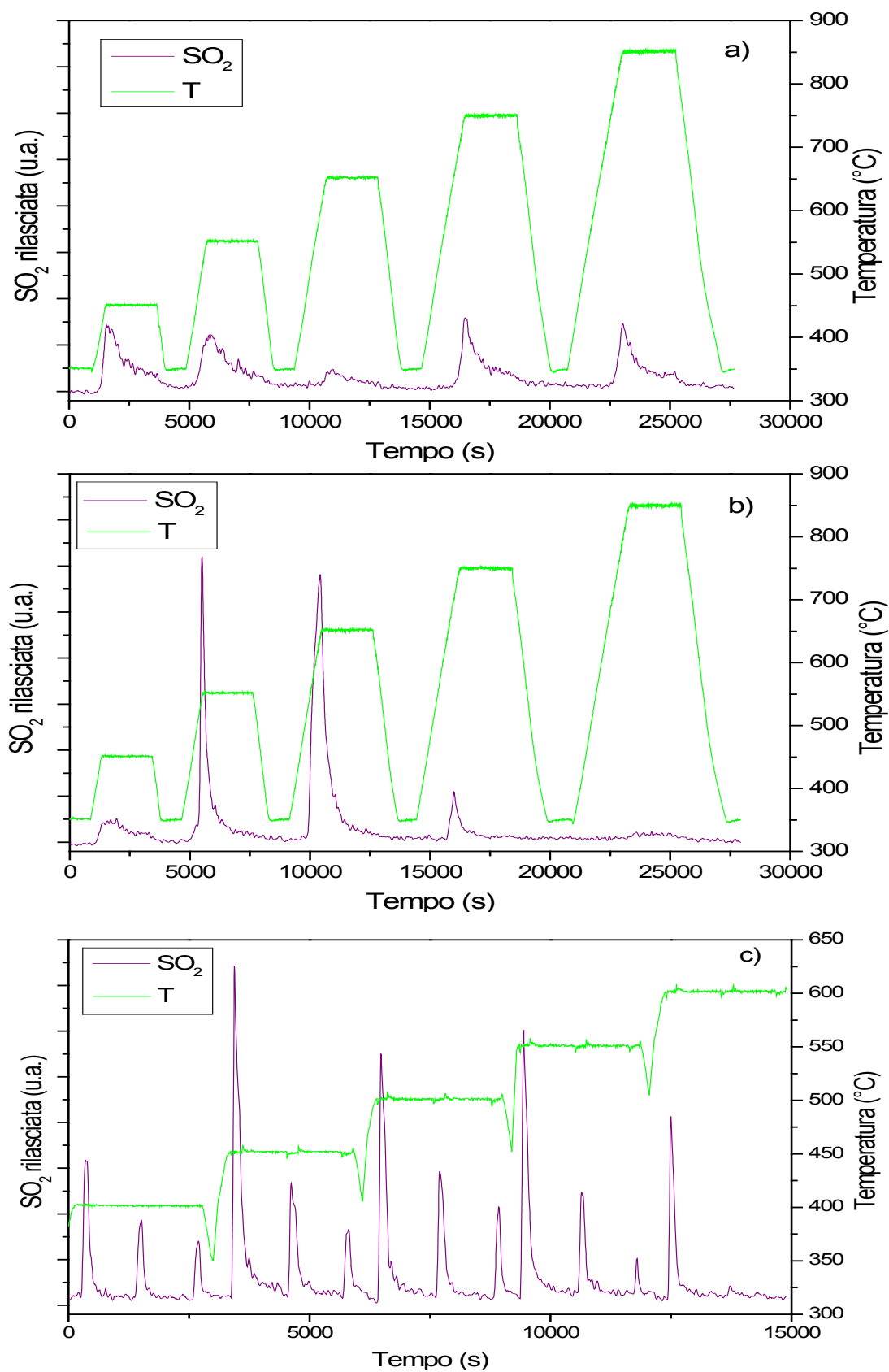


Figura 5.7 – Rilascio di SO₂ durante rigenerazione per il catalizzatore 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ in condizioni lean (a), stechiometriche (b) e con combustione lean alternata a pulsi di riduzione (c)

Durante la rigenerazione in condizioni magre, si osservano in figura 5.7a due picchi di rilascio di SO_2 già a 450°C e 550°C , mentre durante il trattamento a 650°C l' SO_2 in uscita dal reattore è di entità molto minore. Quando successivamente il sistema viene portato a 750°C si osserva nuovamente dell'anidride solforosa rilasciata in quantità apprezzabile; a 850°C è presente ancora un picco di rilascio di SO_2 .

In condizioni di reazione stechiometriche, figura 5.7b, il picco di SO_2 rilasciata a 450°C è di dimensioni ridotte; durante i trattamenti a 550°C e 650°C si osservano due forti rilasci di SO_2 di intensità decrescente all'aumentare della temperatura del trattamento. Il picco successivo, a 750°C , è di dimensioni molto più contenute rispetto ai precedenti; a 850°C non si osserva SO_2 rilasciata dal catalizzatore.

Nel trattamento effettuato mediante combustione lean alternata a brevi pulsioni di riduzione in metano (figura 5.7c), si osservano, per ogni temperatura a cui è effettuata la rigenerazione, anche per questo catalizzatore, tre picchi di rilascio di SO_2 , ciascuno dei quali corrisponde ad un pulso riducente, di intensità decrescente di pulso in pulso. Il rilascio di SO_2 è ridotto a 400°C ; a 450°C , l' SO_2 rilasciata è molto maggiore, mentre a 500°C e 550°C la quantità di anidride solforosa osservata è minore di quella precedente e segue un andamento crescente con la temperatura. A 600°C solo in corrispondenza del primo pulso si osserva un rilascio consistente di SO_2 , mentre per il secondo pulso l'anidride solforosa in uscita è molto ridotta; al terzo pulso non è associato alcun rilascio.

In condizioni lean si nota come il rilascio di SO_2 sia decrescente all'aumentare della temperatura fino a 650°C , e non sia associato alla rigenerazione del catalizzatore. A temperatura più alta, a 750°C e 850°C si registra nuovamente un marcato rilascio di anidride solforosa, di entità simile tra le due temperature, cui questa volta è associato un recupero di attività del catalizzatore; la conversione di metano a 350°C cresce con la temperatura del trattamento. Alla fine del processo non si giunge a rigenerazione completa del catalizzatore.

Anche per questo catalizzatore, il rilascio di SO_2 a bassa temperatura, minore di 650°C , è associato alla decomposizione dei solfati adsorbiti sulla superficie del palladio. A temperature più elevate, invece, da 650°C in poi, inizia la decomposizione dei solfati adsorbiti sul supporto. Anche in questo caso si può ipotizzare l'insorgere del fenomeno di

spill-back dei solfati dal supporto ai siti attivi, che impedisce la rigenerazione del catalizzatore a bassa temperatura.

In condizioni di reazione stechiometriche a 450°C si osserva una ridotta quantità di SO₂ in uscita dal sistema non associata ad alcun recupero di attività; da 550°C a 850°C i rilasci di SO₂ osservati hanno intensità decrescente all'aumentare della temperatura, e sono massimi in corrispondenza delle temperature 550 e 650°C: l'attività del catalizzatore a 350°C resta zero anche dopo trattamento a 550°C, e, a partire da 650°C, aumenta all'aumentare della temperatura del trattamento a cui il campione è sottoposto, raggiungendo un massimo in seguito alla rigenerazione a 750°C; a 850°C, infatti, la conversione di metano è leggermente minore. Questo fenomeno è probabilmente dovuto al meccanismo di decomposizione termica del palladio ossido ad alta temperatura, che in condizioni stechiometriche fatica a riformarsi a causa della minor quantità di ossigeno presente nell'atmosfera di reazione, rendendo di fatto meno attivo il catalizzatore [6,19,27]. Già dopo trattamento a 750°C, comunque, si ha rigenerazione completa del campione.

Anche in questo caso, il rilascio di SO₂ a bassa 450°C è associato alla decomposizione dei solfati di palladio, e la bassa quantità rilasciata suggerisce che non siano presenti solfati di bulk. I solfati adsorbiti sulla superficie del supporto vengono invece decomposti a temperature più elevate, comprese tra 550 e 750°C; la mancanza di rigenerazione a bassa T è attribuibile allo spill-over dei solfati di allumina sul palladio.

Per quanto riguarda il trattamento con pulsii di riduzione in metano alternati a combustione lean, si nota che i rilasci di SO₂ a 400°C non producono rigenerazione del catalizzatore; si osserva un ridotto aumento dell'attività già dopo rigenerazione a 450°C, temperatura a cui corrisponde il maggior rilascio di SO₂. Da 500°C a 600°C, l'SO₂ in uscita dal reattore è associata ad un rapido recupero di attività da parte del campione che, alla fine del trattamento, converte la stessa percentuale di metano del campione prima dell'avvelenamento con zolfo. Il meccanismo di rigenerazione è analogo a quello esposto nelle stesse condizioni di reazione per il catalizzatore supportato su allumina (vedi paragrafo precedente): la rigenerazione è favorita dall'attivazione della molecola di metano sul palladio metallico. Secondo studi di letteratura, inoltre, la presenza di ceria fa sì che la riduzione dei solfati sia anticipata, probabilmente a causa del processo di

riduzione e riformazione di PdO non avvelenato: questo suggerisce che la CeO₂ svolga la funzione di proteggere una certa quantità di PdO dall'avvelenamento da zolfo, sia durante esposizione ad un'atmosfera di reazione contenente SO₂, sia durante il fenomeno di spill-back dei solfati di supporto [46].

Il confronto tra i metodi di rigenerazione evidenzia anche in questo caso come in condizioni lean siano necessarie temperature molto alte (> 750°C) perché l'attività del catalizzatore venga recuperata anche solo parzialmente; in condizioni stechiometriche, invece, si osserva come la soglia di decomposizione dei solfati più stabili adsorbiti sul supporto venga anticipata, rendendo possibile la rigenerazione del catalizzatore a temperature molto più basse, e completandola già a 750°C. Il trattamento con pulsii di riduzione alternati a combustione magra si presenta nuovamente come il più efficace: permette infatti il completo recupero dell'attività catalitica già a 600°C.

5.3.3 Catalizzatore 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃

In figura 5.8 è possibile osservare, per il campione 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃, la conversione di CH₄ acquisita a 350°C, alimentando al reattore la due miscele di reazione, lean (0,5% CH₄, 4% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio) e stechiometrica (0,5% CH₄, 1% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio). I valori di conversione mostrati nel grafico sono relativi al catalizzatore condizionato prima dell'avvelenamento, al catalizzatore avvelenato, e successiva ai diversi trattamenti di rigenerazione (lean, stechiometrico, pulsi) effettuati alle diverse temperature.

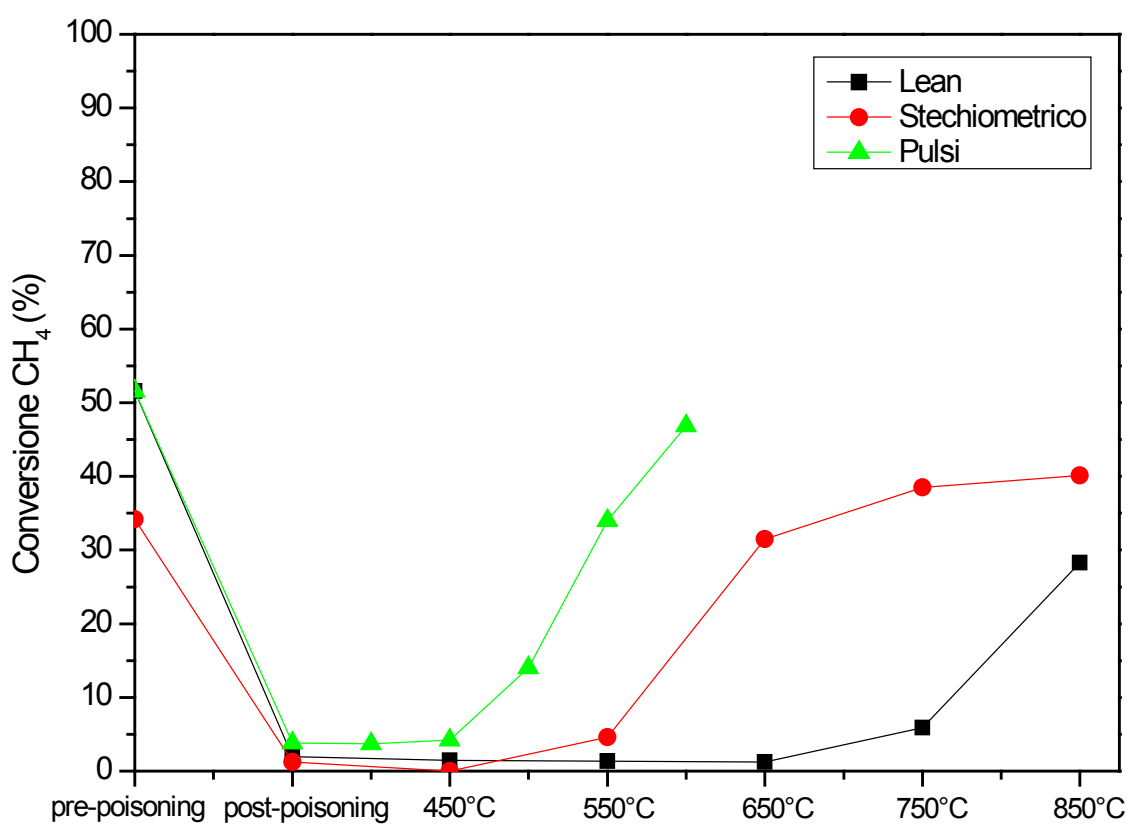


Figura 5.8 – Confronto tra metodi rigenerativi per il catalizzatore 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃

Dal grafico di figura 5.8 si osserva che le conversioni di metano per il catalizzatore 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ condizionato prima dell'avvelenamento in condizioni magre e in condizioni stechiometriche differiscono tra loro, e valgono rispettivamente 52% e 34%.

Dopo il processo di avvelenamento, la conversione di CH₄ a 350°C è zero in tutte le atmosfere di reazione.

In condizioni lean, l'attività del catalizzatore è zero dopo rigenerazione a 450, 550 e 650°C. E' possibile osservare un leggero recupero di attività a 750°C; dopo questo trattamento il

catalizzatore converte il 6% di metano. In seguito alla rigenerazione effettuata a 850°C, la conversione finale è pari al 28%.

In condizioni di reazione stechiometriche, il catalizzatore non converte metano dopo trattamento rigenerativo a 450°C e 550°C; successivamente la conversione sale al 31% dopo rigenerazione a 650°C, ed assume un valore del 38% dopo aver trattato il catalizzatore a 750°C. Infine si ha il 38% del metano convertito dopo rigenerazione a 850°C.

Per quanto riguarda la rigenerazione effettuata con combustione lean alternata a pulsi di riduzione in CH₄, è possibile notare come il catalizzatore non si rigeneri dopo trattamento a 400 e 450°C; la conversione di metano sale successivamente al 14% dopo rigenerazione a 500°C, e raggiunge un valore pari al 34% dopo trattamento a 550°C. Quella finale, dopo riscaldamento a 600°C, è 47%.

La figura 5.9 illustra la dinamica del rilascio di SO₂ per il catalizzatore avvelenato alle diverse temperature e nelle diverse atmosfere di reazione utilizzate per la rigenerazione.

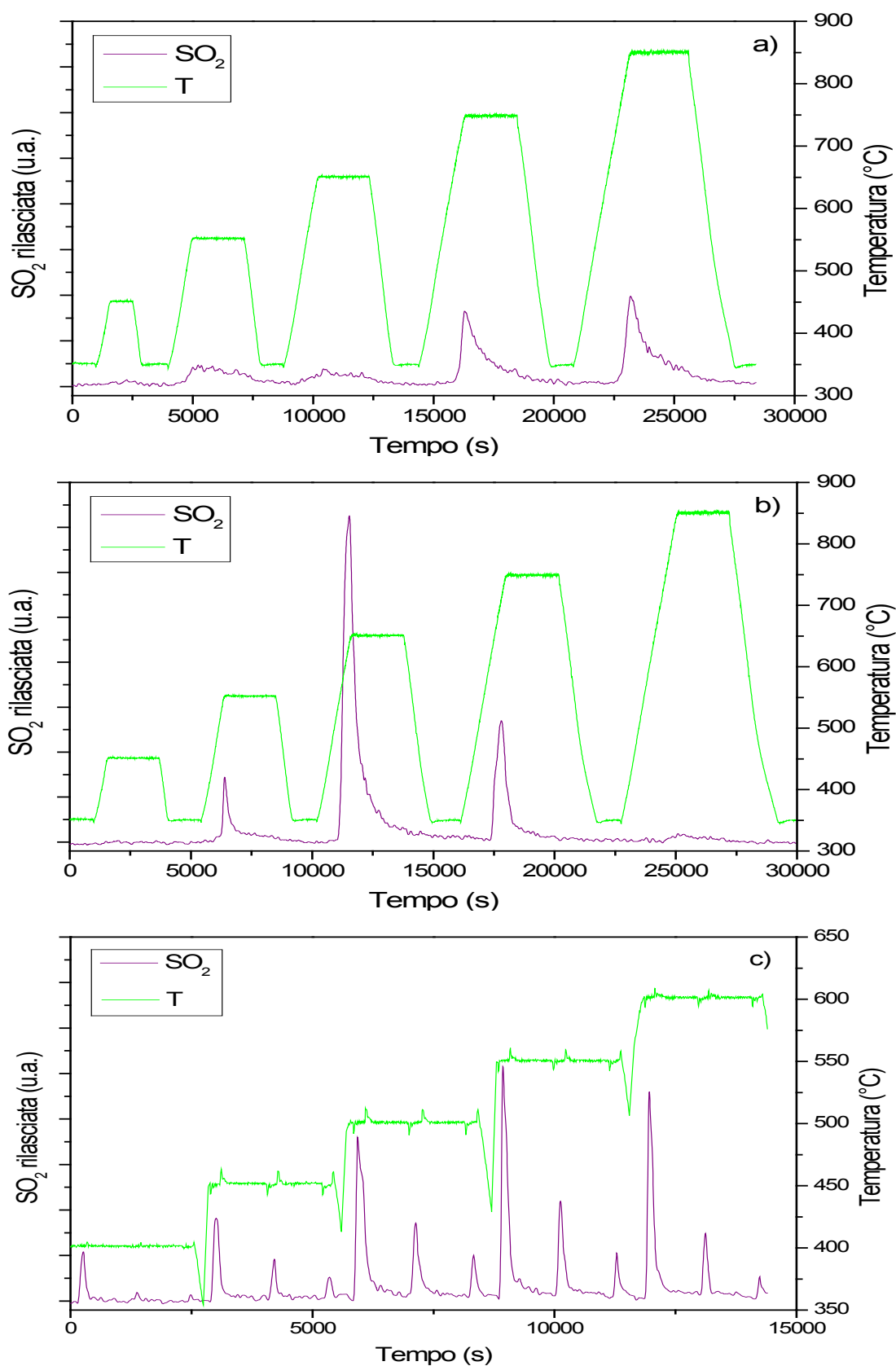


Figura 5.9 – Rilascio di SO₂ durante rigenerazione per il catalizzatore 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ in condizioni lean (a), stechiometriche (b) e con combustione lean alternata a pulsi di riduzione (c)

Nel caso di rigenerazione in condizioni magre, in figura 5.9a, non si osserva alcun rilascio di SO_2 a 450°C ; a 550°C e 650°C si registra una ridotta quantità di anidride solforosa in uscita dal reattore, e i picchi relativi presentano intensità decrescente con l'aumentare della temperatura. Quando il catalizzatore subisce il trattamento a 750°C si osserva un rilascio di SO_2 consistente, seguito a 850°C da un rilascio di dimensioni maggiori.

Anche in condizioni stechiometriche, figura 5.9b, non si registrano picchi di SO_2 rilasciata a 450°C ; durante il trattamento a 550°C , invece, è possibile notare un picco di ridotte dimensioni. A 650°C si osserva un notevole rilascio di SO_2 da parte del catalizzatore, seguito a 750°C da un picco di dimensioni più contenute. A 850°C , infine, non si nota anidride solforosa in uscita dal sistema.

Nel trattamento rigenerativo effettuato mediante combustione lean alternata a brevi pulsivi di riduzione in metano (figura 5.9c), si osservano, come nei casi precedenti, tre picchi decrescenti di rilascio di SO_2 per ogni temperatura, corrispondente ciascuno ad un pulso. L' SO_2 rilasciata dal sistema è molto ridotta a 400°C : infatti, a questa temperatura è possibile notare solo il rilascio associato al primo pulso. Successivamente la quantità di anidride solforosa osservata in uscita dal reattore segue un andamento crescente tra 450°C e 550°C , fino a raggiungere un massimo in corrispondenza del trattamento a quest'ultima temperatura; l'entità del rilascio è leggermente minore, infine, durante il trattamento rigenerativo a 600°C .

In condizioni lean a 450°C non si verifica alcun rilascio di SO_2 ed anche il catalizzatore non recupera attività; a 550°C e 650°C , invece, si rileva una modesta quantità di anidride solforosa in uscita dal sistema, non associata, però, a rigenerazione del catalizzatore. Durante il trattamento a 750°C e 850°C il rilascio di SO_2 è più marcato e si raggiunge un massimo a 850°C : coerentemente con questi dati l'attività del sistema cresce al crescere della temperatura di rigenerazione; il recupero di attività è ridotto dopo trattamento a 750°C e di entità nettamente maggiore a 850°C . Alla fine del trattamento la rigenerazione del catalizzatore è solo parziale.

Il meccanismo di rigenerazione è analogo a quello esposto per i catalizzatori precedenti: il rilascio di SO_2 a bassa temperatura è associato alla decomposizione dei solfati adsorbiti sul palladio; è possibile ipotizzare che non si sia formato $\text{Pd}(\text{SO}_4)$ di bulk a causa della

ridotta quantità di anidride solforosa osservata. È interessante notare come, per questo catalizzatore, la soglia decomposizione dei solfati di palladio sia più alta che per i campioni precedentemente studiati, dal momento che durante il trattamento a 450°C non si osserva la fuoriuscita di SO₂. A temperature superiori a 650°C vengono decomposti i solfati di supporto stabili. Anche in questo caso si ipotizza l'insorgere del fenomeno di spill-over dell'SO₃ dal supporto alla superficie del palladio per spiegare la mancata rigenerazione del catalizzatore a bassa temperatura.

Anche in condizioni di reazione stechiometriche a 450°C non si osserva, come nel caso precedente, SO₂ in uscita dal sistema e non si registra aumento della conversione di metano. La modesta quantità di anidride solforosa osservata in uscita dal reattore a 550°C va di pari passo con una rigenerazione di lieve entità del catalizzatore. I rilasci che si osservano a 650°C e 750°C generano un marcato recupero di attività; esso diventa più ridotto dopo trattamento a 850°C, durante il quale non si osserva anidride solforosa in uscita dal reattore. L'attività posseduta dal catalizzatore prima dell'avvelenamento viene pienamente recuperata già dopo rigenerazione a 750°C.

Nel caso preso in esame, sembra che sia i solfati adsorbiti sul palladio, sia quelli adsorbiti sul supporto vengano decomposti durante i trattamenti effettuati nel range di temperatura che va da 550° a 750°C, dal momento che a 450°C non si osserva rilascio di SO₂.

Nel trattamento con pulsii di riduzione in metano alternati a combustione lean, i rilasci a 400°C e 450°C non sono associati a recupero dell'attività del campione. A 500 e 550°C la quantità di SO₂ liberata dal catalizzatore cresce ed aumenta anche la conversione di metano registrata a 350°C dopo i rispettivi trattamenti. A 600°C il rilascio di anidride solforosa, leggermente minore dei precedenti, è associato ad un ulteriore recupero di attività del catalizzatore. Dopo trattamento a 600°C, il catalizzatore risulta completamente rigenerato. Per questo catalizzatore, il meccanismo di rigenerazione è analogo a quello esposto per il campione 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ nelle stesse condizioni di reazione.

Dal confronto tra i metodi rigenerativi emerge come anche questo campione, in condizioni di reazione magre, abbia bisogno di alte temperature per recuperare parzialmente l'attività posseduta prima dell'avvelenamento. La rigenerazione in condizioni stechiometriche, invece, consente di recuperare interamente l'attività del sistema già a 750°C circa. La rigenerazione effettuata mediante pulsii di riduzione alternati a combustione magra porta ad un recupero totale dell'attività del catalizzatore a temperature molto più basse, rivelandosi anche in questo caso il metodo più efficace.

5.3.4 Catalizzatore 2% Pd/ZrO₂

La figura 5.10 riporta, per il sistema 2% Pd/ZrO₂, la conversione di CH₄ acquisita a 350°C, alimentando al reattore la miscela di reazione, lean (0,5% CH₄, 4% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio) e stechiometrica (0,5% CH₄, 1% O₂, 1,1% H₂O, He a bilancio). I valori di conversione mostrati nel grafico sono relativi al catalizzatore condizionato prima dell'avvelenamento, al catalizzatore avvelenato, e successiva ai diversi trattamenti di rigenerazione (lean, stechiometrico, pulsi) effettuati alle diverse temperature.

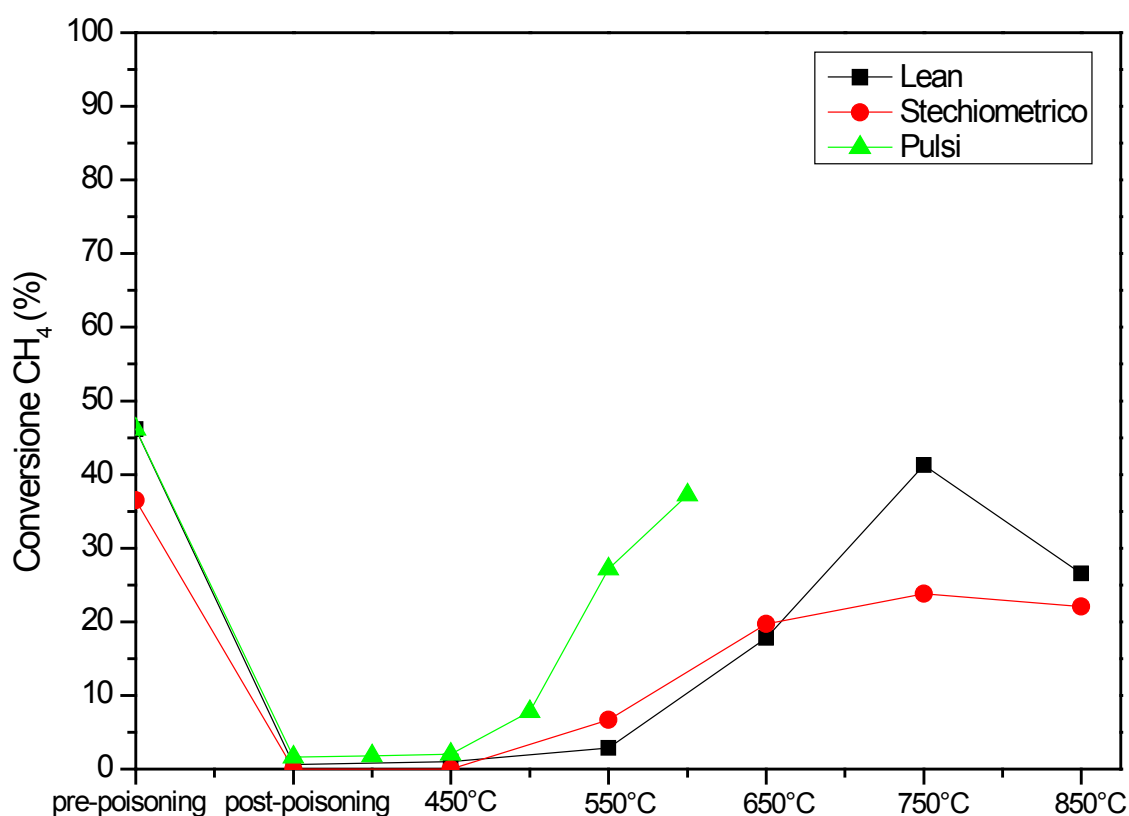


Figura 5.10 – Confronto tra metodi rigenerativi per il catalizzatore 2% Pd/ZrO₂

Per questo catalizzatore, si osserva che la conversione di metano prima dell'avvelenamento nelle due atmosfere di reazione è differente, e vale 46% in condizioni lean e 37% in condizioni stechiometriche.

Il metano convertito dopo avvelenamento è pari a zero, come nei casi precedentemente analizzati.

In condizioni lean, la conversione di CH₄ è zero anche dopo rigenerazione a 450, 550°C; l'attività comincia ad essere recuperata a 650°C: dopo il trattamento a questa

temperatura, la conversione di metano è 18%. Dopo rigenerazione a 750°C il metano convertito è il 41%, mentre a 850°C la conversione vale 27 punti percentuali.

In condizioni di reazione stechiometriche, la conversione è zero dopo trattamento rigenerativo a 450°C; in seguito presenta un modesto incremento, fino ad un valore pari al 7%, dopo rigenerazione a 550°C. Dopo trattamento a 650°C, il catalizzatore converte il 20% di metano. A 750°C e 850°C la conversione di CH₄ vale 24 e 22%, rispettivamente.

Per la rigenerazione con pulsi riducenti alternati a combustione magra, è possibile notare come il catalizzatore non venga rigenerato con trattamento a 400 e 450°C; si osserva una rigenerazione di modesta entità dopo trattamento a 500°C (8%) e un recupero di attività più consistente dopo rigenerazione a 550 e 600°C, dopo i quali il metano convertito è il 27 e 37%.

La figura 5.11 mostra la dinamica del rilascio di SO₂ per il catalizzatore avvelenato alle diverse temperature e nelle diverse atmosfere di reazione utilizzate per la rigenerazione.

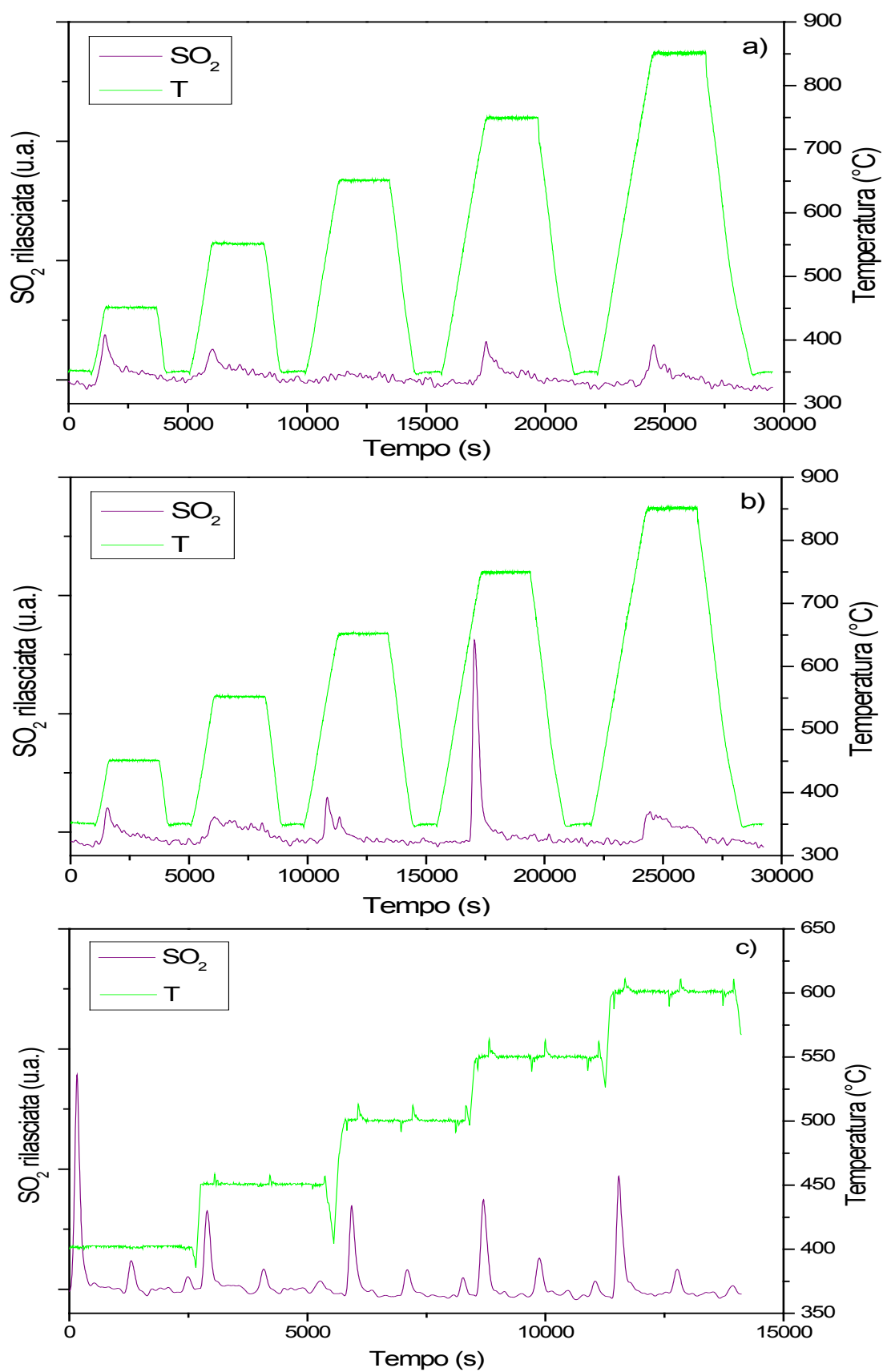


Figura 5.11 – Rilascio di SO₂ durante rigenerazione per il catalizzatore 2% Pd/ZrO₂ in condizioni lean (a), stechiometriche (b) e con combustione lean alternata a pulsdi riduzione (c)

Durante la rigenerazione in condizioni magre, si osservano in figura 5.11a due picchi di rilascio di SO₂ di debole intensità e decrescenti all'aumentare della temperatura a 450°C e 550°C, mentre durante il trattamento a 650°C non si rileva SO₂ in uscita dal reattore. Quando il sistema viene portato a 750°C e 850°C si osservano nuovamente rilasci di anidride solforosa molto modesti e di intensità confrontabile tra loro.

In condizioni di reazione stechiometriche, figura 5.11b, la quantità di SO₂ in uscita dal reattore a 450°C è di modesta entità; a 550°C il picco che si osserva è basso e largo, mentre quello a 650°C è simile per conformazione a quello osservato a 450°C. Durante il trattamento a 750°C il rilascio di SO₂ è molto più consistente dei precedenti; a 850°C la quantità di anidride solforosa in uscita dal reattore è nuovamente di entità ridotta.

Nel trattamento effettuato mediante combustione lean alternata a pulsi di riduzione in metano (figura 5.11c), si osserva lo stesso andamento generale dei casi precedenti, con tre rilasci di anidride solforosa di intensità crescente per ogni temperatura di trattamento. A 400°C si osserva la quantità di SO₂ rilasciata maggiore; durante i successivi trattamenti i picchi di rilascio di anidride solforosa sono di dimensioni più ridotte e seguono un andamento debolmente crescente con la temperatura.

In condizioni di reazione magre, il debole rilascio di SO₂ osservato a 450°C e 550°C non risulta associato ad alcun recupero di attività del catalizzatore; a 650°C, invece, non si rileva anidride solforosa, ma l'attività del catalizzatore viene parzialmente ripristinata. A 750° si osserva un picco di rilascio di SO₂ e, coerentemente, il catalizzatore presenta un consistente recupero dell'attività; infine, a 850°C, si può notare un rilascio di SO₂ simile al precedente, ma l'attività del catalizzatore dopo trattamento rigenerativo a questa temperatura diminuisce. In queste condizioni di reazione il catalizzatore recupera gran parte dell'attività posseduta prima dell'avvelenamento già a 750°C. I dati raccolti per questo catalizzatore sono contrastanti. Da un lato, la minor quantità di SO₂ rilasciata rispetto ai campioni supportati su allumina è coerente con quanto riportato in letteratura e con i dati esposti al paragrafo 5.2: la zirconia infatti è un materiale debolmente solfatante, e per questo la quantità di SO₂ che è capace di adsorbire è molto inferiore, paragonata a quella trattenuta dagli altri catalizzatori investigati [8]. Dall'altro lato, la dinamica di rigenerazione sembra in disaccordo con quanto affermato in letteratura: per un catalizzatore supportato su zirconia, infatti, non si formano solfati sul supporto, ma

solo sulla superficie del palladio; durante la rigenerazione, questi vengono decomposti già a bassa temperatura, senza che avvenga il fenomeno dello spill-over (non esistono solfati di supporto), con conseguente rigenerazione del catalizzatore [8]. I dati sopra esposti appaiono in contrasto con quanto appena affermato, dal momento che al rilascio di anidride solforosa a 450 e 550°C non è associato un recupero di attività da parte del catalizzatore; esso avviene invece a temperature più alte, il che indurrebbe a ipotizzare, anche per questo catalizzatore, l'insorgere del fenomeno di spill-over.

Per quanto riguarda la diminuzione di conversione dopo rigenerazione a 850°C, è possibile che sia dovuta al processo di decomposizione del PdO per via termodinamica, che avviene ad alta temperatura, e ad una mancata riossidazione del palladio metallico formatosi.

In condizioni di reazione stechiometriche a 450°C si osserva che alla ridotta quantità di SO₂ in uscita dal sistema non corrisponde alcun recupero di attività da parte del catalizzatore; a 550°C e a 650°C sono presenti due picchi di rilascio di SO₂ di piccola intensità: coerentemente, anche la conversione di metano a 350°C dopo i due trattamenti tende a salire. A 750°C si nota il rilascio più consistente di anidride solforosa, accompagnato da un modesto incremento dell'attività del campione; a 850°C, infine la modesta quantità di SO₂ in uscita dal reattore non è accompagnata dalla rigenerazione del catalizzatore. Alla fine del trattamento, solo circa metà dell'attività del catalizzatore prima dell'avvelenamento viene recuperata. Anche per queste condizioni di reazione valgono le stesse considerazioni sul meccanismo di rigenerazione fatte per il trattamento precedente.

Per quanto concerne il trattamento con pulsii di riduzione in metano alternati a combustione lean, a 400°C si ha il rilascio di SO₂ più consistente dell'intero trattamento rigenerativo, non accompagnato però da rigenerazione del catalizzatore. A 450°C l'anidride solforosa rilasciata è più contenuta, e non si osserva un aumento della conversione a 350°; alle temperature successive il trend dell'SO₂ e della conversione di metano a 350°C sono coerenti tra loro, essendo entrambi crescenti. A fine trattamento la rigenerazione del catalizzatore è solo parziale. Anche per questo campione sono valide le considerazioni sul meccanismo di reazione per questo metodo rigenerativo esposte nei paragrafi precedenti.

Facendo un confronto tra i diversi metodi rigenerativi, si osserva che, anche per questo campione, in condizioni lean sono necessarie temperature molto alte per realizzare un recupero quasi completo dell'attività; in condizioni stechiometriche, invece, si osserva che la rigenerazione comincia a temperature inferiori di circa 100°C rispetto al trattamento in condizioni magre, raggiungendo però solo metà della conversione che il catalizzatore garantiva prima dell'avvelenamento. Anche in questo caso, il trattamento con pulsali di riduzione alternati a combustione lean si dimostra essere il più efficace, permettendo il recupero quasi completo dell'attività a temperature inferiori agli altri trattamenti.

5.3.5 Confronto tra supporti

Sono stati messi a confronto, a parità di metodo rigenerativo, i supporti investigati, per evidenziarne le diverse caratteristiche. In figura 5.12 è possibile osservare il confronto tra supporti per i trattamenti in condizioni di reazione magre (a), stechiometriche (b) e con pulsali di riduzione alternati a combustione lean (c).

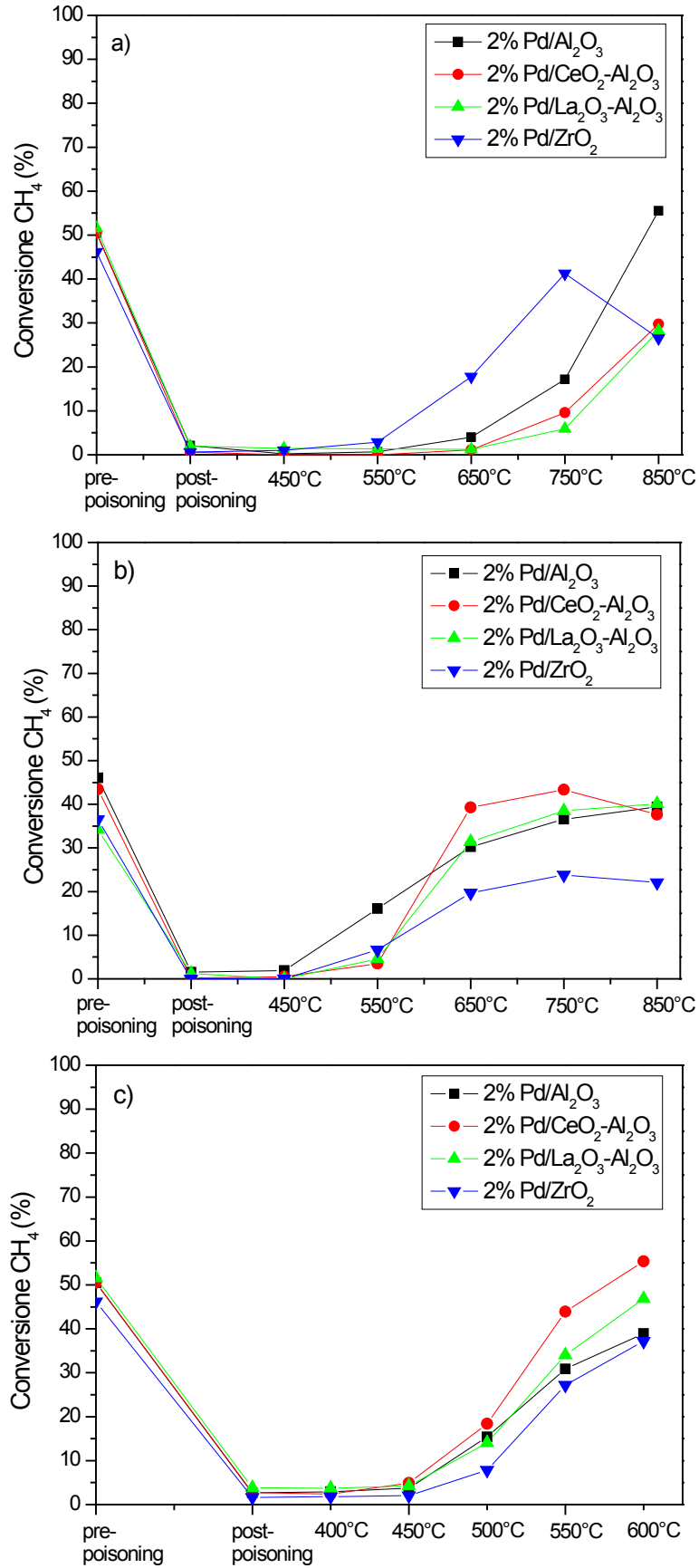


Figura 5.12 – Confronto tra i diversi supporti per rigenerazione in condizioni lean (a), stechiometriche (b) e con pulsii riducentii alternati a combustione lean (c)

In condizioni fortemente ossidanti, è possibile notare come il catalizzatore che presenta il recupero di attività maggiore a temperatura più bassa è il 2% Pd/ZrO₂. Questo comportamento è in accordo con le indicazioni fornite dalla letteratura [8]: per i catalizzatori con supporti debolmente solfatanti, infatti, il recupero dell'attività durante il trattamento rigenerativo è più rapido, dal momento che i solfati di supporto sono presenti in modesta quantità. Il catalizzatore 2% Pd/Al₂O₃ è l'unico che recupera completamente in condizioni lean l'attività posseduta prima dell'avvelenamento, a temperature superiori a 750°C. Questo fenomeno trova spiegazione nel fatto che, sui catalizzatori con supporti solfatanti, sono adsorbite due specie di solfati: quelli sulla superficie dei siti attivi, Pd(SO₄), e quelli sulla superficie del supporto. Durante la rigenerazione, per questi catalizzatori, il rilascio di anidride solforosa a bassa temperatura, associato alla decomposizione dei solfati di palladio, non è seguito da rigenerazione del catalizzatore: questo perché si verifica lo spill-over dei solfati più stabili adsorbiti sul supporto, da quest'ultimo ai siti attivi. Solo a temperature più alte, i solfati più stabili vengono decomposti e si assiste ad un recupero dell'attività del catalizzatore [8,70]. I campioni drogati con ceria e ossido di lantanio presentano comportamento simile e non raggiungono completa rigenerazione.

In condizioni stechiometriche è interessante notare che il catalizzatore supportato su allumina comincia a rigenerare a temperatura più bassa degli altri campioni: è possibile che in queste condizioni di reazione, per questo campione, la soglia di decomposizione dei solfati stabili venga anticipata. A temperature più alte, il comportamento di questo campione è simile a quello del catalizzatore supportato su La₂O₃-Al₂O₃. Il catalizzatore che sembra maggiormente sfavorito in queste condizioni è il 2% Pd/ZrO₂, che si rigenera più lentamente degli altri e alla fine del trattamento recupera solo metà dell'attività precedente all'avvelenamento. Questo metodo rigenerativo sembra essere particolarmente efficace nel caso del campione drogato con ceria, che risulta essere l'unico a recuperare completamente l'attività posseduta prima dell'avvelenamento. In questo caso, però, la rigenerazione osservata potrebbe essere determinata non solo dal rilascio dei solfati, ma anche dall'estensione della riossidazione del palladio durante il raffreddamento, favorita dalla presenza di CeO₂.

Nel trattamento con pulsii di riduzione alternati a combustione lean, si osserva come tutti i catalizzatori presentino la stessa soglia di inizio rigenerazione (500°C), nonché un recupero di attività confrontabile. In particolare il catalizzatore drogato con ceria sembra essere favorito con questo metodo: questo può essere dovuto al fatto, noto in letteratura [46], che la ceria svolga un ruolo protettivo nei confronti del PdO, preservandone una certa quantità dall'avvelenamento, sia quando il catalizzatore è esposto ad una miscela di reazione contenente zolfo, sia quando i solfati adsorbiti sul supporto si riversano sui siti attivi. Per questo motivo sembra che, in presenza di ceria, la riduzione dei solfati durante la rigenerazione venga anticipata, probabilmente a causa del processo di riduzione e riformazione di PdO non avvelenato.

Confrontando le diverse dinamiche di rigenerazione dei catalizzatori durante i processi in condizioni lean e con pulsii di riduzione alternati a combustione magra, è possibile ipotizzare una diversa influenza del supporto nei due casi. Per investigare ulteriormente questo fenomeno, sono state effettuate prove in programmata di temperatura nelle due condizioni di reazione sopra menzionate, sui campioni 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂. Le curve ottenute sono mostrate in figura 5.13.

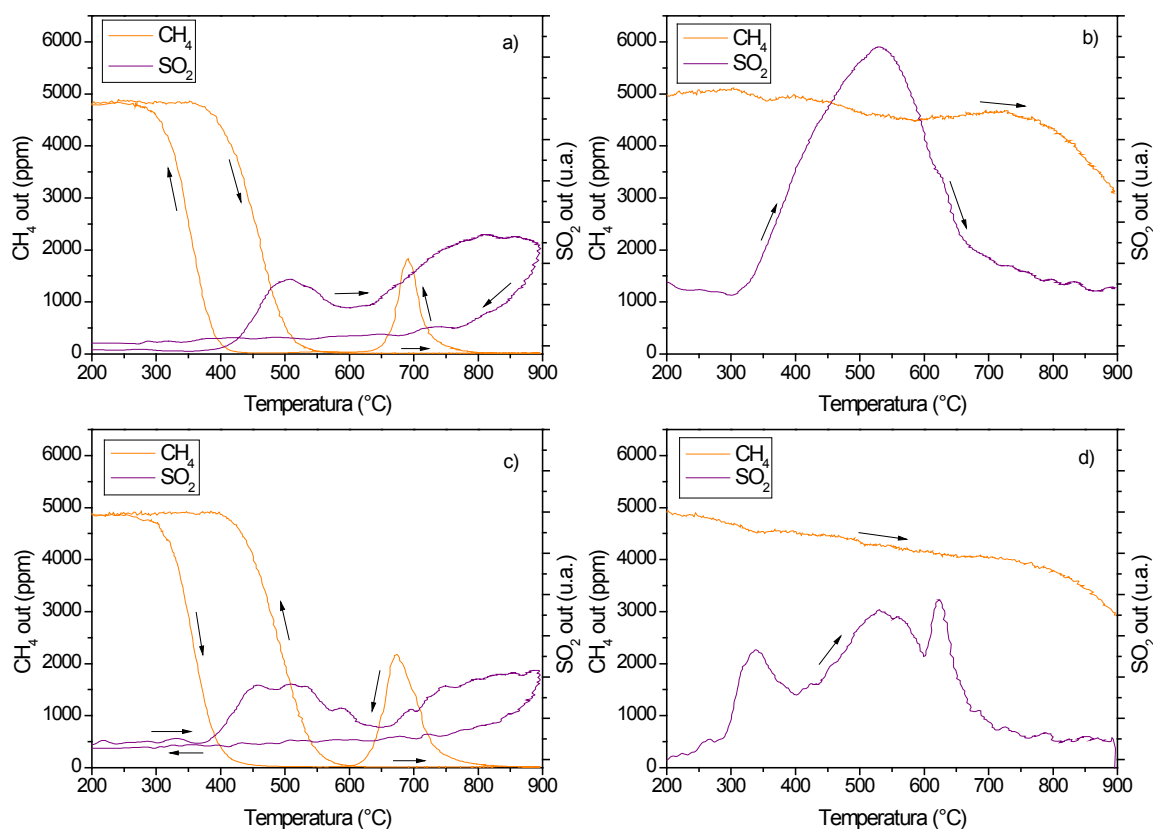


Figura 5.13 – Concentrazione di CH_4 e segnale dell' SO_2 in uscita durante le prove in programmata di temperatura a 900 $^{\circ}\text{C}$ sui catalizzatori 2% $\text{Pd/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 2% Pd/ZrO_2 avvelenati con anidride solforosa in condizioni di combustione magra (a-c), e in condizioni riducenti (b-d)

In condizioni lean, come si può osservare, l'insorgere del rilascio di SO_2 a bassa T, associato alla decomposizione dei solfati di palladio, è simile per i due catalizzatori (400 $^{\circ}\text{C}$); è invece leggermente differente la temperatura di inizio decomposizione dei solfati più stabili (50 $^{\circ}\text{C}$ in più per il catalizzatore supportato su zirconia), ma soprattutto è diversa la quantità relativa ai picchi per i due catalizzatori: infatti, mentre per il catalizzatore drogato con ceria il rilascio di SO_2 predominante è quello ad alta temperatura, per il campione supportato su zirconia tale picco ha dimensioni inferiori e confrontabili con quelle del picco a bassa T.

In condizioni riducenti invece, si osserva, in entrambi i casi, un unico picco, con inizio a temperatura più bassa rispetto alle condizioni di combustione magra (300 $^{\circ}\text{C}$), che si svolge nello stesso range di temperatura per i due catalizzatori (300-700 $^{\circ}\text{C}$). La forma dei picchi è diversa probabilmente a causa della differente quantità di SO_2 adsorbita sui due campioni.

Dalle prove in programmata di T sono state ricavate le curve integrali di rilascio di SO₂, normalizzate rispetto alla quantità di anidride solforosa adsorbita dai due campioni, illustrate in figura 5.14.

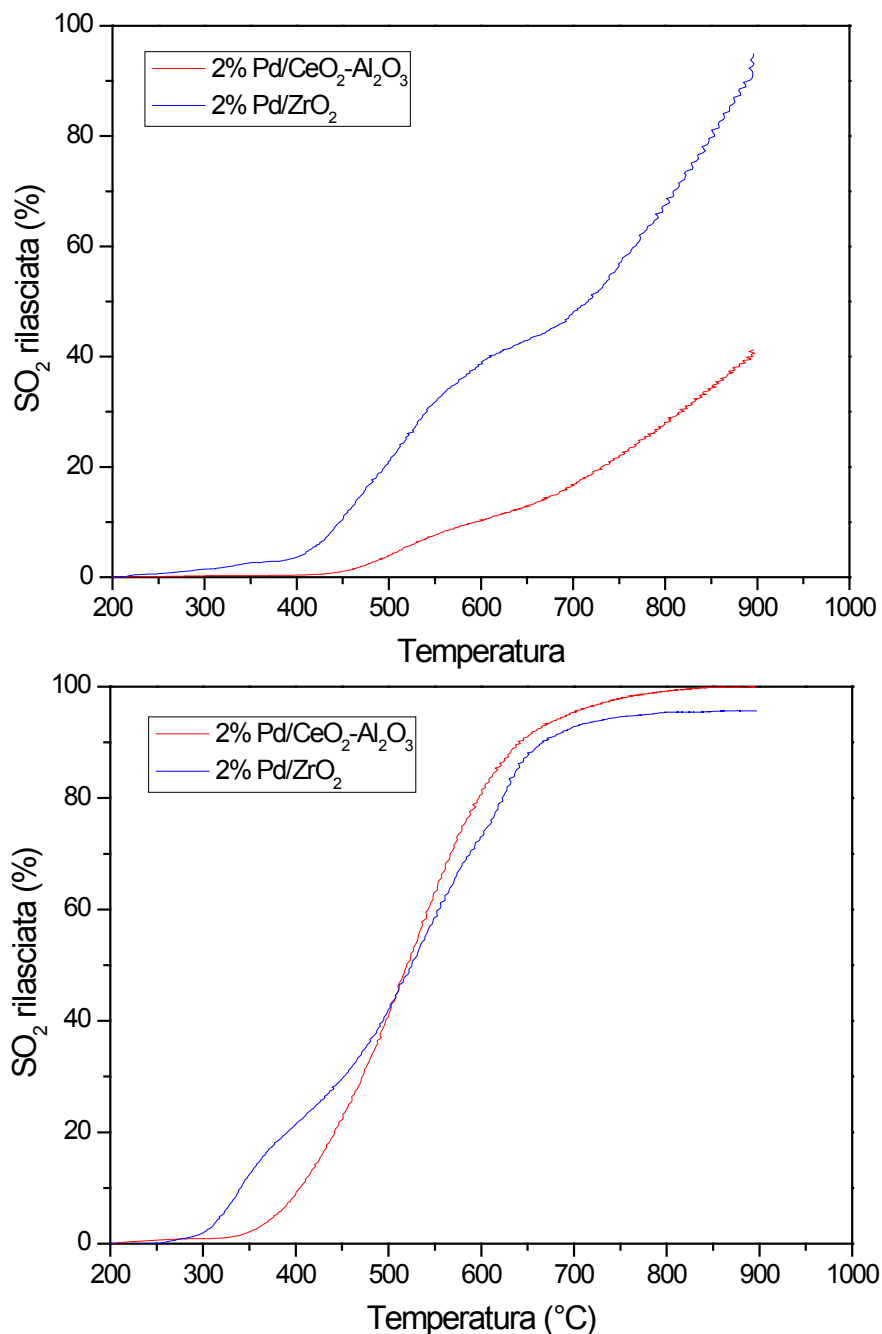


Figura 5.14 – Curve integrali di rilascio di SO₂ normalizzate per i campioni 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ e 2% Pd/ZrO₂, in condizioni lean (a) e riducenti (b)

Dalle curve emerge che, mentre in condizioni riducenti entrambi i campioni rilasciano praticamente tutta l'SO₂ adsorbita, con dinamiche simili tra loro, in condizioni lean il

catalizzatore drogato con ceria rilascia più lentamente i solfati rispetto al catalizzatore 2% Pd/ZrO₂; si nota inoltre che tale rilascio è incompleto anche a 900°C.

I risultati appena discussi sono consistenti con le dinamiche di rigenerazione mostrate in figura 5.12; è probabile quindi che, nel trattamento di decomposizione termica dei solfati in atmosfera di combustione lean, in cui riveste grande importanza la stabilità dei solfati (via termodinamica), l'influenza del supporto sia molto più marcata rispetto al processo di rigenerazione con pulsii di riduzione alternati a combustione magra: in questo secondo caso, infatti, la decomposizione dei solfati segue una via chimica, che coinvolge l'attivazione di CH₄ su palladio metallico, e l'influenza del supporto sulla rigenerazione è molto minore (via cinetica).

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi è stato studiato il comportamento di catalizzatori a base di palladio impiegati per l'abbattimento delle emissioni di metano da veicoli alimentati con gas naturale.

Sono stati investigati catalizzatori con carico di Pd costante e pari al 2% supportati su Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 .

Tutti i catalizzatori studiati sono stati preparati tramite tecnica di impregnazione dry e caratterizzati attraverso tecniche di analisi chimico-fisica, che hanno permesso di determinare l'area superficiale, il volume dei pori, il carico di metallo effettivo, le fasi cristalline presenti e la dispersione del palladio.

Prove TPO hanno evidenziato che la tipologia di supporto influenza la trasformazione $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}^0$, di importanza riconosciuta per l'attività di combustione nei catalizzatori a base di Pd.

Studi precedenti hanno dimostrato che una serie di pulsii di riduzione in metano alternati a combustione lean (processo di condizionamento) porta ad un incremento dell'attività dei catalizzatori, di entità variabile in base al tipo di supporto, e stabilizza l'attività

catalitica: per questo motivo tutti i campioni sono stati sottoposti alla procedura di condizionamento prima di essere testati.

Le prove di attività catalitica in condizioni di reazione lean e stechiometriche hanno evidenziato diversi aspetti:

- In condizioni di riferimento (combustione lean, 350°C), il supporto influenza l'attività del catalizzatore e si riscontra il seguente ordine di reattività: 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ > 2% Pd/Al₂O₃ > 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ > 2% Pd/ZrO₂. L'aggiunta di ceria al supporto sembra apportare benefici sensibili, probabilmente per le caratteristiche di oxygen donor della CeO₂: il cerio, infatti, tende a modificare rapidamente il suo stato di ossidazione, passando da +4 a +3.
- All'aumentare della temperatura, l'attività per tutti i campioni cresce, in misura variabile a seconda del supporto; alle diverse T, infatti, l'ordine di reattività cambia. A 325°C si ha che 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ > 2% Pd/Al₂O₃ ≈ 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃ ≈ 2% Pd/ZrO₂, mentre a 375°C l'ordine di reattività è 2% Pd/Al₂O₃ > 2% Pd/CeO₂-Al₂O₃ > 2% Pd/ZrO₂ > 2% Pd/La₂O₃-Al₂O₃. Il catalizzatore supportato su allumina ha mostrato il maggior incremento di attività, probabilmente perché alle basse temperature l'effetto di avvelenamento da H₂O è più forte e tende a diminuire all'aumentare della temperatura; i diversi supporti sembrano risentire in maniera differente di questo fenomeno.
- Il supporto ha mostrato di influenzare anche la stabilità: il catalizzatore supportato su zirconia, infatti, sia in condizioni lean che stechiometriche, presenta una superiore resistenza all'avvelenamento da H₂O rispetto agli altri supporti, dovuta molto probabilmente all'idrofobicità del supporto, mentre il campione che subisce la disattivazione maggiore è quello drogato con ceria, in accordo con altri studi di letteratura.
- Confrontando le conversioni di metano per i diversi campioni in condizioni magre e stechiometriche è possibile osservare un blando effetto della pressione parziale di ossigeno: in condizioni stechiometriche tutti i catalizzatori mostrano, rispetto alle condizioni di reazione lean, una leggera diminuzione della conversione di metano.

In questo lavoro di tesi è stato analizzato, inoltre, l'effetto del supporto sull'avvelenamento da zolfo e la rigenerazione di catalizzatori a base di palladio.

I risultati ottenuti hanno mostrato come il campione supportato su zirconia adsorba una quantità inferiore di SO₂ e si disattivi molto più velocemente degli altri sistemi. Questo fenomeno è probabilmente dovuto al fatto che la zirconia è un supporto debolmente solfatante, per cui si assiste alla formazione di solfati prevalentemente sulla superficie del palladio e in misura minore sul supporto, a differenza di quanto succede per supporti come l'allumina (solfatanti), che formano solfati stabili sulla propria superficie in quantità consistente.

Le procedure di rigenerazione effettuate con diverse atmosfere di reazione hanno portato alle seguenti considerazioni:

- In condizioni lean, si assiste, per i campioni supportati su allumina e allumina drogata, alla decomposizione in due fasi dei solfati adsorbiti sul catalizzatore: una a bassa temperatura, associata ai solfati di palladio, che non porta un significativo recupero dell'attività del catalizzatore, e una ad alta temperatura dovuta ai solfati di supporto stabili, dopo la quale il catalizzatore recupera attività. La mancata rigenerazione a bassa T è probabilmente dovuta a spill-over dei solfati di supporto sul palladio; sono necessarie pertanto alte temperature per ottenere la rigenerazione, anche parziale del catalizzatore.
- In condizioni stechiometriche si è osservato che, per tutti i catalizzatori supportati su allumina, la soglia di decomposizione dei solfati stabili viene anticipata, e sono necessarie temperature più basse per la rigenerazione.
- Il trattamento di rigenerazione con pulsanti di riduzione alternati a combustione lean ha dimostrato una notevole efficacia per tutti i catalizzatori a temperature notevolmente inferiori rispetto alle altre modalità di rigenerazione. La maggior efficacia nella rimozione dei solfati stabili è probabilmente dovuta all'attivazione della molecola di metano da parte del palladio metallico formatosi durante i pulsanti riducenti. L'aggiunta di ceria si è dimostrata benefica in questa modalità di rigenerazione: sembra che essa infatti aiuti a preservare una piccola quota di PdO sia dall'avvelenamento in condizioni di reazione sia durante lo spill-over dei solfati di supporto sul palladio, permettendo già a bassa temperatura la riduzione del PdO ed anticipando di conseguenza l'attivazione delle molecole di metano.
- E' stato osservato che, nel trattamento di decomposizione termica dei solfati in atmosfera di combustione lean, in cui riveste grande importanza la stabilità dei

solfo (via termodinamica), l'influenza del supporto è molto più evidente rispetto al processo di rigenerazione con pulsanti di riduzione alternati a combustione magra: in questo secondo caso, infatti, la decomposizione dei solfati segue una via chimica, che coinvolge l'attivazione di CH_4 su palladio metallico, e l'influenza del supporto sulla rigenerazione è molto minore (via cinetica).

Bibliografia

- [1] D.L. Trimm, *Appl. Catal.* 7 (1983) 249.
- [2] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 1.
- [3] L.D. Pfefferle, W.C. Pfefferle, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29 (1987) 219.
- [4] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 32 (1990) 51.
- [5] M.F.M. Zwinkels, S.G. Järås, P.G. Menon, T.A. Griffin, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 319.
- [6] P. Gelin, M. Primet, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 1.
- [7] Disponibile su <http://www.dieselnet.com/standards.html> e <http://www.iangv.org>.
- [8] J.K. Lampert, M. Shahjahan Kazi, R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 211.
- [9] R. Burch, D.J. Crittle, M.J. Hayes, *Catal. Today* 47 (1999) 229.
- [10] R. Burch, M.J. Hayes, *J. Mol. Catal. A* 100 (1995) 13.
- [11] J.H. Lee, D.L. Trimm, *Fuel Proc. Tech.* 42 (1995) 339.
- [12] R.J. Farrauto, J.K. Lampert, M.C. Hobson, E.M. Waterman, *Appl. Catal. B: Environ.* 6 (1995) 263.
- [13] P. Castellazzi, Tesi di dottorato presso il Politecnico di Milano, 2010.
- [14] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, *Appl. Catal. A: Gen.* 81 (1992) 227.
- [15] J.G. McCarty, *Catal. Today* 26 (1995) 283.
- [16] R. Burch, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A: Gen.* 124 (1995) 121.
- [17] R. Burch, *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 377.
- [18] R. Burch, *Catal. Today* 35 (1997) 27.
- [19] C.A. Müller, M. Maciejewski, R.A. Koeppel, A. Baiker, *J. Catal.* 166 (1997) 36.
- [20] S.C. Su, J.N. Carstens, A.T. Bell, *J. Catal.* 176 (1998) 125.
- [21] J.N. Carstens, S.C. Su, A.T. Bell, *J. Catal.* 176 (1998) 136.
- [22] G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 130D, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 3801.

-
- [23] D. Roth, P. Gelin, A. Kaddouri, E. Garbowski, M. Primet, E. Tena, *Catal. Today* 112 (2006) 134.
- [24] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, A. Baylet, D. Duprez, *Catal. Today*, in press (2009).
- [25] A.K. Datye, J. Bravo, T.R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, L. Pfefferle, *Appl. Catal. A: Gen.* 198 (2000) 179.
- [26] D. Ciuparu, L.D. Pfefferle, *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 197.
- [27] T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 1.
- [28] J.G. McCarty, M. Gusman, D.M. Lowe, D.L. Hildenbrand, K.N. Lau, *Catal. Today* 47 (1999) 5.
- [29] B.W.L. Jang, E.R.M. Nelson, J.J. Spivey, M. Öcal, R. Oukaci, G. Marcelin, *Catal. Today* 47 (1999) 103.
- [30] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.* 3 (1994) 275.
- [31] K. Fujimoto, F.H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, *Catal.* 179 (1998) 431.
- [32] P. Forzatti, G. Groppi, *Catal. Today* 54 (1999) 165.
- [33] S. Etemad, H. Karim, L.L. Smith, W.C. Pfefferle, *Catal. Today* 47 (1999) 305.
- [34] D. Ciuparu, L. Pfefferle, *Appl. Catal. A: Gen.* 209 (2001) 415.
- [35] F.H. Ribeiro, M. Chow, R.A. Dalla Betta, *J. Catal.* 146 (1994) 537.
- [36] J.C. van Giezen, F.R. van den Berg, J.L. Kleinen, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Catal. Today* 47 (1999) 287.
- [37] H. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa, T. Hattori, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 70.
- [38] K. Eguchi, H. Arai, *Appl. Catal. A: Gen.* 222 (2001) 359.
- [39] T.R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* 66 (1990) 358.
- [40] R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee, *J. Catal.* 122 (1990) 295.
- [41] R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee, *J. Catal.* 122 (1990) 280.
- [42] P. Briot, A. Auroux, D. Jones, M. Primet, *Appl. Catal.* 59 (1990) 141.
- [43] P. Briot, P. Gallezot, C. Leclercq, M. Primet, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 1 (1990) 149.
- [44] P. Briot, M. Primet, *Appl. Catal.* 68 (1991) 301.
- [45] G. Pecchi, P. Reyes, T. Lopez, R. Gomez, *J. of Non-Cryst. Solids* 345 & 346 (2004) 624.
- [46] F. Arosio, S. Colussi, G. Groppi, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B: Environ.* 80 (2008) 335.

-
- [47] R. Ramirez-Lopez, I. Elizalde-Martinez, L. Balderas-Tapia, *Catal. Today*, in press (2009).
- [48] L. Lietti, *Dispense del corso di Catalisi e Processi Catalitici Industriali*.
- [49] K. Fujimoto, F.H. Ribeiro, E. Iglesia, M. Avalos-Borja, *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.* 42 (1997) 190.
- [50] C.A. Müller, M. Maciejewski, R.A. Koeppel, A. Baiker, *Catal. Today* 47 (1999) 245.
- [51] K. Fujimoto, F.H. Ribeiro, A.T. Bell, E. Iglesia, *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.* 41 (1996) 110.
- [52] W.S. Epling, G.B. Hoflund, *J. Catal.* 182 (1999) 5.
- [53] K. Nomura, K. Noro, Y. Nakamura, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Catal. Lett.* 58 (1999) 127.
- [54] G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, P. Forzatti, *Catal. Today* 50 (1999) 399.
- [55] S.H. Oh, P.J. Mitchell, *Appl. Catal. B: Environ.* 5 (1994) 165.
- [56] Y. Deng, T.G. Nevell, *Catal. Today* 47 (1999) 279.
- [57] M. Haneda, T. Mizushima, N. Kakuta, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6579.
- [58] M.V. Twigg, *Catal. Today* 117 (2006) 407-418.
- [59] M. Fernandez-Garcia, E. Gomez-Rebollo, A. Guerrero-Ruiz, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.* 171 (1997) 146.
- [60] E. Rocchini, A. Trovarelli, J. Lorca, G.W. Graham, W.H. Weber, M. Maciejewski, A. Baiker, *J. Catal.* 194 (2000) 461.
- [61] K. Tadanga, H. Kobayashi, T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 230.
- [62] S. Colussi, F. Arosio, T. Montanari, G. Busca, G. Groppi, A. Trovarelli, *Catal. Today*, in press (2009).
- [63] L.J. Hoyos, H. Praliaud, M. Primet, *Appl. Catal. A: Gen.* 98 (1993) 125.
- [64] N.S. Nasri, J.M. Jones, V.A. Dupont, A. Williams, *Energy Fuels* 12 (1998) 1130.
- [65] D.L. Mowery, M.S. Graboski, T.R. Ohno, R.L. McCormick, *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999) 157.
- [66] D.L. Mowery, R.L. McCormick, *Appl. Catal. B: Environ.* 34 (2001) 287.
- [67] V. Meeyoo, D.L. Trimm, N.W. Cant, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) L101.
- [68] C.H. Bartholomew, P.K. Agrawal, J.R. Katzer, *Adv. Catal.* 31 (1982) 135.
- [69] T.C. Yu, H. Shaw, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 105.

- [70] F. Arosio, S. Colussi, G. Groppi, A. Trovarelli, *Catal. Today* 117 (2006) 596.
- [71] H. Kleykamp, *Z. Physic, Chem. N. F.* 71 (1970) 142.
- [72] S. Redaelli, M. Marenzi, Tesi di laurea presso il Politecnico di Milano (2009).
- [73] G. B. Hoflund, W. S. Epling, T. Göbel, P. Schneider, H. Hesemann, H. Hahn, *Catal. Today*, in press.
- [74] H. Hahn, H. Hesemann, W.S. Epling, G.B. Hoflund, in "Proc. Fall 1997 MRS Meeting; Rec. Adv. Catal. Mater." Vol. 497 (1998) 35.
- [75] P. Gelin, L. Urfels, M. Primet, E. Tena, *Catal. Today* 83 (2003) 45.
- [76] N. Mouaddib, C. Feumi-Jantou, E. Garbowski, M. Primet, *Appl. Catal. A: Gen.* 87 (1992) 129.
- [77] J. G. Firth, H. B. Holland, *Trans. Farad. Soc.* 65 (1969) 11.
- [78] G. I. Golodets, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 15 (1983) 438.