



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile

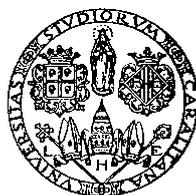


Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio e sviluppo di processi e materiali innovativi per il
trattamento del syngas dal carbone

M. G. Cutrufello, E. Rombi, I. Ferino, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga



Report RdS/2010/23

STUDIO E SVILUPPO DI PROCESSI E MATERIALI INNOVATIVI PER IL TRATTAMENTO DEL
SYNGAS DAL CARBONE

M. Giorgia Cutrufello, Elisabetta Rombi, Italo Ferino, Carla Cannas, Anna Musinu, Giorgio
Piccaluga, Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Scienze Chimiche

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

Indice

<u>Introduzione</u>	1
<u>A) Sistemi sorbenti per H₂S</u>	2
A1- Introduzione	2
A2- Sintesi dell'SBA-15 e confinamento di ZnO nel sistema poroso del supporto	2
A2.1 Sintesi del supporto SBA-15	2
A2.2 Sintesi di nanocompositi ZnO/SBA-15	3
A3- Caratterizzazione del supporto e dei sistemi sorbenti	4
A3.1 Diffrazione di Raggi X (XRD)	4
A3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)	5
A3.3 Adsorbimento fisico di azoto	7
A4- Misure di adsorbimento di H₂S	8
A4.1 Apparato strumentale e procedura sperimentale	8
A4.1.1 Apparecchiatura	8
A4.1.2 Conduzione delle prove	8
A4.2 Risultati delle prove di adsorbimento	9
A4.2.1 Effetto del metodo di sintesi	9
A4.2.2 Effetto del carico di ZnO	10
A4.2.3 Test di rigenerazione	10
Diffusione dei risultati	12
Riferimenti bibliografici	12
<u>B) Catalizzatori per CO-shift e LT CO-ox</u>	13
B1- Introduzione	13
B2- Sintesi dei catalizzatori	14
B3- Caratterizzazione dei catalizzatori	14
B3.1 Diffrazione di Raggi X (XRD)	14
B3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)	15
B3.3 Adsorbimento fisico di azoto	15
B4- Misure di attività catalitica per le reazioni di conversione del CO	16
B4.1 Reazione di CO-shift	16
B4.1.1 Apparecchiatura	16
B4.1.2 Conduzione delle prove	17
B4.1.3 Risultati catalitici	17
B4.2 Reazione di ossidazione del CO a bassa temperatura (LT CO-ox)	18
B4.2.1 Apparecchiatura	18
B4.2.2 Conduzione delle prove	18
B4.2.3 Risultati catalitici	19
Diffusione dei risultati	19
Riferimenti bibliografici	19

C) <u>Tecniche di caratterizzazione</u>	21
C1- Diffrazione di Raggi X (XRD)	21
C1.1 Principi	21
C1.2 Dettagli sperimentali	22
C2- Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)	23
C2.1 Principi	23
C2.2 Dettagli sperimentali	23
C3- Adsorbimento fisico di azoto a -196 °C	24
C3.1 Principi	24
C3.2 Dettagli sperimentali	25
C4- Desorbimento, Riduzione e Ossidazione a Temperatura Programmata (TPD/R/O)	26
C4.1 Principi	26
C4.2 Dettagli sperimentali	26

Introduzione

Il lavoro di ricerca svolto dai gruppi afferenti al Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Cagliari (DSC-UniCa) ha riguardato lo studio parallelo di:

- A) sistemi sorbenti per H₂S;
- B) catalizzatori per le reazioni di CO-shift e di ossidazione del CO a bassa temperatura (LT CO-ox).

Per ciascun argomento di ricerca (A e B) è stata sviluppata una linea costituita da quattro punti principali:

1- Analisi della letteratura e stato dell'arte (introduzione sorbenti: **A1**; introduzione catalizzatori: **B1**)

È stata condotta una ricerca bibliografica, con l'intento di fornire una panoramica sull'importanza dell'argomento in studio e dei sistemi attualmente utilizzati.

2- Sintesi di nuovi sistemi (sintesi sorbenti: **A2**; sintesi catalizzatori: **B2**).

Sono stati sintetizzati alcuni sistemi, da utilizzarsi rispettivamente come sorbenti per H₂S o come catalizzatori per CO-shift e LT CO-ox.

3- Caratterizzazione dei sistemi sintetizzati (caratterizzazione sorbenti: **A3**; caratterizzazione catalizzatori: **B3**).

Si è proceduto alla caratterizzazione dei sistemi sintetizzati utilizzando diverse tecniche:

- analisi strutturale mediante Diffrazione di Raggi X (XRD);
- analisi morfologica mediante Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM);
- analisi tessiturale mediante misure di adsorbimento fisico di azoto a -196 °C.

4- Studio delle prestazioni dei sistemi sintetizzati (sistemi sorbenti nella rimozione di H₂S: **A4**; catalizzatori nella conversione del CO: **B4**)

Le prove di adsorbimento di H₂S e di conversione catalitica del CO (mediante le reazioni di CO-shift e di LT CO-ox) sono state condotte in opportuni impianti da laboratorio appositamente assemblati.

Nelle sezioni **A** e **B** si riportano i risultati ottenuti per i sorbenti per H₂S e per i catalizzatori per le reazioni di CO-shift e di LT CO-ox, rispettivamente. Nella sezione **C** si trovano alcuni dettagli sperimentali assieme ai cenni teorici sulle principali tecniche di caratterizzazione utilizzate.

A) Sistemi sorbenti per H₂S

A1- Introduzione

L'analisi della letteratura indica che i sistemi più comunemente utilizzati come sorbenti per l'H₂S, caratterizzati da elevate prestazioni, sono a base di ossidi metallici. Diversi ossidi, puri o in miscela, quali CaO [1], ZnO [2], Fe₂O₃ [3], ZnO-TiO₂ [4], ZnO-Fe₂O₃ [5], ZnO-Al₂O₃ [6] e CuO-Cr₂O₃, sono stati studiati e classificati come sorbenti rigenerabili per la desolforazione ad alta temperatura. Sistemi alternativi a quelli sopra indicati sono costituiti da svariati materiali porosi: carboni attivi [7] e carboni attivi modificati [8], γ -Al₂O₃, argille modificate [9], zeoliti modificate [10], sono stati largamente usati come sorbenti e come supporti per sorbenti. È da sottolineare che questi ultimi materiali soffrono di svantaggi di tipo tecnico: alcuni per la bassa stabilità meccanica, altri per l'interazione chimica fra il supporto e la fase attiva, che induce un decremento delle prestazioni desolforanti, e altri ancora per le limitazioni indotte dalla microporosità che non permette l'inclusione di particelle di ossidi metallici.

Le fasi di ossido puro usate come sorbenti, se trattate ad alta temperatura, hanno la tendenza a sinterizzare, con conseguente diminuzione dell'area superficiale e delle prestazioni desolforanti. Per tale motivo si è pensato di confinare la fase attiva scelta su un supporto mesostrutturato. I materiali mesostrutturati, caratterizzati da un sistema mesoporoso regolare, forniscono spesso prestazioni superiori rispetto ai materiali mesoporosi convenzionali, soprattutto quando usati come supporti. Il materiale denominato SBA-15 [11] è una silice amorfa con un sistema bidimensionale di pori cilindrici ordinati con simmetria esagonale. È caratterizzato da una distribuzione stretta del diametro dei pori, modulabile in un ampio intervallo (2-30 nm) al variare delle condizioni di sintesi, da una elevata area superficiale (fino a 1000 m²/g) e da una notevole stabilità chimica e termica. Tali caratteristiche rendono l'SBA-15 particolarmente adatta ad essere utilizzata come supporto nel quale confinare le diverse fasi attive in forma nanocristallina, quindi potenzialmente molto reattiva, superando in questo modo anche le severe limitazioni diffusionali tipiche di solidi microporosi.

Il lavoro di ricerca condotto presso il DSC-UniCA ha dunque riguardato lo sviluppo di sistemi sorbenti per la desolforazione profonda ad alta temperatura dal syngas proveniente dalla gassificazione del carbone. In particolare, si è focalizzata l'attenzione verso sistemi a base di ossido di zinco confinato all'interno di una matrice mesostrutturata quale l'SBA-15.

A2- Sintesi dell'SBA-15 e confinamento di ZnO nel sistema poroso del supporto

A2.1 Sintesi del supporto SBA-15

La sintesi di SBA-15 è stata effettuata in accordo alla procedura originale riportata da Zhao [11]. Essa consiste nell'utilizzo del copolimero a blocchi Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, M_{av}=5800, Aldrich) come agente templante, tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich) come precursore della silice e una soluzione 2 M di HCl, in rapporto molare TEOS : HCl : H₂O : Pluronic = 1 : 5.5 : 193 : 0.017.

Il polimero Pluronic P123 (4 g) è stato disciolto in 30 g di acqua distillata e 120 g di soluzione 2 M di HCl, mantenendo la soluzione per 16 ore sotto vigorosa agitazione all'interno di una beuta posta all'interno di un bagno di glicol etilenico ad una temperatura controllata di 36 °C. Dopo tale fase, durante la quale il templante forma una soluzione micellare stabile trasparente, è

stato aggiunto goccia a goccia il TEOS (8.5 g). Nella fase finale dell'aggiunta del TEOS la soluzione si trasforma in una sospensione lattiginosa di colore bianco, che viene lasciata 24 ore in agitazione a 36 °C per permettere l'idrolisi e la condensazione del TEOS. La sospensione ottenuta è stata versata in una autoclave, chiusa ermeticamente e posta in stufa alla temperatura di 100 °C per 24 ore. Dopo la filtrazione sotto vuoto (filtri Whatmann 5) e il lavaggio del prodotto solido con acqua distillata (ca. 3 L), il solido ottenuto, di colore bianco, è stato essiccato in stufa per una notte ad una temperatura di circa 35 °C. La rimozione completa dell'agente templante è stata effettuata mediante calcinazione in aria, aumentando lentamente la temperatura con una velocità di salita di 5 °C/min sino alla temperatura di 500 °C, mantenuta per 6 ore. È stata così ottenuta una polvere finissima di SBA-15, che costituisce il supporto per la fase attiva di ossido di zinco.

A2.2 Sintesi di nanocompositi ZnO/SBA-15

Poiché l'SBA-15 è un materiale caratterizzato da un elevato volume poroso, l'impregnazione appare essere un metodo adatto per applicazioni in cui il precursore della fase attiva deve essere disperso all'interno dei canali mesoporosi; particolare attenzione deve essere posta per evitare distribuzioni disomogenee del precursore.

I materiali compositi ZnO/SBA-15 sono stati ottenuti con procedura *post-sintesi* (two-step) che consiste nell'impregnare il supporto precedentemente sintetizzato con soluzioni (di opportuna concentrazione) di nitrato di zinco come precursore della fase ZnO. Al fine di comprendere l'effetto dei diversi metodi di dispersione dell'ossido di zinco all'interno dei pori dell'SBA-15 sulle prestazioni di desolfurazione, sono stati selezionati due metodi di impregnazione classica "one-solvent", ovvero la *impregnazione ad umido* (Wet Impregnation, WI) e la *impregnazione per incipiente bagnatura* (Incipient-Wetness Impregnation, IWI), e un metodo innovativo denominato "Two-Solvents" (TS). Nella tecnica WI il supporto viene messo a contatto con una elevata quantità di soluzione contenente il precursore. La tecnica di incipiente bagnatura (IWI) è simile all'impregnazione a secco, poiché durante il processo di impregnazione la soluzione contenente il precursore viene aggiunta in quantità tale da bagnare appena la polvere, pari al volume dei pori del supporto. Il metodo di impregnazione chiamato "Two-Solvents", recentemente proposto [12], deriva dal tradizionale metodo IWI, ed è basato sulla combinazione di un solvente idrofobico e di acqua per impregnare il materiale mesoporoso. Il supporto viene prima sospeso in un solvente idrofobico (n-esano o cicloesano), scarsamente miscibile con l'acqua, e poi viene posto in contatto con una quantità di soluzione acquosa contenente il precursore pari al volume dei pori del materiale ospitante.

Il campione WI_10 è stato ottenuto disperdendo una quantità nota di SBA-15 in una soluzione etanolica di $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 98%), in quantità e concentrazione corrispondenti ad un contenuto di ZnO (rispetto all'SBA-15) del 10 wt%. La sospensione è stata mantenuta in agitazione per 45 minuti a temperatura ambiente, e quindi trattata con ultrasuoni per 20 minuti. Successivamente il solido è stato separato dalla soluzione per centrifugazione a 3000 rpm per 20 minuti ed essiccato in stufa per una notte a 40 °C, ed infine calcinato a 500 °C per 2 ore.

I campioni IWI_30 e IWI_60 sono stati ottenuti mettendo in contatto opportune quantità di SBA-15 e di soluzioni acquose di $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 98%), in concentrazione corrispondente ad un contenuto di ZnO (rispetto all'SBA-15) del 30 e 60 wt%, rispettivamente. Dopo 45 minuti in agitazione a temperatura ambiente e trattamento con ultrasuoni per 20 minuti, il solido è stato essiccato in stufa per una notte a 40 °C, ed infine calcinato a 500 °C per 2 ore.

Il campione TS_10 è stato ottenuto disperdendo una quantità nota di SBA-15 in n-esano. Dopo agitazione (400 rpm) per 15 minuti, è stata aggiunta goccia a goccia una piccola quantità di una soluzione acquosa di $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 98%), in concentrazione corrispondente ad un

contenuto di ZnO (rispetto all'SBA-15) del 10 wt%. Dopo 2 ore minuti sotto agitazione a temperatura ambiente, il solido è stato essiccato in stufa per una notte a 40 °C, ed infine calcinato a 500 °C per 2 ore.

A3- Caratterizzazione del supporto e dei sistemi sorbenti

A3.1 Diffrazione di Raggi X (XRD)

In *Figura 1* sono riportati i diffrattogrammi XRD del supporto puro e dei campioni di ossido di zinco su SBA-15. Si può notare che nell'intervallo angolare investigato ($2\theta = 5^\circ - 40^\circ$; $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$) è visibile, come atteso, una larga banda centrata attorno a $2\theta = 11^\circ$ dovuta alla silice amorfa. Nessun picco di diffrazione corrispondente alla fase cristallina di ossido di zinco è osservabile, anche se i campioni IWI_30 e IWI_60, a più alto contenuto di fase attiva, mostrano una larga banda centrata a $2\theta = 28.3^\circ$ ed una spalla intorno a $2\theta = 15^\circ$ che si sovrappone a quella della silice. Tali bande aggiuntive corrispondono ai riflessi più intensi della fase di ZnO. La presenza di bande piuttosto che picchi suggerisce la formazione di particelle di ossido di zinco molto piccole. Tale risultato può essere dovuto al fatto che le particelle sono ben disperse all'interno o sulla superficie dell'SBA-15. Per quanto riguarda i sistemi al 10 wt% di ZnO si può ipotizzare che l'assenza di riflessi cristallini o bande associate alla fase dispersa dipenda sia dalla presenza di cluster o particelle molto piccole omogeneamente disperse nella matrice, sia dalla bassa percentuale di fase attiva.

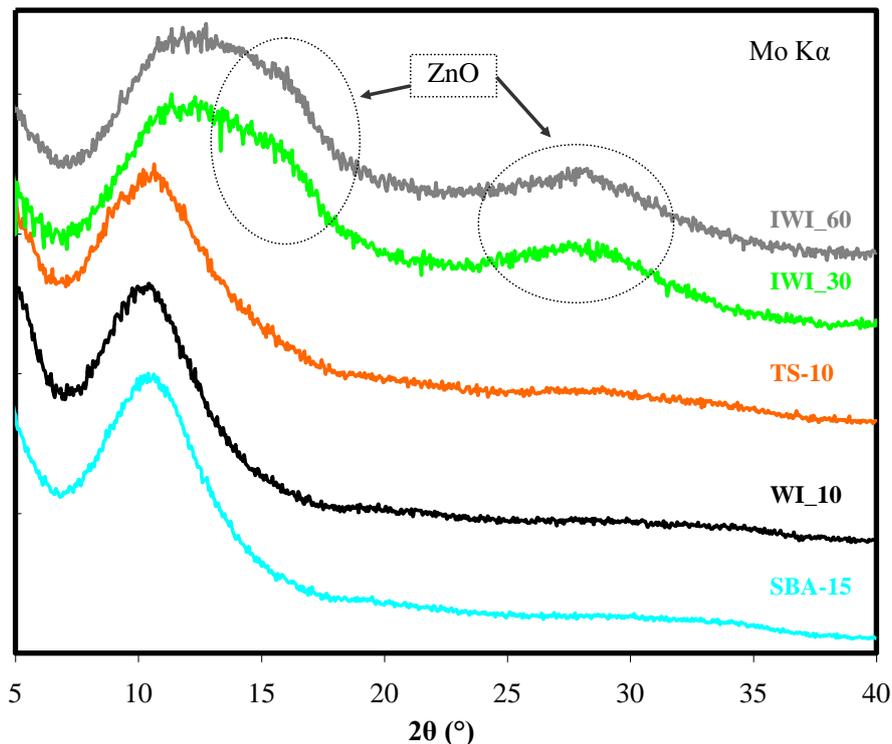


Figura 1. Diffrattogrammi XRD del supporto SBA-15 e dei sistemi nanocompositi nell'intervallo $2\theta = 5^\circ - 40^\circ$ ($\lambda_{\text{MoK}\alpha}$)

Oltre che per confermare la presenza della banda tipica della silice amorfa, la diffrattometria di raggi X è stata utilizzata soprattutto per evidenziare la struttura esagonale del sistema

mesoporoso dell'SBA-15; a tale scopo è necessario indagare la regione angolare a bassi valori di 2θ , ovvero la zona che può fornire informazioni più dettagliate sulla tipologia di struttura porosa (esagonale, cubica, lamellare). In *Figura 2* si riportano i diffrattogrammi a basso angolo ($2\theta = 0.8^\circ$ - 2.5° ; $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) del supporto puro e dei campioni ZnO/SBA-15. È possibile individuare tre riflessi, associati agli indici di Miller [100], [110] e [200] che indicano una struttura a simmetria esagonale corrispondente al gruppo spaziale $p6mm$, tipica dell'SBA-15. I pattern di diffrazione dei campioni WI_10 e TS_10 sono molto simili a quello del supporto puro. Ciò indica chiaramente che la struttura mesoporosa ordinata viene conservata dopo la deposizione di ZnO. Nel caso dei campioni sintetizzati per incipiente bagnatura (IWI_30 e IWI_60) i picchi risultano leggermente spostati verso valori angolari più elevati, indicando un certo grado di contrazione della struttura mesoporosa. Ciò può essere legato ad un più alto grado di condensazione della silice, a sua volta collegato con il diverso metodo di impregnazione e/o con il più alto contenuto di ZnO.

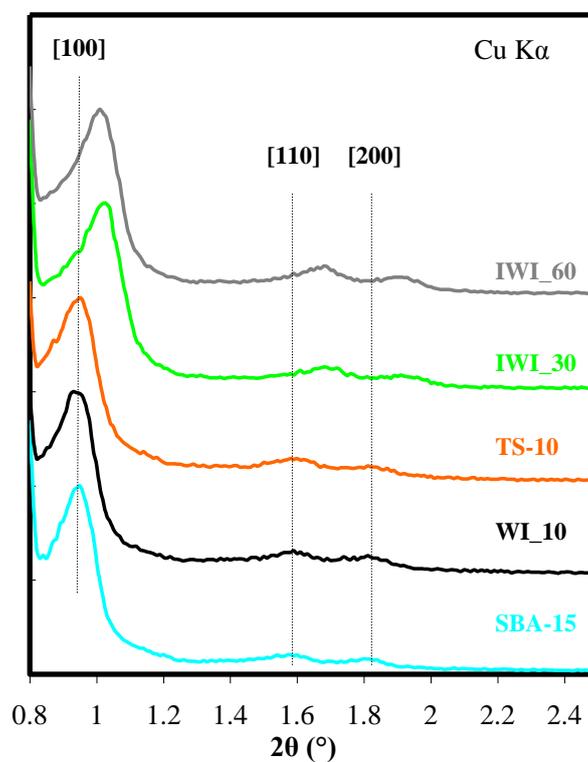


Figura 2. Diffrattogrammi XRD del supporto SBA-15 e dei sistemi nanocompositi nell'intervallo $2\theta = 0.8^\circ$ - 2.5° ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$)

A3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)

L'analisi microscopica risulta in accordo con i dati XRD. Le micrografie TEM effettuate a 100 000 ingrandimenti sul campione di SBA-15 puro sono riportate in *Figura 3*. Esse mostrano una struttura colonnare, con canali paralleli (tratto grigio chiaro) separati tra loro da pareti di silice (tratto grigio scuro). In accordo con l'analisi XRD a basso angolo, i risultati microscopici confermano la struttura esagonale a due dimensioni del gruppo spaziale $p6mm$. Il diametro dei canali è di circa 6-7 nm e lo spessore delle pareti è di circa 3-4 nm. Le micrografie dei campioni ottenuti dopo il caricamento di ZnO (*Figura 4*) mostrano che la struttura mesoporosa bidimensionale a simmetria esagonale, tipica del supporto SBA-15, è mantenuta anche dopo l'aggiunta della fase attiva. Per i campioni contenenti il 10 wt% di ZnO, questo risulta disperso sia

all'interno che all'esterno della matrice sotto forma di particelle di piccole dimensioni (2-5 nm). Particelle di dimensioni maggiori si osservano per i campioni con carichi maggiori di ZnO.

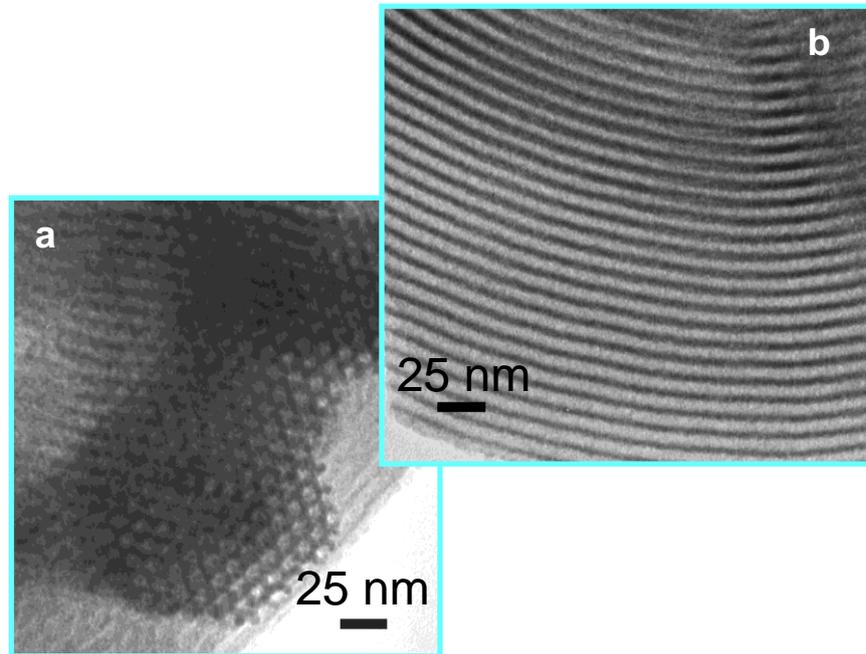


Figura 3. Immagini TEM del campione di SBA-15 in direzione parallela (a) e perpendicolare (b) ai canali

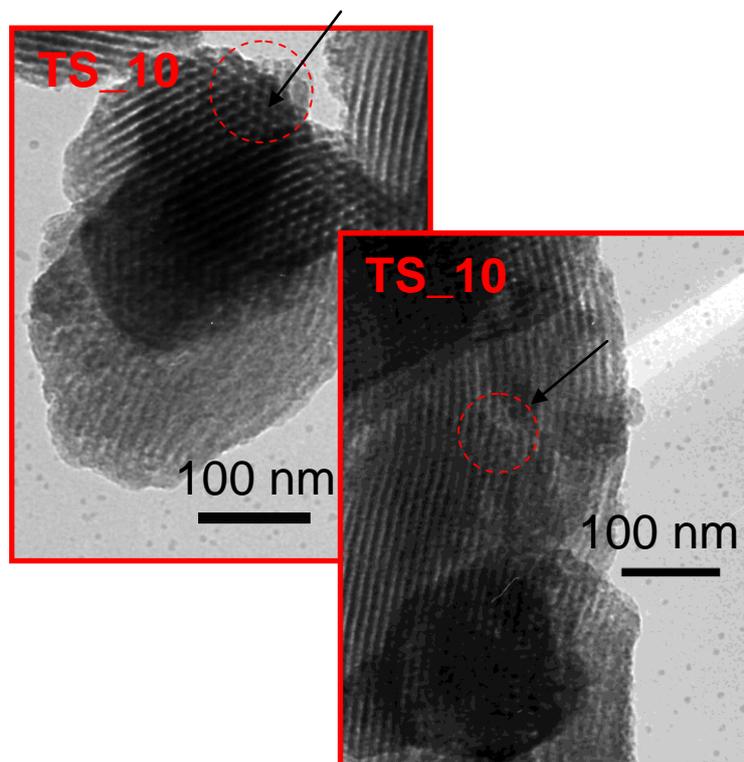


Figura 4. Immagini TEM del campione TS_10

A3.3 Adsorbimento fisico di azoto

In *Figura 5a* si riportano le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ del campione di SBA-15 di alcuni campioni ZnO/SBA-15. La forma delle isoterme di adsorbimento è del tipo IV con un ciclo di isteresi del tipo H1, tipici dell'SBA-15 e che indicano la presenza di mesopori cilindrici di dimensioni uniformi. Il ramo di adsorbimento delle isoterme mostra una netta inflessione ad un valore di pressione relativa $P/P_0 = 0.65-0.8$, che indica la tipica condensazione capillare dell'adsorbato all'interno dei mesopori. La *Figura 5b* mostra la distribuzione delle dimensioni dei pori del campione di SBA-15, determinata applicando il metodo BJH al ramo di desorbimento. In accordo con i risultati TEM, la distribuzione delle dimensioni dei pori risulta piuttosto stretta e centrata attorno ad un diametro medio D_p pari a 6.7 nm.

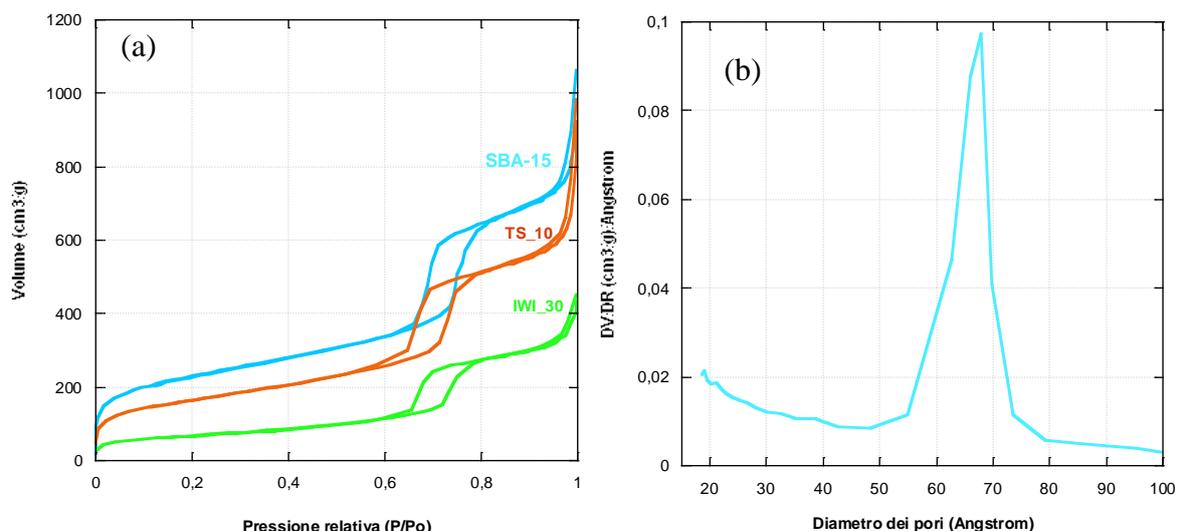


Figura 5. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori del campione di SBA-15 (b)

In *Tabella 1* sono riassunti i valori di area superficiale specifica calcolata con il metodo BET (S_{BET}), di volume poroso (V_p) e di diametro medio dei pori (D_p). In conseguenza della deposizione della fase attiva, si osserva una significativa diminuzione di area superficiale e di volume dei pori, più pronunciata all'aumentare del carico di ZnO; rispetto al supporto puro, il diametro medio dei pori risulta lievemente più piccolo nei campioni ZnO/SBA-15, indipendentemente dalla percentuale di ossido di zinco presente.

Tabella 1. Risultati dell'analisi tessiturale.

Campione	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
SBA-15	816	1.25	6.7
TS_10	590	1.02	6.1
IWI_30	232	0.62	6.1

A4- Misure di adsorbimento di H₂S

A4.1 Apparato strumentale e procedura sperimentale

A4.1.1 Apparecchiatura

Per valutare la capacità dei nanocompositi di rimuovere il solfuro di idrogeno è stato realizzato un apparato in scala da laboratorio che simula le condizioni del gas proveniente dalla gassificazione del carbone. Attraverso una modifica della strumentazione per lo studio di fenomeni di desorbimento/riduzione/ossidazione a temperatura programmata (TPD/R/O) si è realizzato un sistema per alimentare un flusso regolabile e controllabile di H₂S (in miscela con He) e seguirne l'adsorbimento mediante un rivelatore MS collegato in linea. Per l'assemblaggio di tale impianto (Figura 6) è stato necessario:

- costruire una cappa aspirante (su progetto del personale tecnico del DSC-UniCA) all'interno della quale è stata inserita tutta la strumentazione;
- predisporre un sistema per alimentare un flusso regolabile di H₂S in miscela con He.



Figura 6. Apparato da laboratorio per le misure di adsorbimento di H₂S

A4.1.2 Conduzione delle prove

I test di rimozione dell'H₂S sono stati condotti all'interno di un reattore tubolare a letto fisso in quarzo (20 cm di lunghezza e 1 cm di diametro interno) depositando 50 mg di campione sotto forma di polvere su un letto di lana di quarzo. Il reattore è alloggiato all'interno di un forno tubolare, governato da un controllore di temperatura. Prima della reazione i campioni vengono attivati *in-situ* in flusso di aria per 30 minuti a 300 °C (raggiunta con una rampa di 20 °C/min) e mantenuti a tale temperatura per l'intera durata della prova, simulando le condizioni operative dei processi di desolfurazione ad alta temperatura impiegate industrialmente. La corrente gassosa, contenente l'1.5 % in volume di H₂S in elio, viene alimentata al reattore con una portata di 20 ml/min (0.3 ml/min H₂S e 19.7 ml/min He). La composizione della corrente gassosa in uscita dal reattore viene analizzata mediante uno spettrometro di massa (MS). Quando il campione in esame raggiunge la saturazione, con conseguente andamento costante del segnale MS dell'H₂S, e ad un valore pari a quello di alimentazione, la prova di desolfurazione si può considerare terminata. Nelle

applicazioni pratiche tale valore non dovrà mai essere raggiunto; infatti, industrialmente, il sorbente viene considerato da rigenerare quando si raggiunge un valore pari a 100 ppm.

A4.2 Risultati delle prove di adsorbimento

La capacità di rimozione dell'H₂S da parte dei diversi nanocompositi ZnO/SBA-15 è stata determinata attraverso lo studio delle curve di breakthrough. La capacità di breakthrough può essere calcolata dai dati sperimentali mediante l'espressione: $\text{mg di zolfo/g di sorbente} = (F_s \cdot B_t) / W$, dove F_s rappresenta la portata in massa riferita allo zolfo (mg/sec), B_t rappresenta il "tempo di breakthrough", e W indica il peso di sorbente fresco all'interno del reattore. La procedura sperimentale per la determinazione di tali curve è stata opportunamente programmata al fine di consentire misurazioni affidabili e ripetibili. È stato analizzato l'effetto del metodo di sintesi e del carico di ZnO sulle capacità sorbenti dei sistemi ottenuti.

A4.2.1 Effetto del metodo di sintesi

L'influenza della metodologia di sintesi sulle prestazioni desolforanti è stata studiata confrontando sistemi ottenuti con procedure di impregnazione diverse, a parità di carico di ZnO. Si riportano in *Figura 7* i profili di concentrazione di H₂S in uscita dal reattore (curve di breakthrough) per i due campioni preparati con un carico del 10 wt% di ZnO. Si può notare che il campione preparato con il metodo "Two-Solvents" presenta un punto di breakthrough superiore a quello sintetizzato con il metodo Wet-Impregnation, indicando quindi una maggiore capacità desolforante. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che il metodo "Two-Solvents" consente di disperdere in modo più efficace le particelle all'interno del supporto.

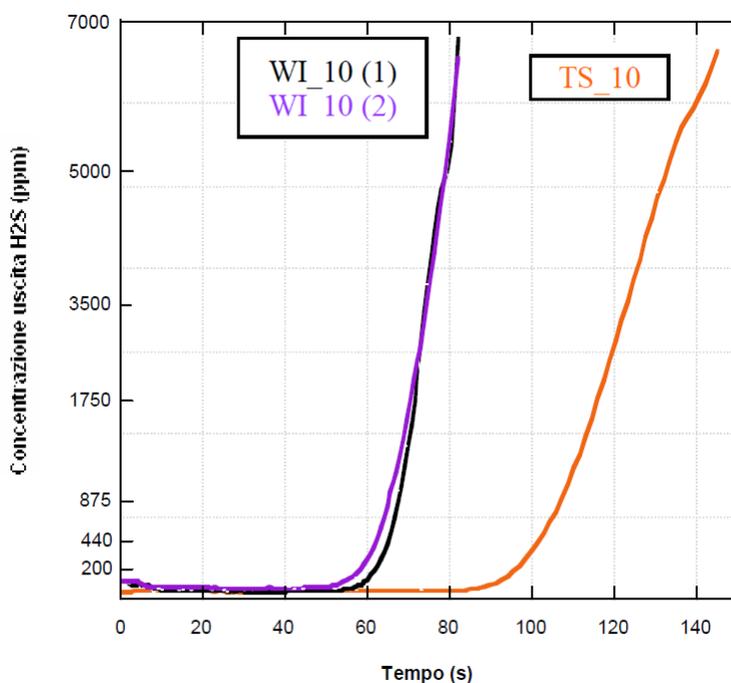


Figura 7. Curve di breakthrough per i campioni WI_10 e TS_10

A4.2.2 Effetto del carico di ZnO

Per studiare l'influenza del carico di ZnO sono stati confrontati campioni a basso, medio ed alto contenuto di fase attiva (10, 30, 60 wt%). In *Figura 8* il campione WI_10 viene confrontato con i sistemi IWI_30 e IWI_60. Si osserva che il sistema a più basso contenuto di fase attiva presenta un repentino cambio di pendenza che si verifica dopo circa 60 secondi, indicando quindi una bassa capacità di breakthrough. Con l'aumentare della percentuale di fase attiva al 30 wt%, il punto in cui la curva si discosta dalla linea di base si verifica ad un tempo maggiore (anche rispetto all'altro campione contenente il 10 wt% di ZnO, TS_10, *cfr. Figura 7*). La variazione del carico dal 30 al 60 wt%, invece, non migliora sensibilmente la capacità di rimozione di H₂S; le curve relative ai campioni IWI_30 e IWI_60 sono infatti quasi sovrapponibili. Questo potrebbe essere dovuto ad un aumento delle dimensioni delle particelle di fase attiva all'aumentare del carico con conseguente: (i) esposizione di un minor numero di siti attivi e (ii) parziale blocco dei pori sia da parte dell'ossido di zinco che del prodotto di solforazione, che limiterebbe o impedirebbe l'accesso ai siti attivi presenti sulle particelle depositate dentro i canali dell'SBA-15.

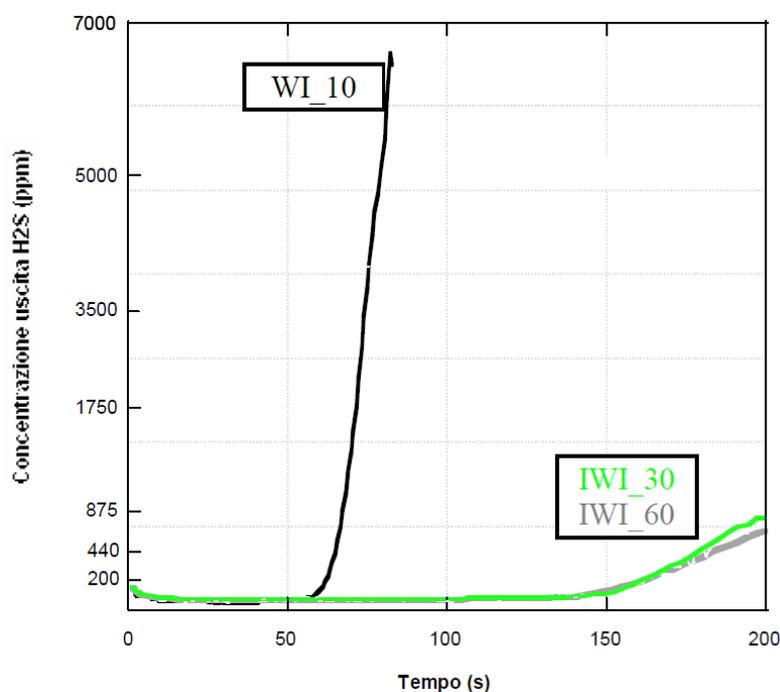
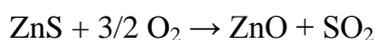


Figura 8. Curve di breakthrough per i campioni WI_10, IWI_30 e IWI_60)

A4.2.3 Test di rigenerazione

L'interesse commerciale dei sorbenti è determinato non solo dalla loro capacità di rimozione del solfuro di idrogeno, ma anche dalla loro rigenerabilità e durata attraverso diversi cicli di solforazione/rigenerazione. Per valutare la possibilità di rigenerare i sorbenti oggetto della presente ricerca, sono state effettuate misure di Ossidazione a Temperatura Programmata (TPO, Temperature Programmed Oxidation) sul sistema IWI_30.

La principale reazione di rigenerazione è la seguente:



Il trattamento in ambiente ossidante (TPO) produce un segnale TCD (*Figura 9*) in cui predomina un intenso picco positivo centrato a circa 550 °C. Seguendo le masse delle specie presenti nel flusso gassoso in uscita dal reattore, si può osservare che tale picco corrisponde alla formazione di SO₂, che avviene in corrispondenza di un consumo di aria. Sebbene siano necessarie ulteriori verifiche, i risultati TPO e l'aspetto finale del campione, che si presenta bianco come quello fresco, sembrano indicare che un trattamento di questo tipo permette di rimuovere completamente lo zolfo presente (che viene trasformato in SO₂).

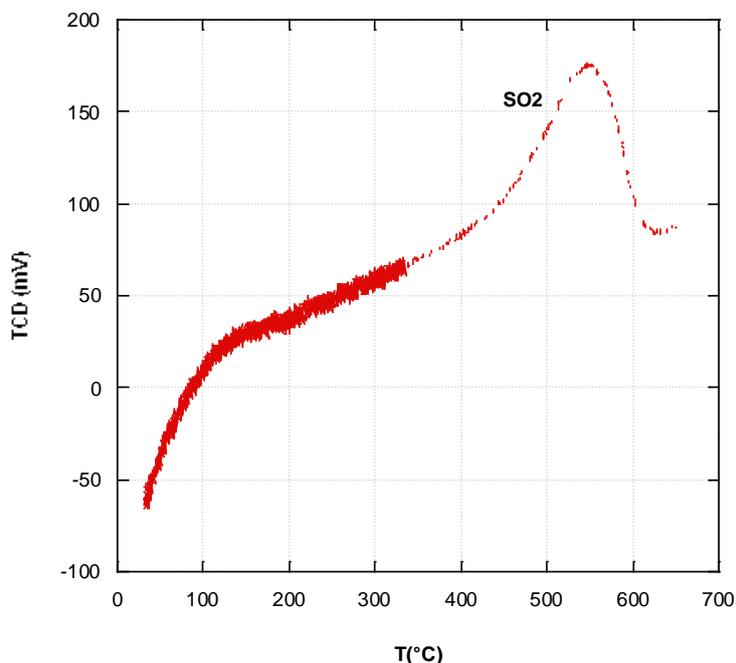


Figura 9. Segnale TCD relativo al trattamento TPO del campione IWI_30

Poiché nel corso della sintesi dei sistemi ZnO/SBA-15 la temperatura massima che gli stessi sperimentano è 500 °C, effettuare prove di rigenerazione a temperature superiori non permetterebbe di valutare eventuali modifiche che tali temperature potrebbero indurre nei sistemi sorbenti. Per questo motivo il campione IWI_30 è stato: (i), preliminarmente trattato a 700 °C in aria; (ii), testato come sistema per la rimozione di H₂S; (iii), sottoposto ad un trattamento di rigenerazione (aria 20 ml/min a 650 °C per tre ore, con rampa di velocità di 10 °C/min); (iv), nuovamente testato come sistema per la desolfurazione; (v), testato un'ultima volta per la rimozione dell'H₂S, in modo da verificare anche la ripetibilità dei risultati. Si riportano in *Figura 10* i risultati delle tre prove di desolfurazione (punti ii, iv, v). Si può osservare che le tre curve sono molto simili, il che indica l'efficacia del trattamento di rigenerazione e la ripetibilità del test. È necessario però osservare che dal confronto con la *Figura 8* si evidenzia che il trattamento ad alte temperature ha modificato il sorbente in esame, diminuendone drasticamente la capacità di desolfurazione. Per evitare tali problemi sarebbe interessante trovare delle condizioni di trattamento che permettano la completa rigenerazione del sistema sorbente anche a temperature più basse.

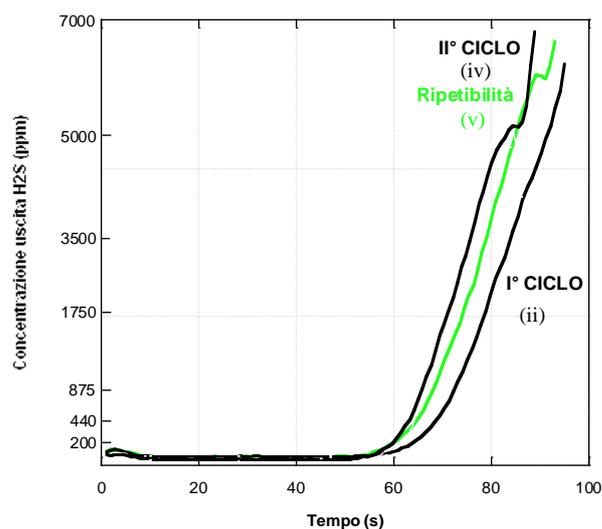


Figura 10. Curve di breakthrough per il campione IWI_30 trattato a 700 °C (I° CICLO) e rigenerato a 700 °C dopo il I° CICLO (II° CICLO). La curva in verde è una prova di ripetibilità per il II° CICLO

Diffusione dei risultati

I risultati dell'attività di ricerca sono stati presentati al "16th International Zeolite Conference (16th IZC) joint with the 7th International Mesoporous Materials Symposium (7th IMMS)"; Sorrento (Na), 04–09 Luglio 2010.

Riferimenti bibliografici

- [1] J.J. Hung, J.T. Zhao, F.Y. Chen, F. H. Wang, Y. Wang, *J. Fuel Chem. Technol.* 33 (2005) 146
- [2] S. Lew, A.F. Sarofim, S.M. Flytzani, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 1421
- [3] E. Sasaoka, M. Sakamoto, T. Ichio, S. Kasaoka, Y. Sakata, *Energy Fuels* 7 (1993) 632
- [4] H.K. Jun, T.J. Lee, S.O. Ryu, J.C. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3547
- [5] R.E. Ayala, D.W. Marsh, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 55
- [6] Y.J. Suk, J.L. Soo, J.L. Tae, K.R. Chong, C.K. Jae, *Catal. Today* 111 (2006) 217
- [7] M.A. Daley, C.L. Mangun, J.A.D. Barr, S. Riha, A. Lizzio, G. Donnals, J. Economy, *Carbon* 35 (1997) 411
- [8] A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, T.J. Bandosz, *Catal. Today* 99 (2005) 329
- [9] D.N. Thanh, K. Block, T.J. Bandosz, *Chemosphere* 59 (2005) 343
- [10] M.N. Bae, M.K. Song, Y. Kim, K. Seff, *Micropor. Mesopor. Mater.* 63 (2003) 21
- [11] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* (1998) 279
- [12] M. Imperor-Clerc, D. Bazin, P. Beaunier, A. Davidson, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1813

B) Catalizzatori per CO-shift e LT CO-ox

B1- Introduzione

Il contenuto di CO nell'idrogeno da impiegare nelle celle a combustibile a membrana polimerica deve essere estremamente basso: <5 e <100 ppm, rispettivamente per elettocatalizzatori di Pt e Pt-Ru. Il problema di raggiungere un simile grado di purezza può essere affrontato con tecnologie catalitiche basate sulla reazione di CO-shift ($x\text{CO} + y\text{H}_2 + x\text{H}_2\text{O} = x\text{CO}_2 + (y+x)\text{H}_2$) e/o la reazione di ossidazione preferenziale del CO con ossigeno (PROX) ($\text{CO} + \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$).

Problemi legati alla pericolosità di manipolazione dei catalizzatori commerciali, il grande volume dei reattori e le elevate concentrazioni di CO residuo rendono non trasferibile la tecnologia CO-shift attuale alle applicazioni nel campo delle celle a combustibile. Il punto chiave per queste ultime è lo sviluppo di catalizzatori molto attivi, selettivi e stabili sui quali far avvenire la CO-shift a basse temperature. L'attualità dell'argomento è testimoniata dal numero di articoli apparsi in letteratura negli ultimi anni. Essi si riferiscono all'uso di: (1), catalizzatori a base di rame [1-6] e a base di ossido di ferro [7-11]; (2), combinazioni di metalli preziosi con un opportuno supporto [12-27]; (3), combinazioni metallo non-nobile/supporto [28-31]. Lo sviluppo di catalizzatori del gruppo (1) si basa in qualche modo sulla conoscenza delle proprietà dei catalizzatori commerciali a base di Cu e Fe; rappresenta quindi una sorta di miglioramento secondo linee tradizionali. Per i catalizzatori del gruppo (2) l'approccio è di tipo bifunzionale: il sito metallico adsorbe il CO e il supporto dissocia l'acqua. La ricerca di componenti metallici meno costosi nella formulazione del catalizzatore è all'origine dello studio dei catalizzatori del gruppo (3).

Per quanto riguarda la PROX, l'esame della letteratura mostra che l'attenzione di ricercatori è decisamente focalizzata su catalizzatori a base di Au supportato su ossidi [32,33]. Tra i supporti più investigati si possono citare gli ossidi di Fe, Ti, Mn, Co, Ni [34], ma anche magnesia [35-38], allumina e silice [39-41]. Una generica classificazione [42] li divide in attivi (gli ossidi con proprietà redox) e inattivi (MgO , Al_2O_3 , SiO_2), in base all'osservazione che i catalizzatori di Au che impiegano ossidi del primo gruppo manifestano attività superiore anche di un ordine di grandezza rispetto a quelli che impiegano ossidi del secondo. Tuttavia, opportuni pretrattamenti sono in grado di indurre lo sviluppo di una notevole attività catalitica in sistemi Au/ SiO_2 [43-45].

Per gli obiettivi del presente progetto di ricerca, sembra molto interessante perseguire lo sviluppo di catalizzatori per entrambe le reazioni attraverso due vie: (A), l'impiego di formulazioni basate su ossidi misti, eliminando il ricorso ai costosi metalli nobili; (B), l'uso di metalli nobili, depositati però su ossidi mesostrutturati. In questo quadro, sono stati preparati ossidi misti di rame e cerio mesostrutturati, che possono essere impiegati direttamente come catalizzatori o utilizzati come supporti per metalli nobili. I sistemi sintetizzati sono stati caratterizzati e la loro attività catalitica è stata studiata per la reazione di CO-shift e per l'ossidazione del CO a bassa temperatura (LT CO-ox). Solo catalizzatori che risultino attivi per quest'ultima reazione, infatti, sono meritevoli di successiva indagine per l'ossidazione preferenziale del CO in corrente di H_2 .

B2- Sintesi dei catalizzatori

Con l'intento di investigare il sistema ossido di rame – ossido di cerio, sono stati preparati due campioni $x\text{CuO}-y\text{CeO}_2$ (di seguito indicati Cu_xCe_y). Per la sintesi di tale sistema catalitico è stato seguito il metodo “hard-template” che consiste nell'utilizzare una struttura silicea mesoporosa come “stampo”. La fase desiderata (o il suo precursore) viene depositata all'interno della struttura porosa della silice, che viene successivamente lisciviata per trattamento con alcali [46].

La silice mesostrutturata SBA-15, che costituisce la struttura templante, è stata sintetizzata con una procedura analoga a quella riportata nel *Par. A.2.1*. Per ciascun campione Cu_xCe_y una opportuna quantità di SBA-15 è stata posta in contatto con una soluzione etanolica dei nitrati di rame e di cerio ($x:y = 1:4$ o $1:6$), mantenendo in agitazione per 1 ora, in modo da far sì che la soluzione penetri nei pori dell'SBA-15 sino a riempirli. Il solido è stato quindi essiccato in stufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ per una notte e successivamente calcinato a $450\text{ }^\circ\text{C}$ per 3 ore. L'intero ciclo di impregnazione, essiccamento e calcinazione è stato quindi ripetuto, per garantire un completo riempimento dei pori della struttura templante. Questa è stata poi rimossa mediante lisciviazione (ripetuta due volte) con una soluzione 2 M di NaOH. Dopo il lavaggio con acqua distillata sino al raggiungimento del pH 7, il solido è stato infine essiccato a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

B3- Caratterizzazione dei catalizzatori

B3.1 Diffrazione di Raggi X (XRD)

In *Figura 11* sono riportati i diffrattogrammi XRD ad alto angolo dei campioni Cu_1Ce_4 e Cu_1Ce_6 . Si osservano i segnali caratteristici della fase cubica CeO_2 . Dalla larghezza dei segnali, mediante l'equazione di Scherrer, i valori della dimensione media dei cristallini risultano pari a *ca.* 7.3 nm. Non sono visibili segnali attribuibili al rame, che quindi è altamente disperso. I diffrattogrammi a basso angolo (*Figura 12*) evidenziano la presenza di un segnale a circa $2\theta = 1.1^\circ$, analogo – ma sensibilmente meno intenso – al segnale [100] tipico dell'SBA-15 (riportato nell'inserto). Ciò dimostra che il campione ottenuto mantiene – anche se solo parzialmente – la simmetria esagonale caratteristica del sistema poroso della struttura templante. Lo spostamento verso valori angolari maggiori indica un certo collasso della struttura.

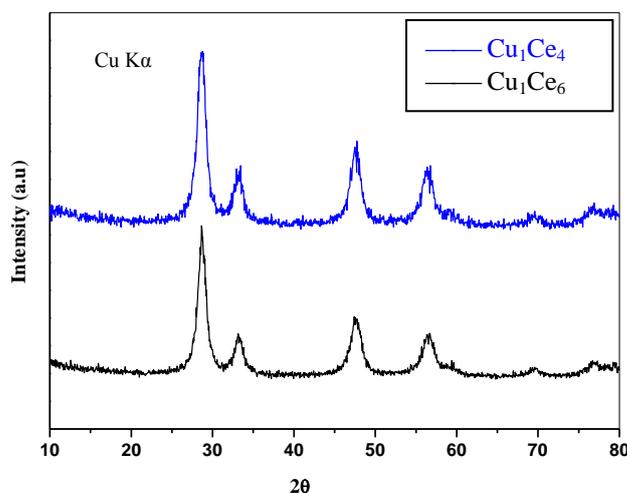


Figura 11. Diffrattogrammi XRD dei campioni Cu_xCe_y , nell'intervallo $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$)

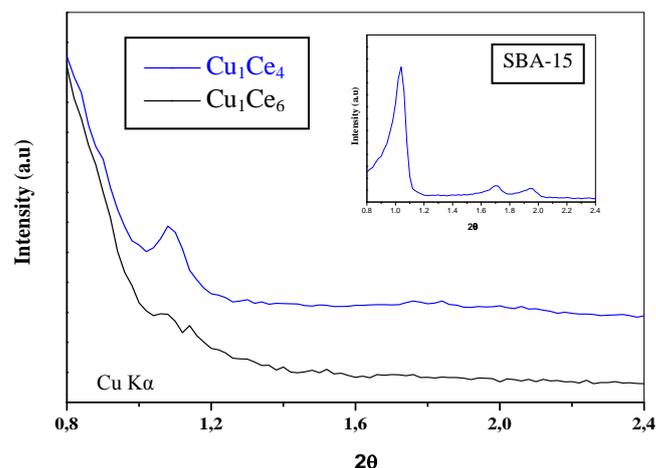


Figura 12. Diffrattogrammi XRD dei campioni Cu_xCe_y e del campione di SBA-15 di partenza (inserto) nell'intervallo $2\theta = 0.8^\circ-2.4^\circ$ ($\lambda_{CuK\alpha}$)

B3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)

La microscopia elettronica (*Figura 13*) conferma quanto rivelato dall'analisi diffrattometrica. Accanto a zone con struttura poco ordinata, sono infatti visibili delle regioni in cui si osserva una struttura a simmetria esagonale. In tali regioni, dunque, l'ossido misto sintetizzato è una replica della struttura dell'SBA-15 di partenza.

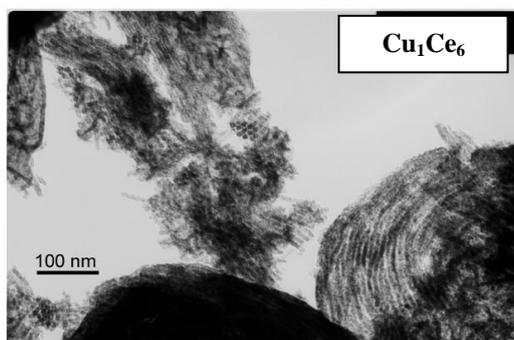


Figura 13. Immagine TEM del campione Cu_1Ce_6

B3.3 Adsorbimento fisico di azoto

In *Figura 14* si riportano le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N_2 a $-196^\circ C$ per i due ossidi misti. La forma del loop di isteresi, collegata ad una distribuzione molto larga delle dimensioni dei pori, indica che la grande regolarità del sistema poroso dell'SBA-15 viene perduta quando essa viene eliminata per ottenere l'ossido precedentemente depositato all'interno dei suoi pori. I valori di area superficiale specifica, determinati dai dati di adsorbimento con il metodo BET, sono di $140\text{ m}^2/\text{g}$ per Cu_1Ce_4 e $126\text{ m}^2/\text{g}$ Cu_1Ce_6 . Per entrambi i campioni si calcola un volume poroso pari a $0.30\text{ cm}^3/\text{g}$.

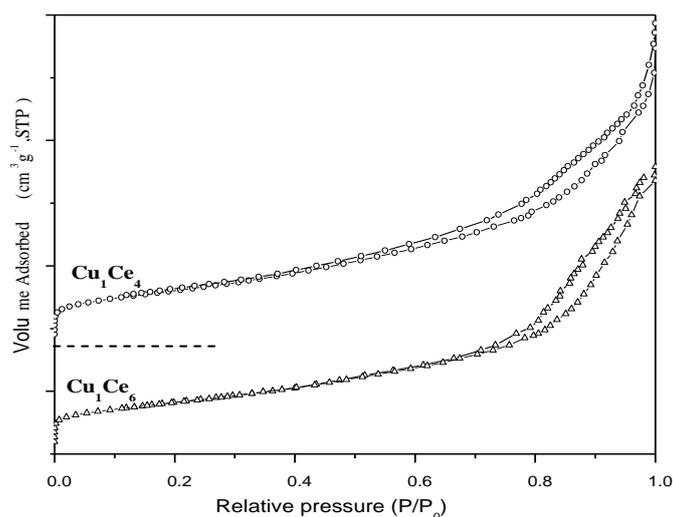


Figura 14. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N_2 a -196 °C dei campioni Cu_xCe_y

B4- Misure di attività catalitica per le reazioni di conversione del CO

B4.1 Reazione di CO-shift

B4.1.1 Apparecchiatura

Le prove catalitiche sono state eseguite in un microimpianto assemblato in laboratorio, schematizzato in *Figura 15*. La reazione avviene in un microreattore continuo a letto fisso in quarzo, all'interno del quale viene posto il catalizzatore. Il reattore è alloggiato all'interno di un forno tubolare, governato da un controllore di temperatura, collegato ad una termocoppia di cromo-allumel rivestita in acciaio, inserita all'interno del reattore stesso e contenuta in una termoguaina in quarzo. La camicia esterna del reattore è riempita con carborundum in polvere, tenuto in agitazione da un flusso di aria compressa. L'acqua viene prelevata da un serbatoio mediante una pompa di precisione per liquidi che la invia ad una camera di miscelazione, riscaldata a 200 °C per mezzo di resistenze collegate ad un variatore di tensione, in cui l'acqua viene vaporizzata e miscelata con il CO (24.99 % in N_2) prima di essere inviata al reattore. I reagenti miscelati entrano quindi nel reattore, dove vengono a contatto con il catalizzatore. I flussi dei gas reagenti e di quelli usati per l'attivazione dei catalizzatori (idrogeno, aria o azoto) sono opportunamente controllati attraverso controllori di flusso. L'acqua in uscita dal reattore viene trattenuta attraverso un condensatore di vetro immerso nel ghiaccio e una trappola riempita con setacci molecolari. La miscela gassosa secca in uscita dal reattore viene inviata attraverso una linea calda – mantenuta a 160 °C per mezzo di resistenze collegate ad un variatore di tensione – ad una valvola campionatrice automatica riscaldata anch'essa a 160 °C. A opportuni intervalli di tempo la valvola viene attivata, prelevando un campione di effluente dal reattore e inviandolo al gas-cromatografo per l'analisi; nel periodo in cui la valvola è a riposo i gas uscenti dal reattore vengono inviati, attraverso la linea calda, direttamente allo scarico.

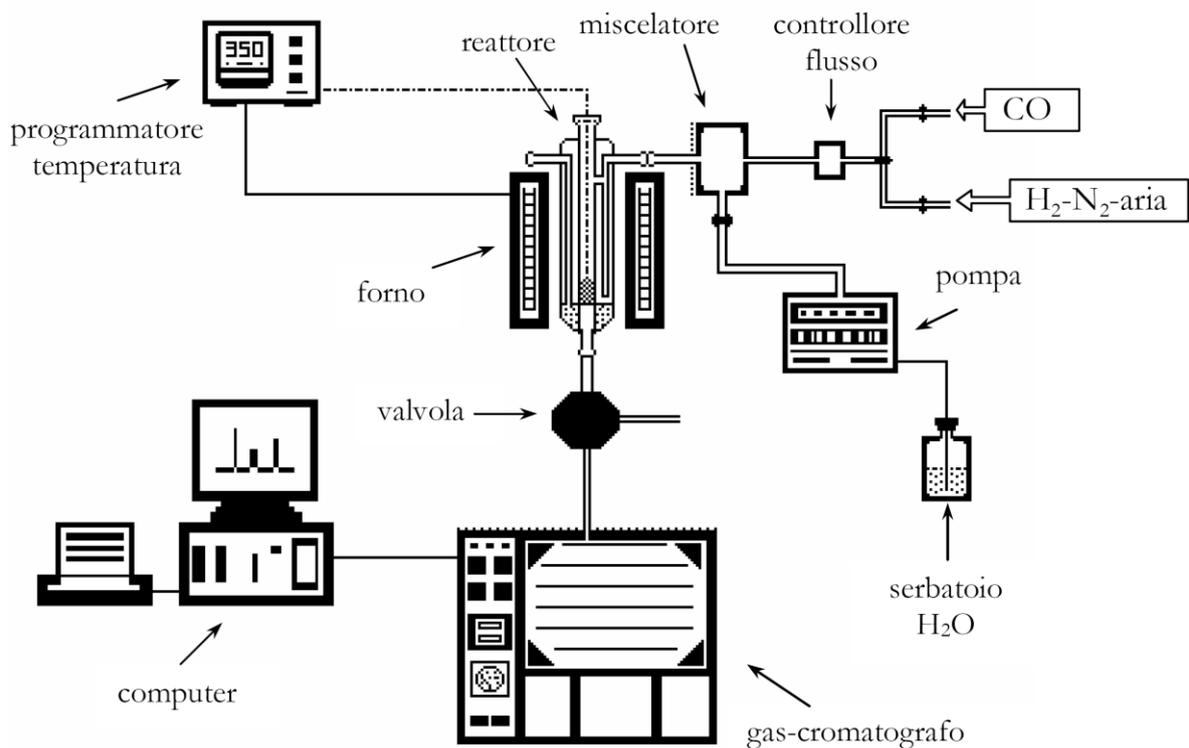


Figura 15. Schema dell'apparecchiatura utilizzata per le prove catalitiche

B4.1.2 Conduzione delle prove

Le prove catalitiche vengono condotte su 150 mg di catalizzatore miscelati con 100 mg di quarzo (entrambi di granulometria di 40-80 mesh) e depositati su 150 mg di letto di quarzo (40-120 mesh) per evitare fenomeni di trascinamento del catalizzatore da parte dell'acqua. La miscela reagente è costituita da: 15.1% mol CO, 39.6 % mol H₂O, carrier N₂, il flusso totale dei gas è di 25 ml/min, equivalente ad una velocità spaziale (GHSV) di 10 000 ml/g·h. Prima della reazione i catalizzatori vengono attivati *in-situ* in flusso di aria a 450 °C per 2 ore. I test catalitici vengono eseguiti a pressione atmosferica in un ampio intervallo di temperature, tra 200 e 450 °C, prelevando il campione un'ora dopo il raggiungimento dell'equilibrio termico. L'analisi in linea dei gas in uscita dal reattore viene effettuata utilizzando un gas-cromatografo HP 6890 PLUS dotato di colonna capillare in silice fusa (Carboxen™ 1010 Plot, Supelco) e rivelatore TCD con He come gas di trasporto. Il segnale proveniente dal TCD viene elaborato da un computer che mediante un software di gestione (Chem-Station, Agilent Technologies) controlla l'intera procedura analitica e fornisce la composizione percentuale della miscela uscente dal reattore. Da tali dati viene calcolata la conversione del CO, utilizzata per descrivere il comportamento catalitico dei sistemi in esame.

B4.1.3 Risultati catalitici

I risultati dei test catalitici eseguiti sui campioni Cu₁Ce₄ e Cu₁Ce₆ per la reazione di CO-shift sono riassunti in *Figura 16*. All'aumentare della temperatura, si osserva un iniziale aumento della conversione del CO, che si mantiene praticamente costante al di sopra dei 300 °C per Cu₁Ce₄ e di

400 °C per Cu_1Ce_6 , temperature in ogni caso non utili dal punto di vista applicativo. È comunque interessante osservare che Cu_1Ce_4 è generalmente caratterizzato da una attività catalitica superiore rispetto a Cu_1Ce_6 , che risulta in una considerevole conversione del CO (48 mol %) già a 200 °C.

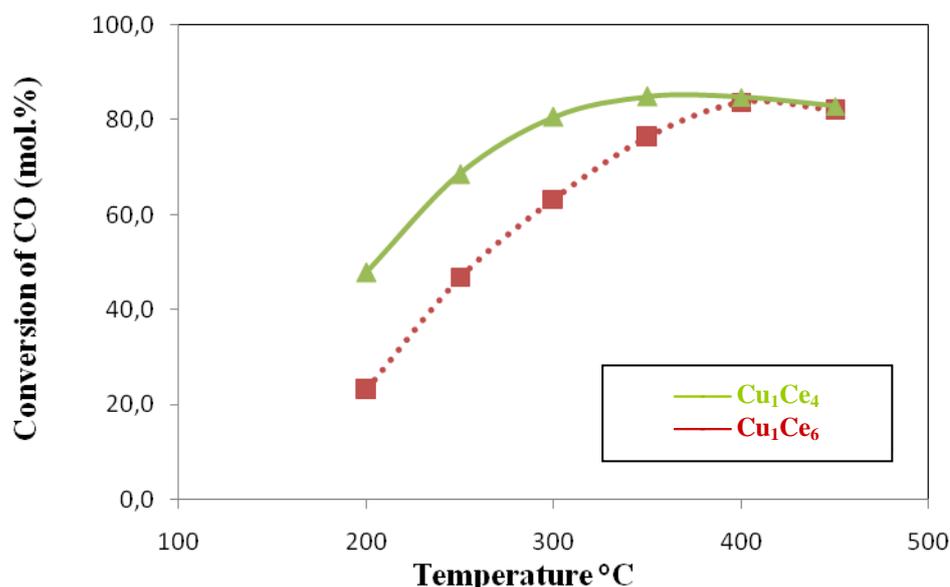


Figura 16. Attività catalitica nella reazione di CO-shift per i campioni Cu_1Ce_4 e Cu_1Ce_6

B4.2 Reazione di ossidazione del CO a bassa temperatura (LT CO-ox)

B4.2.1 Apparecchiatura

Le prove catalitiche sono state eseguite in un microimpianto assemblato in laboratorio, molto simile a quello utilizzato per la reazione di CO-shift (*cfr. Par. B4.1.1 e Figura 15*). Il flusso di CO (in He) viene miscelato con uno di O_2 (in He) piuttosto che con acqua prima di entrare nel reattore. Poiché nel flusso in uscita dal reattore non sono presenti prodotti liquidi, la miscela gassosa può essere direttamente inviata alla valvola che ne permette il campionamento e dunque l'analisi gas-cromatografica.

B4.2.2 Conduzione delle prove

Le prove catalitiche vengono condotte su 30 mg di catalizzatore. La miscela reagente è costituita da: 1,4 % mol CO, 1,4 % mol O_2 , carrier He, il flusso totale dei gas è di 60 ml/min. Prima della reazione i catalizzatori vengono attivati *in-situ* in flusso di aria a 450 °C per 2 ore. I test catalitici vengono eseguiti a pressione atmosferica in un ampio intervallo di temperature, tra 40 e 140 °C, prelevando il campione un'ora dopo il raggiungimento dell'equilibrio termico. L'analisi in linea dei gas in uscita dal reattore viene effettuata utilizzando un gas-cromatografo HP 6890 PLUS dotato di colonna capillare in silice fusa (HP-PLOT Q), sistema criogenico a CO_2 liquida e rivelatori TCD e FID, con He come gas di trasporto. I segnali provenienti dai rivelatori vengono elaborati da un computer che mediante un software di gestione (Chem-Station, Agilent Technologies) controlla l'intera procedura analitica e fornisce la composizione percentuale della

miscela uscente dal reattore. Da tali dati viene calcolata la conversione del CO, utilizzata per descrivere il comportamento catalitico dei sistemi in esame.

B4.2.3 Risultati catalitici

I risultati dei test catalitici eseguiti sui campioni Cu_1Ce_4 e Cu_1Ce_6 per la reazione di ossidazione del CO sono riassunti in *Figura 17*. A 40 °C i campioni si mostrano totalmente inattivi, ma all'aumentare della temperatura, si osserva un aumento della conversione del CO, che raggiunge circa il 100 % a 140 °C, temperatura in ogni caso non utile dal punto di vista applicativo. Nell'intervallo di temperature 60-100 °C il sistema Cu_1Ce_4 mostra una attività catalitica superiore a quella di Cu_1Ce_6 .

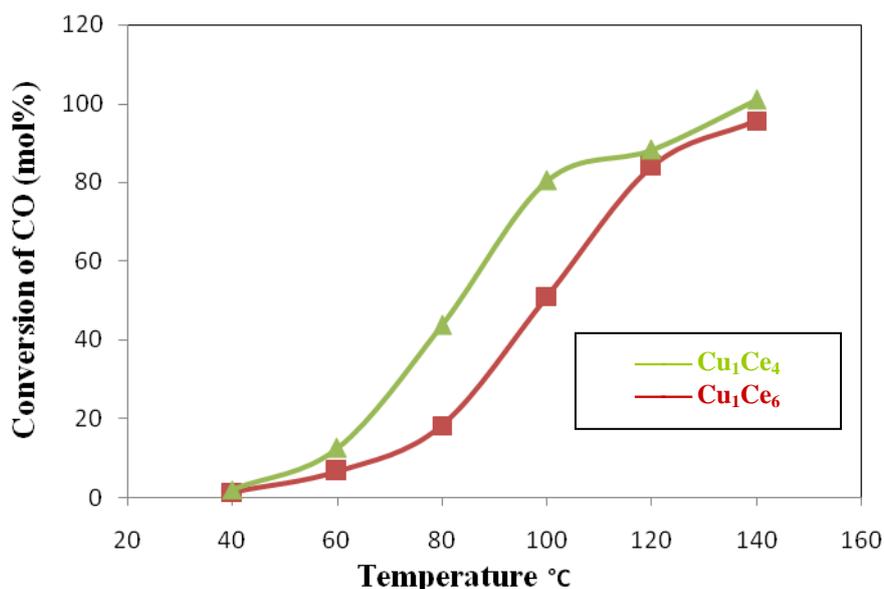


Figura 17. Attività catalitica nella reazione di LT CO-ox per i campioni Cu_1Ce_4 e Cu_1Ce_6

Diffusione dei risultati

I risultati dell'attività di ricerca sono stati presentati al “XVI National Congress of Catalysis (GIC 2010)”; Palermo, 19–23 Settembre 2010.

Riferimenti bibliografici

- [1] J.L. Ayastuy, M.A. Guiterrez-Ortiz, J.A. Gonzales-Marcos, A. Aranzabal, J.R. Gonzales-Velasco, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 541
- [2] X.M. Qi, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3055
- [3] O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, *App. Catal. A-Gen.* 263 (2004) 11
- [4] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakov, *Catal. Today* 75 (2002) 269

- [5] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *App. Catal. A-Gen.* 238 (2003) 11
- [6] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *App. Catal. A-Gen.* 242 (2003) 287
- [7] W.K. Jozwiak, T.P. Maniechi, A. Basinska, J. Goralski, R. Fiedorow, *Kinet. Catal.* 45 (2004) 879
- [8] M.S. Luo, R. O'Brien, B.H. Davis, *Catal. Lett.* 98 (2004) 17
- [9] A. Venugopal, M.S. Scurrel, *App. Catal. A-Gen.* 258 (2004) 241
- [10] Y. Yang, H.W. Xiang, Y.Y. Xu, L. Bai, Y.W. Li, *Applied App. Catal. A-Gen.* 266 (2004) 181
- [11] J.M. Hua, Q. Zheng, X.Y. Lin, K.M. Wei, *Chin. J. Catal.* 24 (2003) 957
- [12] X.S. Liu, W. Ruettinger, X.M. Xu, R. Farrauto, *App. Catal. B-Environ.* 56 (2005) 69
- [13] Q. Fu, W.L. Deng, H. Saltsburg., M. Flytzani-Stephanopoulos, *App. Catal. B-Environ.* 56 (2005) 57
- [14] R. He, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2810
- [15] G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 229 (2005) 499
- [16] G. Jacobs, P.A. Patterson, U.M. Graham, D.E. Sparks, B.H. Davis, *App. Catal. A-Gen.* 269 (2004) 63
- [17] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* 225 (2004) 327
- [18] Y.F. Han, M.J. Kahlich, M. Kinne, R.J. Behm, *App. Catal. B-Environ.* 50 (2004) 209
- [19] G. Jacobs, P.M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, *App. Catal. A-Gen.* 262 (2004) 177
- [20] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *App. Catal. B-Environ.* 49 (2004) 73
- [21] X.Y. Liu, S.D. Wang, Z.S. Yuan, J. Zhou, N. Liu, C.X. Zhang, *Chin. J. Catal.* 25 (2004) 91
- [22] G. Jacobs, E. Chenu, P.M. Patterson, L. Williams, D. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, *App. Catal. A-Gen.* 258 (2004) 203
- [23] S. Zhao, T. Luo, R.J. Gorte, *J. Catal.* 221 (2004) 413
- [24] S. Zhao, R.J. Gorte, *Catal. Lett.* 92 (2004) 75
- [25] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* 72 (2002) 51
- [26] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Commun.* 4 (2003) 215
- [27] X. Wang, R.J. Gorte, *App. Catal. A-Gen.* 247 (2003) 157
- [28] L.S. Wang, K. Murata, M. Inaba, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3228
- [29] F. Arena, G. Trunfio, E. Alongi, D. Branca, A. Parmaliana, *App. Catal. A-Gen.* 266 (2004) 155
- [30] W.P. Ma, Y.J. Ding, L.W. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2391
- [31] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *App. Catal. A-Gen.* 258 (2004) 269
- [32] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Gold Bull.* 23 (2000) 41
- [33] M.B. Cortie, E. van der Lingen, *Mater. Forum* 26 (2002) 1
- [34] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319
- [35] A. Sanchez, S. Abber, U. Heinz, W.-D., Schneider, H. Haekkinen, R.N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 9573,
- [36] U. Heinz, A. Sanchez, S. Abber, W.-D. Schneider, *Fur. Phys. J. D* 9 (1999) 35
- [37] D.A.H. Cunningham, W. Vogel, M. Haruta, *Catal. Lett.* 63 (1999) 43
- [38] Y. Kobayashi, S. Nasu, M. Haruta, T. Tsubota, *Kyoto Daigaku Genshiro Jikkensho Gakujutsu Koenkai Hohunshu* 34 (2000) 145
- [39] "The Abilities and Potential of Gold as a Catalyst", Report of the National Research Institute, Osaka, Japan (1999)
- [40] C.-K. Chang, Y.J. Chen, C.T. Yeh, *App. Catal. A-Gen.* 174 (1998) 13
- [41] Y. Yuan, K. Asakura, A.P. Kozlova, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *Catal. Today* 44 (1998) 333
- [42] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. Van Veen, M. Muhler, V. Plzak, J. Behm, *J. Catal.* 197 (2001) 113
- [43] C.W. Chiang, A. Wang, C.Y. Mou, *Catal. Today*, 117 (2006) 220
- [44] E. Rombi, M.G. Cutrufello, C. Cannas, M. Casu, D. Gazzoli, M. Occhiuzzi, R. Monaci, I. Ferino, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 593
- [45] M.G. Cutrufello, E. Rombi, C. Cannas, M. Casu, A. Virga, S. Fiorilli, B. Onida, I. Ferino, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6644
- [46] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712

C) Tecniche di caratterizzazione

C1- Diffrazione di Raggi X (XRD)

C1.1 Principi

La diffrazione di raggi X è una delle tecniche di caratterizzazione più usate per studiare le proprietà strutturali dei materiali.

La diffrazione di raggi X è una tecnica basata sull'interazione tra la radiazione X, caratterizzata dalla lunghezza d'onda dell'ordine di grandezza delle distanze interatomiche e gli atomi del materiale. Tale interazione consiste in una diffusione della radiazione incidente da parte degli atomi che permette di indagare strutturalmente la materia. Gli atomi costituenti la materia esposti ad un fascio primario di raggi X generano nuove radiazioni X che interferiscono fra loro dando luogo ad una interferenza costruttiva o distruttiva. Se noi consideriamo un reticolo cristallino come composto da piani di atomi separati da caratteristiche distanza interplanari rappresentate da tre indici (h k l), noti come indici di Miller, che determinano le orientazioni dei piani rispetto all'origine, il fenomeno di diffrazione può essere interpretato come la riflessione dei raggi X dovuta a quel set di piani. Infatti, si verifica interferenza costruttiva quando la condizione data dall'equazione di Bragg viene rispettata:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta_{hkl}$$

dove d_{hkl} è la distanza interplanare;

λ è la lunghezza d'onda della radiazione X

e Θ_{hkl} è l'angolo di incidenza (e di riflessione) del fascio di raggi X rispetto ai piani investigati.

Le misure di diffrazione di raggi X vengono effettuate su polveri policristalline, su materiali amorfi e su liquidi.

Nella tecnica di diffrazione su polveri, il campione investigato è uno strato di polvere costituito da cristalli orientati casualmente. Le intensità diffuse sono raccolte in funzione dell'angolo di diffrazione e l'immagine di diffrazione consiste di picchi stretti. Ciascun picco cade ad un angolo per il quale si verifica interferenza costruttiva in accordo alla legge di Bragg per una certa distanza interplanare caratteristica di una certa famiglia di piani reticolari.

Nel caso di sostanza amorfe in cui si perde l'ordine a lungo raggio, i picchi stretti dei materiali cristallini sono sostituiti da larghe bande. In questi casi, i piani paralleli separati dalla stessa distanza e caratteristici dei reticoli cristallini che producono picchi intensi e stretti a causa dell'estesa interferenza costruttiva sono assenti.

Per campioni contenenti cristalli di dimensione inferiore a 200 Angstrom, come nel caso dei materiali nanostrutturati, i picchi di diffrazione risultano più larghi che nel caso dei cristalli di dimensioni maggiori. Infatti, per cristalli di dimensioni sufficientemente grandi e privi di stress, i picchi di diffrazione subiscono un allargamento intrinseco dovuto al principio di indeterminazione di Heisenberg, al moto termico degli atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio, e altri fattori strumentali come la non perfetta monocromaticità della radiazione X, imperfezioni nella geometria focalizzante dello strumento, e così via. Per i cristalli di dimensioni ridotte si verifica un'ulteriore allargamento dei riflessi di diffrazione; più piccoli sono i cristalliti maggiore risulterà l'allargamento. La relazione tra la dimensione media dei cristallini privi di difetti e la larghezza a metà altezza (\square) è espressa dall'equazione di Scherrer:

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\beta_{\text{campione}} \cos \theta}$$

dove:

$\langle D \rangle$ = dimensione media dei cristalliti;

λ = lunghezza d'onda della radiazione X utilizzata (K_{α} Cu = 1.5457 Å, K_{α} Mo = 0.7107 Å).

β = larghezza a metà altezza del picco, dovuta al solo contributo del campione, espressa in radianti.

K = è una costante il cui valore è vicino all'unità (in questo lavoro verrà assunta uguale a 0.9) ed è correlato sia alla forma dei cristalli che al modo in cui β è definito.

θ = angolo corrispondente al riflesso preso in considerazione per il calcolo, espresso in radianti.

La larghezza a metà altezza β reale (dovuta al solo contributo del campione) è stata calcolata attraverso la formula di Warren:

$$\beta_{\text{campione}} = \sqrt{\beta_{\text{per}}^2 - \beta_{\text{std}}^2}$$

La larghezza a mezza altezza del solo campione viene calcolata come differenza tra la larghezza a metà altezza sperimentale al quadrato e la larghezza a mezza altezza del campione standard (Silicio) al quadrato che rappresenta l'allargamento strumentale.

A sua volta la larghezza a metà altezza sperimentale e del campione standard sono stati calcolati mediante fit del riflesso cristallino utilizzando il software OriginPro 7 con una funzione pseudovoigt.

C1.2 Dettagli sperimentali

La maggior parte dei dati di diffrazione sono stati raccolti attraverso un diffrattometro θ - θ (Seifert X3000), che utilizza la geometria focalizzante di Bragg – Brentano. La radiazione utilizzata è la K_{α} del Cu, il monocromatore è costituito da un cristallo di grafite posto prima del rivelatore ed è di tipo a scintillazione. I diffrattogrammi di raggi X delle polveri nanocristalline sono costituiti da una serie di riflessi larghi, le cui posizioni e intensità sono specifiche di ogni fase presente. I dati ottenuti confrontati con la banca dati Powder Diffraction File (PDF) consentono quindi di individuare le fasi presenti.

Alcune misure sono state effettuate utilizzando un diffrattometro Siemens 2 θ - θ (Siemens D500) che utilizza la geometria focalizzante di Bragg – Brentano e la radiazione K_{α} del Molibdeno.

C2- Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)

C2.1 Principi

Le tecniche di microscopia elettronica si basano sulle interazioni di un fascio di fotoelettroni, accelerato da una forte differenza di potenziale, con il campione in esame. In particolare, nella tecnica in trasmissione, si rileva il fascio trasmesso dal campione dopo l'interazione con i fotoelettroni; il campione deve, perciò, essere abbastanza trasparente da permettere la trasmissione di un fascio sufficientemente intenso. Le diverse specie costituenti il campione assorbono la radiazione in modo diverso generando un contrasto che definisce l'immagine osservata. Per questo motivo la microscopia elettronica in trasmissione si adatta perfettamente allo studio di materiali convenzionali e a quelli nanostrutturati. Essa infatti permette di visualizzare sia la fase attiva, sia la fase continua ed individuare in essa la distribuzione della fase dispersa. L'osservazione delle particelle e la possibilità di rilevarne le dimensioni medie rappresentano un aiuto insostituibile nella caratterizzazione dei materiali compositi.

La microscopia elettronica in trasmissione (TEM) è basata sull'osservazione del fascio trasmesso su uno schermo fluorescente o su un sistema di registrazione fotografica. L'intensità del fascio trasmesso dipende principalmente dalla composizione chimica e dallo spessore del campione che deve quindi essere inferiore ad un valore limite, intorno ai 200 nm.

Inoltre, poiché la lunghezza d'onda del fascio elettronico è comparabile con le dimensioni atomiche il TEM può funzionare anche da diffrattometro, permettendo di calcolare le distanze interplanari, e quindi di riconoscere le fasi presenti.

Le distanze d tra i piani reticolari viene calcolata con l'equazione:

$$d = \frac{\lambda L}{R}$$

dove il prodotto λL rappresenta la costante di camera dello strumento (λ = Lunghezza d'onda = 0.00251 nm; L = Camera Length = 82.0 o 137 cm); R è il raggio ricavato dal pattern delle spot di diffrazione.

La modalità *Bright – Field* e *Dark – Field* permettono di avere immagini del campione dalle quali è possibile dedurre dimensioni, forma e dispersione delle nanoparticelle, con l'ulteriore possibilità di distinguere cristallini con diversa orientazione cristallografica solo se si lavora in modalità Dark Field.

C2.2 Dettagli sperimentali

Le immagini TEM sono state ottenute con un microscopio a trasmissione elettronica JEOL-200 CX con un voltaggio di esercizio di 200 kV operante ad una tensione di accelerazione di 200 KV che corrisponde ad una lunghezza d'onda $\lambda = 2.51 * 10^{-2}$ Å, e una lunghezza della camera di 82 cm o di 137 cm.

Il campione viene preparato disperdendo la polvere in ottano, attraverso un trattamento ad ultrasuoni; la sospensione risultante viene depositata su una piccola griglia di rame ricoperta di un film di carbonio amorfo. Per ottenere informazioni sulla distribuzione delle particelle è necessario analizzare le immagini acquisite con il TEM in campo scuro, e valutare la dimensione media delle particelle discriminandole in funzione della loro dimensione.

C3- Adsorbimento fisico di azoto a -196 °C

C3.1 Principi

L'equilibrio di distribuzione delle molecole adsorbite tra la superficie del solido e la fase gassosa dipende dalla pressione, dalla temperatura, dall'area della superficie adsorbente e dalla natura dell'adsorbato. Questa dipendenza può essere rappresentata dalla seguente relazione

$$\frac{n_a}{m_s} = f(p, T, \text{ sistema}) \quad (1)$$

dove n_a è la quantità di gas adsorbita e m_s è la massa solida.

Per un sistema a temperatura costante in cui i gas sono vicini alla temperatura critica, la (1) diventa:

$$\frac{n_a}{m_s} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_T \quad (2)$$

dove la pressione standard p_0 è uguale alla pressione di saturazione del gas a quella temperatura. La (2) rappresenta l'isoterma di adsorbimento che mostra come la quantità adsorbita dipende dalla pressione di equilibrio a temperatura costante.

Le misure di adsorbimento e desorbimento di N_2 permettono di ottenere le corrispondenti isoterme. Dalla forma delle isoterme di adsorbimento, classificate dalla IUPAC in sei tipi, è possibile ottenere informazioni sulle caratteristiche del sistema poroso. Nei sistemi mesoporosi (2-50 nm) l'isoterma di desorbimento non si sovrappone completamente a quella di adsorbimento: si osserva la formazione di un ciclo di isteresi, legata alla condensazione capillare nei mesopori. Anche la forma dei cicli di isteresi è stata classificata dalla IUPAC in quattro tipi, e può essere correlata con la forma dei pori.

L'isoterma di adsorbimento di N_2 consente di determinare l'area superficiale specifica, mentre la curva di desorbimento è sfruttata per la determinazione della distribuzione delle dimensioni dei pori.

Il metodo più comune per la determinazione dell'area superficiale specifica è il metodo B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller), che è basato sull'estensione della teoria di Langmuir al caso dell'adsorbimento multistrato.

Come nella trattazione dell'isoterma di Langmuir, si assume che per il primo strato la velocità di condensazione ed evaporazione siano uguali tra loro e che il calore di adsorbimento sia indipendente dalla frazione di superficie ricoperta.

Per gli strati oltre il primo si assume che la velocità di adsorbimento sia proporzionale alla frazione dello strato sottostante ancora libera e la velocità di desorbimento sia proporzionale alla quantità di sostanza adsorbita in quel determinato strato. Il calore di adsorbimento per gli strati successivi al primo è uguale al calore di liquefazione del gas adsorbito. Sommando rispetto ad un numero di strati infinito si ottiene l'equazione:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (3)$$

nella quale V è il volume del gas adsorbito alla pressione P , V_m è il volume del gas corrispondente al monostrato, P_0 la pressione di saturazione del gas alla temperatura considerata e C una costante, collegata ai calori di adsorbimento del primo strato (q_1) e di liquefazione del gas (q_L) dalla relazione:

$$C = e^{\frac{(q_1 - q_L)}{RT}} \quad (4)$$

Tanto più grande è il valore di C, tanto meglio l'isoterma si avvicina alla forma di tipo II o IV, e tanto più accurata è la misura dell'area superficiale.

Dal valore di V_m è possibile calcolare l'area superficiale se si conosce l'ingombro di una singola molecola del monostato. Questo valore è tanto più accurato quanto più la molecola è di piccole dimensioni e di forma sferica. Per la sua maneggevolezza e per il suo basso costo il gas più usato è l'azoto. L'area che occupa una molecola d'azoto è assunta pari a 16.2 \AA^2 (0.162 nm^2).

Per determinare le dimensioni dei mesopori dall'isoterma di desorbimento, si utilizza un metodo basato sul principio secondo il quale la pressione a cui un liquido evapora in un capillare è funzione del raggio di curvatura del menisco di liquido condensato nel poro, secondo l'equazione di Kelvin

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad (5)$$

dove P e P_0 sono le tensioni di vapore del liquido rispettivamente su una superficie curva e su una superficie piana, V è il volume molare del liquido, r il raggio di curvatura del menisco, R la costante dei gas, T è la temperatura assoluta e γ la tensione superficiale.

Applicando l'equazione (5) a tutti i punti dell'isoterma a pressioni relative più alte di quelle corrispondenti al volume occupato da un monostato si ottengono informazioni relative al volume di gas adsorbito nei pori di diverso raggio.

Per la determinazione delle dimensioni dei mesopori il metodo B.J.H. (Barrett, Joyner e Halenda) è il più utilizzato. È necessario assumere che:

- l'equazione di Kelvin è applicabile su tutto il range dei mesopori;
- la curvatura del menisco è controllata dalla dimensione e dalla forma dei pori;
- i pori sono rigidi, con una forma ben definita;
- la distribuzione delle dimensioni dei pori è confinata nell'intervallo dei mesopori;
- il riempimento dei pori è indipendente dalla posizione nella struttura;
- l'adsorbimento sulle pareti dei pori procede allo stesso modo dell'adsorbimento sulla superficie esterna del solido.

C3.2 Dettagli sperimentali

Le misure di adsorbimento fisico di azoto a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ sono state effettuate con lo strumento Sorptomatic 1990 (Fisons Instruments). Le isoterme di adsorbimento e desorbimento sono state ottenute in modo automatizzato. La procedura prevede l'attivazione del campione (tipicamente 250 mg) direttamente nella cella di misura per trattamento termico ($250 \text{ }^\circ\text{C}$, velocità di riscaldamento di $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) sotto vuoto per 12 h. Dopo l'attivazione, la buretta contenente il campione (sempre sotto vuoto) viene immersa nell'azoto liquido ($T = -196 \text{ }^\circ\text{C}$) e si inviano dosi successive di azoto gassoso fino al raggiungimento della pressione di saturazione. Con una analoga procedura a stadi viene effettuato il desorbimento dell'azoto.

C4- Desorbimento, Riduzione e Ossidazione a Temperatura Programmata (TPD/R/O)

C4.1 Principi

I metodi “a temperatura programmata” consistono nel monitorare i fenomeni associati all’adsorbimento chimico in funzione della temperatura. Il campione viene sottoposto ad un trattamento in cui la temperatura viene aumentata con una velocità prestabilita in un opportuno flusso gassoso (inerte, riducente, ossidante). In uscita dalla cella di misura, il gas viene analizzato mediante un rivelatore a conducibilità termica (TCD), sensibile a variazioni di composizione del gas (consumo o produzione di diverse specie). Per riconoscere e distinguere le diverse specie responsabili del segnale TCD è conveniente analizzare il gas anche con uno spettrometro di massa (MS).

Il Desorbimento a Temperatura Programmata (TPD) consiste nello scaldare il campione (sul quale è stata fatta adsorbire una determinata specie sonda) in flusso di inerte. Questa tecnica viene utilizzata per studiare l’interazione tra una specie adsorbita e il solido. La temperatura corrispondente al massimo del segnale è rappresentativa della forza del legame tra adsorbato e superficie. L’esistenza di diversi massimi può essere interpretata come dovuta alla eterogeneità della superficie (cioè alla presenza di siti di adsorbimento di diversa forza), a interazioni tra molecole sonda (eterogeneità indotta) o alla diffusione delle molecole nel solido. Nel caso di “desorbimento con reazione” i prodotti desorbiti si formano sulla superficie attraverso una reazione chimica quando la temperatura aumenta.

La Riduzione a Temperatura Programmata (TPR) consiste nello scaldare il campione in flusso riducente (H_2 puro o in miscela con inerte). Il consumo di idrogeno viene seguito in funzione della temperatura. Questa tecnica viene utilizzata per determinare la riducibilità di un campione e il grado di ossidazione della fase attiva.

L’Ossidazione a Temperatura Programmata (TPO) è utile per caratterizzare la natura dei depositi carboniosi (coke) nel caso di catalizzatori disattivati. Nel caso di una reazione a temperatura programmata (riduzione, desorbimento con reazione o ossidazione).

C4.2 Dettagli sperimentali

Le misure sono state effettuate con uno strumento TPD/R/O-1100 della Thermo-Finishing, equipaggiato di rivelatore TCD per l’analisi dei gas in uscita. È stato utilizzato un flusso di 20 ml/min di N_2 , H_2 o aria, rispettivamente per le misure TPD, TPR o TPO, aumentando la temperatura da 35 a 800 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min.

L’accoppiamento dello strumento TPD/R/O con uno spettrometro di massa (ProLab, Thermo Electron Corporation) ha permesso di seguire, contemporaneamente al segnale TCD, la massa di alcuni ioni selezionati.