

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM-71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi di catalizzatori supportati su silice
mesoporosa e loro utilizzo per
l'idrodeclorurazione di molecole clorofluorate**

Tesi di laurea sperimentale

Presentata da

Matthew Migani

Relatore

Prof. Giuseppe Fornasari

Correlatori

Dott.ssa Stefania Albonetti

Dott. Manuel Gregori

Dott. Stefano Millefanti

II sessione

Anno Accademico 2011/2012

Parole Chiave

Protocollo di Montreal

Idrodeclorurazione

Sintesi di MCM-41

Catalizzatori Pd/Cu supportati

Fluorocarburi insaturi

Hyflon[®] ION

Abbreviazioni usate nel testo

CFC	Clorofluorocarburi
HCFC	Idroclorofluorocarburi
HFC	Idrofluorocarburi
MCM-41	Mobil Crystalline Material n°41
TEOS	Tetraetilortosilicato
CTABr	Cetiltrimetilammonio bromuro
TMAOH	Tetrametilammonio idrossido
LCT	Liquid Crystal Template
AM	1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano
MVE	1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene
AMH	2-cloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano
AMH*	1-cloro-2,2-difluoro-1-(trifluorometossi)etene
IWI	Incipient Wetness Impregnation

SOMMARIO

SCOPO DEL LAVORO	1
CAPITOLO 1 - CLOROFLUOROCARBURI	3
1.1 INTRODUZIONE	3
1.1.1 Metodi di sintesi dei CFC	4
1.2 PROTOCOLLO DI MONTREAL E REGOLAMENTAZIONE SULL'EMISSIONE DEI CFC	5
1.3 TECNOLOGIE DI TRATTAMENTO	7
1.4 IDRODECLORURAZIONE	8
1.4.1 Idrodechlorurazione con formazione di prodotti insaturi	10
1.4.2 Caratteristiche della reazione	11
1.5 PERFLUOROCARBURI PER LA PRODUZIONE DI PERFLUOROPOLIMERI	13
1.5.1 Sintesi del perfluoroviniletere	15
1.5.2 Sintesi del Teflon PFA	16
1.5.3 Proprietà del Teflon PFA	16
1.6 MEMBRANA HYFLON ION	17
CAPITOLO 2 – MATERIALI MESOPOROSI	20
2.1 INTRODUZIONE	20
2.2 SILICATI MESOPOROSI	21
2.2.1 Sintesi di MCM-41	22
2.3 MECCANISMO DI FORMAZIONE	27
2.3.1 Meccanismo Liquid Crystal Template	27
2.3.2 Meccanismo ad accoppiamento di carica	29
2.3.3 Meccanismo ad interazione mediante legame a idrogeno	30
2.4 SISTEMI MISTI CONTENENTI METALLI	31
2.5 APPLICAZIONI	33
CAPITOLO 3 – PARTE SPERIMENTALE	35
3.1 INTRODUZIONE	35
3.2 MATERIALI UTILIZZATI	35
3.3 SINTESI DEI SISTEMI MESOPOROSI MCM-41	36
3.3.1 Sintesi da precursori silicati	36

3.3.2 Sintesi omogenea da TEOS	38
3.3.3 Sintesi da precursore TEOS	39
3.3.4 Trattamenti	40
3.3.5 Trattamento idrotermale a microonde	41
3.4 DEPOSIZIONE DELLA FASE ATTIVA	41
3.4.1 Incipient Wetness Impregnation (IWI)	41
3.4.2 WET Impregnation	42
3.4.3 Incorporazione nella struttura durante la sintesi	43
3.5 CARATTERIZZAZIONE SUPPORTI (MCM-41)	43
3.5.1 Spettroscopia infrarossa	43
3.5.2 Analisi termogravimetrica (TGA)	45
3.5.3 Analisi XRD	45
3.6.4 Area superficiale e porosimetria	46
3.6 CARATTERIZZAZIONE CATALIZZATORI	49
3.6.1 Analisi XRF	49
3.6.2 Analisi XRD	51
3.6.3 Analisi TPR	51
3.7 TEST CATALITICI	52
CAPITOLO 4 – RISULTATI E DISCUSSIONE	55
4.1 INTRODUZIONE	55
4.2 SINTESI DI SILICE MESOPOROSA MCM-41	56
4.2.1 Analisi preliminari	57
4.2.2 Effetto della metodologia di sintesi	64
4.2.3 Confronto tra le metodologie di sintesi	80
4.3 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI Pd/Cu SUPPORTATI SU MCM-41	82
4.3.1 Caratterizzazione dei sistemi catalitici	84
4.3 PROVE CATALITICHE	90
4.3.1 Effetto della tipologia di supporto	91
4.3.2 Effetto della metodologia di deposizione della fase attiva	94
4.3.3 Effetto del contenuto di fase attiva Pd/Cu	100
CONCLUSIONI	110
BIBLIOGRAFIA	115

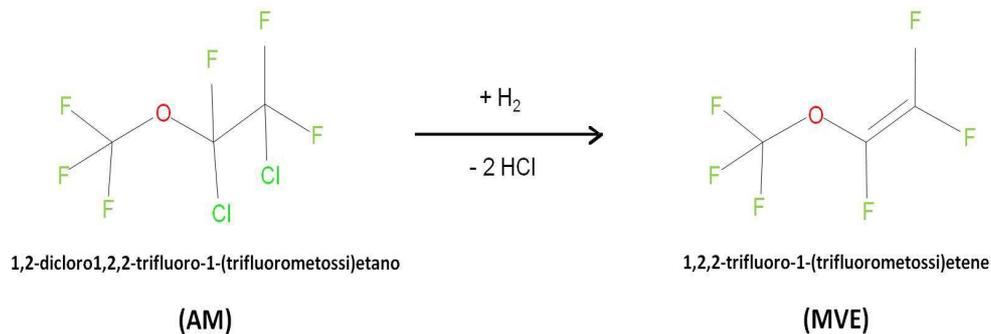
SCOPO DEL LAVORO

La necessità di raggiungere la sostenibilità ambientale delle produzioni industriali rappresenta un motore di sviluppo per nuove tecnologie impiantistiche e nuove filosofie produttive.

Ad esempio, dopo un periodo di grande sviluppo applicativo dei composti organici contenenti cloro, fluoro e bromo (i cosiddetti Freon), è nata la necessità di regolamentarne l'utilizzo, la produzione e lo smaltimento, dapprima tramite la Convenzione di Vienna per la protezione dello strato di ozono e quindi con il Protocollo di Montreal, a causa dei dimostrati effetti dannosi sullo strato di ozono stratosferico di questi composti. L'enorme quantità di clorofluorocarburi prodotti in quel momento a livello mondiale rappresentò di fatto un forte impulso alla ricerca chimica volta alla distruzione, alla sostituzione ed alla trasformazione di queste molecole ed alla riconversione degli impianti e tecnologie dedicate alla produzione e all'utilizzo di questi composti chimici. In questo ambito ha acquisito sempre maggior importanza la reazione di idrodeclorurazione di clorofluorocarburi, in particolare rivolta alla produzione di idrocarburi fluorurati insaturi che mostrano caratteristiche interessanti per la produzione di polimeri con specifiche proprietà di resistenza meccanica, termica e chimica.

In questo lavoro di tesi, svolto in collaborazione con SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY, sono stati studiati catalizzatori innovativi per la produzione di perfluorometilvinilene (indicato con la sigla MVE) secondo la reazione:

Scopo del lavoro



Il perfluorometilvinil etero formato risulta interessante per la produzione di polimeri utilizzati in membrane ionoselettive, denominate Hyflon ION®, impiegate nelle fuel cells, in membrane di separazione gas ed in altre applicazioni tecnologiche.

Attualmente la reazione di produzione del MVE, condotta con l'utilizzo di quantità stechiometriche di Zn/DMF, presenta il notevole problema dello smaltimento di grandi quantità di zinco cloruro e di dimetilformammide (DMF) rappresentando di fatto un fattore estremamente dispendioso nel bilancio economico ed ambientale del processo industriale.

Nello specifico, nell'ambito di questo lavoro di tesi abbiamo sviluppato metodi di preparazione di supporti mesoporosi ad alta area superficiale di tipo MCM-41, ottimizzane la sintesi e l'inserimento della fase attiva a base di palladio e rame.

In particolare, il lavoro svolto, ha permesso di sviluppare i seguenti punti:

- Ottimizzazione della sintesi di supporti mesoporosi di tipo MCM-41.
- Preparazione e caratterizzazione di catalizzatori Pd/Cu supportati su questi materiali.
- Test catalitici per la reazione di idrodeclorazione.

CLOROFLUOROCARBURI

1.1 INTRODUZIONE

I composti denominati CFC (clorofluorocarburi) sono molecole contenenti esclusivamente atomi di cloro, fluoro e carbonio. Questi prodotti sono stati introdotti nel mercato a partire dagli anni '30 come fluidi refrigeranti nei sistemi frigoriferi e, qualche anno dopo, come agenti propellenti per bombolette spray, agenti espandenti e schiumanti.

Il loro utilizzo in questi settori è stato favorito anche dalle caratteristiche uniche di questi composti, quali:

- stabilità chimica (mantengono inalterate le loro proprietà nelle più svariate condizioni);
- atossicità per l'uomo;
- sono ottimi estinguenti di fiamma;
- compatibilità con l'utilizzo nei cicli frigoriferi (non presenta problemi di solubilità con gli oli minerali lubrificanti del compressore);
- sono relativamente poco costosi.

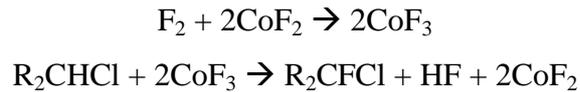
Queste caratteristiche hanno permesso il loro utilizzo su larga scala, tanto da arrivare ad un massimo di produzione pari a un milione di tonnellate annue (1988).

1 - Clorofluorocarburi

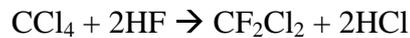
1.1.1 Metodi di sintesi dei CFC

Esistono diversi metodi per la sintesi di questi composti:

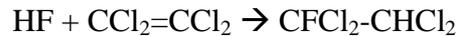
1. Sostituzione di idrogeno negli idrocarburi clorurati per reazione con fluoro molecolare e fluoruri di metalli ad alta valenza:



2. Scambio cloro/fluoro con acido fluoridrico o metalli fluorurati:



3. Addizione di fluoro a molecole organiche a basso peso molecolare:



4. Fluorurazione elettrochimica;
5. Pirolisi di composti fluorurati ad alto peso molecolare.

A livello industriale, la sintesi dei clorofluorocarburi può avvenire sia in catalisi omogenea che eterogenea: il processo che attualmente risulta il più usato avviene in catalisi omogenea in fase liquida, con temperature tra 80 e 120 °C e pressioni di 30 bar, con SbCl_5 come catalizzatore. Le specie attive in reazione sono intermedi parzialmente fluorurati del catalizzatore che permettono la fluorurazione di substrati clorurati, come CCl_4 e $\text{CCl}_3\text{F}^{[1]}$, ottenendo una serie di composti con struttura $\text{C}_x\text{Cl}_{2x+2-n}\text{F}_n$.

La ricerca si è spinta negli anni verso sintesi one step: Montedison ha sviluppato un processo per la clorofluorurazione di idrocarburi con l'ausilio di HF e cloro molecolare:

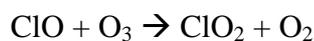


Nonostante sia un processo one step, le grandi quantità di acido prodotte lo rendono poco conveniente in fase di smaltimento^[2].

1.2 PROTOCOLLO DI MONTREAL E REGOLAMENTAZIONE SULL'EMISSIONE DEI CFC

Nella prima metà degli anni '80, è stato evidenziato l'assottigliamento dello strato di ozono stratosferico. Poco tempo dopo, nel 1985, alcuni studi hanno identificato come responsabili di tale fenomeno proprio i CFC, molecole sufficientemente stabili da riuscire a raggiungere la stratosfera (dai 10 ai 50 Km) dove subiscono decomposizione.

La decomposizione dei CFC porta al rilascio di cloro radicalico che reagisce con l'ozono secondo le reazioni:



Una delle prime azioni messe in atto, in campo internazionale, per la riduzione della produzione di questi composti è sicuramente la "Convenzione per la protezione dello strato di ozono" stilata e firmata nel 1985 a Vienna dalla Comunità Internazionale.

A questo primo atto ne seguì un secondo, molto più efficace: nel settembre del 1987, 47 paesi approvarono il "Protocollo di Montreal relativo alle sostanze che distruggono l'ozono", in base al quale vennero fissati i limiti per il consumo dei CFC. Ad oggi i paesi che hanno ratificato il protocollo sono 191. La comunità europea ha aderito al protocollo mediante la direttiva 88/540/CEE.

Lo sviluppo tecnologico ha permesso di sostituire questi composti con altri a minor impatto ambientale: negli anni sono stati introdotti nuovi materiali, come gli idroclorofluorocarburi (HCFC) che presentano un minor grado di reattività, e gli idrofluorocarburi. Per questo motivo sono state introdotte misure più restrittive per eliminare la produzione e il commercio dei CFC. Dal 2010 è vietata la distribuzione dei

1 - Clorofluorocarburi

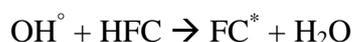
CFC, mentre l'eliminazione dei HCFC è prevista per il 2040, anche per i paesi in via di sviluppo che avevano ottenuto deroghe sugli accordi siglati precedentemente.

Il protocollo di Montreal (MOP), entrato in vigore il 1 gennaio 1989, è lo strumento operativo dell' O.N.U. per l'attuazione della Convenzione di Vienna "a favore della protezione dell'ozono stratosferico". In seguito i governi firmatari del protocollo adottarono le misure per l'implementazione nazionale attraverso la normative interne. L'Italia fu tra i Paesi maggiormente propositivi in tal senso, infatti favorì la cessazione dell'impiego di tali sostanze, nonché la disciplina delle fasi di raccolta, riciclo e smaltimento con la legge 549/93, successivamente modificata dalla legge 179/97. I successivi decreti ministeriali 26 Marzo 1996 e 10 Marzo 1999 attuarono il recupero dei CFC per il loro riciclo, riutilizzo e distruzione. Il decreto 3 ottobre 2001 completò il programma di dismissione, prevedendo il recupero dei CFC dagli impianti e dalle apparecchiature di condizionamento e di refrigerazione, in attuazione dell'art.16 del Regolamento (CE) 2037/2000.

L'applicazione delle misure promosse dalla Convenzione di Vienna, ha permesso la sensibile riduzione nella produzione di sostanze distruttive dell'ozono, e di conseguenza anche una riduzione di quest'ultime in termini di concentrazione a livello di troposfera. E' auspicabile in tal senso un sensibile calo degli effetti dei CFC sull'ozono stratosferico.

Un'efficace alternativa all'utilizzo dei CFC consiste negli idrofluorocarburi (HFC): la sostituzione del cloro con molecole di idrogeno, anche solo parzialmente, ha permesso di ridurre l'impatto ambientale in stratosfera, eliminando le reazioni radicali che di decomposizione.

Queste sostanze volatili, sono comunque attive a livello di stratosfera e seguono la reazione:



Successivamente il radicale FC^* reagisce con O_2 e NO_x a formare alcanocarburi, arrestando così il suo processo di decomposizione in stratosfera. Eventualmente le sostanze formatesi si degradano all'interno delle nubi e/o degli oceani. Gli HFC rappresentano sicuramente i sostituti ideali per i CFC per proprietà e per minor impatto ambientale.

1.3 TECNOLOGIE DI TRATTAMENTO

La presa di coscienza promossa dal Protocollo di Montreal e sfociata nella promulgazione di normative in merito alle sostanze dannose per lo strato di ozono, ha reso necessario uno sviluppo nella ricerca di metodologie per la gestione e lo smaltimento di CFC, HCFC e HFC. Attualmente le tecnologie di trattamento per queste sostanze si dividono in due categorie: quelle per la loro conversione e quelle per la distruzione. La conversione è un trattamento atto alla trasformazione di tali composti in altri a minor impatto ambientale e in alcuni casi in prodotti di interesse industriale. Tra i trattamenti di conversione, quello che trova maggiori applicazioni in campo industriale è sicuramente la idrodealogenazione che permette la rimozione degli alogeni, con produzione di acidi alogenidrici, a formare idrocarburi (o fluorocarburi per molecole di interesse industriale).

I trattamenti di distruzione consistono in una conversione dei composti clorofluorurati in acidi alogenidrici e CO₂. Le tecnologie di trattamento consistono in:

1. Irradiazione con raggi UV, γ ed ultrasuoni;
2. Ossidazione con H₂O supercritica;
3. Trattamenti termici, quali incenerimento e pirolisi;
4. Distruzione catalitica.

Attualmente la metodologia più utilizzata è quella che prevede la distruzione per via termica, in quanto le altre tecnologie sono ancora in fase di studio: industrialmente sono previsti trattamenti di incenerimento ad alte temperature in presenza di ossigeno. Sono necessarie delle condizioni estremamente spinte, per via del fatto che i CFC sono inibitori di fiamma.

Questo tipo di tecnologia è studiata per essere resistente a fenomeni corrosivi, poiché, durante il trattamento, oltre a CO₂, vengono prodotti acidi alogenidrici e anche alogeni allo stato fondamentale. Attualmente una valida alternativa all'incenerimento, consiste nel trattamento di pirolisi in plasma a temperature elevate (tra i 10000 e i 30000 K): il plasma è costituito da ioni monovalenti di argon, accelerati da un campo elettrico ad alta frequenza, ed alimentato da Ar gassoso. I CFC vengono trasportati al plasma con

1 - Clorofluorocarburi

l'ausilio di un gas ossidante come O_2 oppure vapore acqueo: l'utilizzo di quest'ultimo permette di minimizzare la formazione di prodotti secondari quali CF_4 e CF_3Cl , che sono composti caratterizzati da tempi di dimezzamento particolarmente elevati. Entrambe le tecnologie proposte risultano dispendiose in quanto energivore, nel senso che utilizzano grandi quantità di energia per il loro funzionamento^[3].

Il problema maggiore dei sistemi di trattamento è legato alle elevate temperature di esercizio, sia delle tecniche di distruzione che di quelle di conversione: per questo risulta efficace l'utilizzo della catalisi per la riduzione dei consumi energetici. E' necessario uno studio approfondito su questo piano in quanto bisogna utilizzare una fase attiva che sia chimicamente resistente agli agenti aggressivi prodotti dalle reazioni di smaltimento (acidi), in modo da mantenere stabile l'attività dei catalizzatori utilizzati.

Il processo più comunemente utilizzato oggi consiste in un'ossidazione catalitica dei CFC, in presenza di catalizzatori del tipo BPO_4 , PO_4-ZrO_4 , V_2O_5 e W_2O_5 , che mostrano un'alta attività catalitica, anche se affetti da fenomeni di disattivazione.

1.4 IDRODECLORURAZIONE

Tra le tecniche di conversione, spicca sicuramente la idrodechlorurazione: si tratta di un processo che converte un CFC in composti dealogenati, non pericolosi per l'ambiente e di forte interesse industriale^[3]. I prodotti che generalmente si ottengono da questi processi sono HFC e fluorocarburi insaturi: i primi sono composti non lesivi per lo strato di ozono in quanto completamente dechlorurati; le olefine fluorurate vengono utilizzate come monomeri per la sintesi di polimeri termoresistenti.

Nel processo di dechlorurazione i substrati alogenati reagiscono con un donatore di idrogeno, generalmente H_2 gassoso, formando una miscela di idrocarburi, sostanze organiche alogenate e acidi alogenidrici. Gli atomi di cloro contenuti nella molecola di carburo trattata vengono estratti e sostituiti da idrogeno, e reagiscono con quest'ultimo a formare HCl ^[4].

La reazione di dealogenazione risulta selettiva per gli atomi di cloro in quanto l'energia di legame C-Cl è più bassa rispetto a quella C-F, col risultato che gli atomi di fluoro non sono coinvolti in tale meccanismo, se non in percentuali trascurabili. I valori

dell'energia di legame C-F nei CFC vanno dai 500 ai 540 KJ/mol, mentre i valori relativi al legame C-Cl nelle medesime molecole sono riportati in Tabella 1.1:

Composto CFC	Energia di legame (KJ/mol)
CF₃-CF₂Cl	325
CF₃-CHFCl	323
CF₃-CFCl₂	294
CF₃-CCl₃	261
CCl₄	302

Tabella 1. 1 Valori dell'energia di legame C-Cl stimati per alcuni CFC^[5].

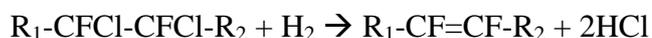
La reazione di idrodeclorurazione è generalmente condotta a temperature tra i 200 e i 300 °C^[6] e permette di ottenere miscele di composti in cui il cloro è stato eliminato (insaturi) o sostituito da idrogeno. L'utilizzo di adeguati catalizzatori permette di ottenere rese significative anche a temperature moderate, con selettività elevate per i prodotti di interesse: la scelta della fase attiva gioca un ruolo importante nell'ottenimento di miscele mono e poli-idrogenate. Gli studi effettuati fino ad oggi hanno individuato nei catalizzatori contenenti metalli dell'VIII gruppo di transizione, quelli migliori per attività e selettività: in particolare il palladio trova grande applicabilità in virtù della sua elevata selettività nella sostituzione cloro-idrogeno e di una buona resistenza alla disattivazione indotta dagli acidi prodotti in reazione^[7]. Altri metalli, come Pt, Ni, Ru e Rh, hanno mostrato interessanti proprietà catalitiche: è dimostrato, infatti, come questi metalli favoriscano l'adsorbimento di idrogeno per rottura omolitica del legame covalente, ma non è ancora chiaro quale sia il meccanismo di interazione della fase attiva con i substrati alogenati^[8].

1.4.1 Idrodeclorurazione con formazione di prodotti insaturi

La reazione di idrodeclorurazione è uno dei processi di conversione dei CFC più interessanti nel momento in cui si generano prodotti di interesse commerciale come le olefine, particolarmente utilizzate nella produzione di materie polimeriche fluorurate.

La formazione di un prodotto insaturo fluorurato prevede la rimozione di due atomi di cloro legati a due atomi di carbonio adiacenti con successiva formazione del doppio legame: gli atomi estratti dalla molecola di CFC reagiscono con idrogeno formando acido cloridrico^[9]. La reazione può non essere completamente selettiva verso la rimozione del cloro e quindi possono formarsi sottoprodotti defluorurati con eliminazione di HF.

La tipica reazione di idrodeclorurazione è la seguente:



Solitamente in questo tipo di processi possono avvenire reazioni secondarie di formazione di sottoprodotti parzialmente idrogenati, per sostituzione di uno o più atomi di cloro, ottenendo una miscela di olefine e paraffine. I fattori, che concorrono alla formazione, ad elevata selettività, dei prodotti insaturi desiderati sono molteplici: condizioni operative, rapporto tra i reagenti alimentati e la tipologia di catalizzatore utilizzato. Catalizzatori contenenti metalli con una elevata affinità con l'idrogeno mostrano un'attività catalitica elevata e al tempo stesso una propensione verso prodotti idrogenati: il Pt, come riscontrato in letteratura^[7], ha una grande affinità con H₂ in fase gas (così come il Rh, seppur in minore quantità), il che lo rende molto attivo nella idrodeclorurazione, specialmente per la formazione di molecole totalmente sostituite (sature). Il Ru mostra una certa attività per reazioni in cui si formano molecole insature fluorurate, ma incorre facilmente in fenomeni di disattivazione dovuti alla formazione di oligomeri sulla superficie del catalizzatore^[10]. Il Ni mostra una buona selettività per la reazione di idrodeclorurazione con formazione di molecole insature, ma l'attività risulta molto inferiore rispetto ai sistemi contenenti Pt (oppure Pd), se non a temperature superiori ai 300 °C e con rapporti H₂/CFC elevati.

In letteratura sono presenti esempi di catalizzatori misti: sistemi Pd/Ni^[11] hanno mostrato una buona attività con formazione di prodotti insaturi monosostituiti (R-CF=CFH); catalizzatori contenenti Ni e P, in forma di Ni₂P, Ni₃P e Ni₁₂P₅, hanno

mostrato buoni risultati catalitici a temperature moderate (200 °C), con valori di conversione > 65% e che può raggiungere valori attorno al 95% aumentando la temperatura di esercizio (300 °C). Questi sistemi misti, dimostrano una maggiore attività catalitica rispetto ai catalizzatori monometallici per via di una più alta affinità con l'idrogeno gassoso^[12].

1.4.2 Caratteristiche della reazione

La reazione di idrodeclorurazione è generalmente condotta a temperature tra i 200 e i 300 °C a pressione atmosferica. In letteratura sono riportate diverse ipotesi relative al meccanismo di reazione. Secondo quella più accreditata, la reazione comprende una prima fase di adsorbimento della molecola di CFC sulla superficie del catalizzatore per rottura del legame C-Cl, con conseguente formazione dei legami metallo-carbonio e metallo-cloro. Queste specie intermedie, legate chimicamente alla fase attiva, reagiscono poi con l'idrogeno chemisorbito sui siti del catalizzatore, attraverso la idrogenolisi dei legami, con formazione di un idrofluorocarburo e HCl.

Secondo il meccanismo proposto, la reazione di idrodeclorurazione consiste in due stadi: nel primo avviene la declorurazione della molecola di CFC e nel secondo l'intermedio chemisorbito viene idrogenato e successivamente desorbito (Figura 1.1). La possibile formazione di sottoprodotti si ritiene in questo caso dipendente dal rapporto tra la velocità di dealogenazione e quella di idrogenolisi^[9]: inizialmente una molecola policlorurata verrà adsorbita sulla superficie con perdita di un solo atomo di cloro (con formazione del legame M-C) e successivamente l'intermedio reagirà con idrogeno adsorbito formando un HFC monosostituito o, nel caso perda anche un secondo atomo di cloro, un complesso carbenico. Il prodotto monoidrogenato si ottiene nel momento in cui la velocità di idrogenolisi è maggiore di quella di declorurazione e nel caso contrario la formazione di molecole poli-idrogenate^[8].

1 - Clorofluorocarburi

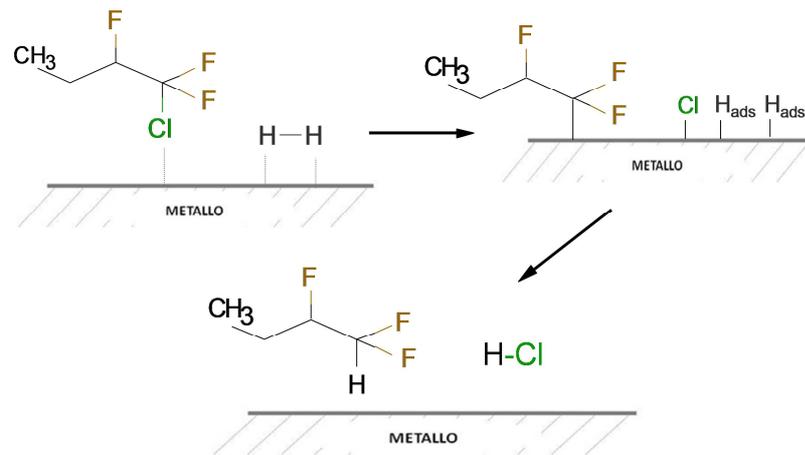


Figura 1. 1 Ipotesi di meccanismo di reazione di idrodeclorazione di CFC per ottenere HFC.

Nel caso di una reazione che favorisca la formazione di molecole insature fluorurate, il meccanismo prevede l'adsorbimento del CFC attraverso due atomi di carbonio: il desorbimento della molecola di interesse non è più dovuto ad idrogenolisi, ma ad un riarrangiamento del substrato, con formazione dell'insaturazione (Figura 1.2). L'idrogeno adsorbito in questo caso ha la sola funzione di permettere l'eliminazione del cloro attraverso la formazione dell'acido^[8].

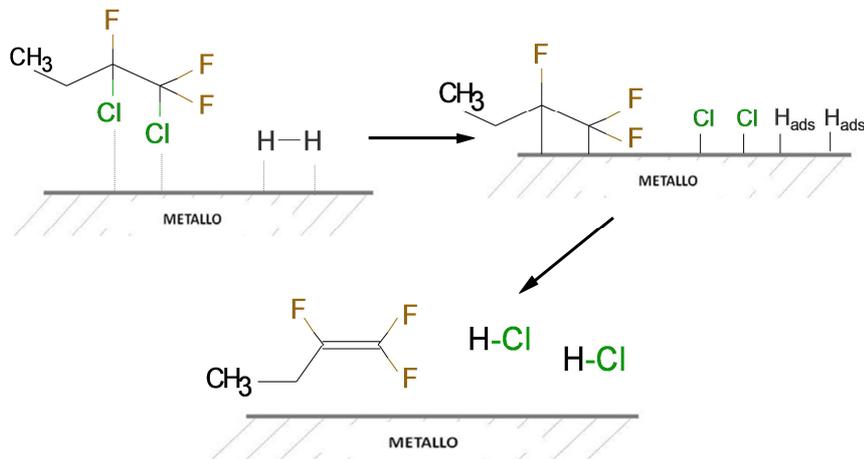


Figura 1. 2 Ipotesi di meccanismo di reazione di idrodeclorazione di un CFC per ottenere HFC insaturo.

La formazione di sottoprodotti idrogenati, nel caso di CFC contenenti atomi di cloro legati a elementi adiacenti della catena carbonica, deriva dal medesimo intermedio: in questo caso il desorbimento verrà promosso dall'idrogenolisi degli atomi di H₂

chemisorbiti e si formeranno HFC di sostituiti. La formazione di sottoprodotti monoidrogenati invece si ritiene derivino dal precedente intermedio, legato chimicamente alla fase attiva attraverso un solo atomo di carbonio^[8].

Secondo le teorie elaborate, i prodotti completamente idrogenati si formano per estrazioni consecutive di atomi di cloro dal substrato, con formazione di intermedi carbenici (o carbinici), i quali sono poi idrogenati. Si esclude la teoria secondo la quale la formazione di molecole completamente idrogenate sia legata a cicli di desorbimento e riadsorbimento del substrato parzialmente idrogenato^[4].

1.5 PERFLUOROCARBURI PER LA PRODUZIONE DI PERFLUOROPOLIMERI

Con la scoperta del politetrafluoroetilene (PTFE), un polimero ottenuto dal $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ che presenta ottime proprietà chimico-fisiche e meccaniche, si è sviluppata la produzione di una nuova classe di materiali polimerici a basso peso molecolare contenente atomi di fluoro (e/o di cloro). Il PTFE presenta una problematica che ne impedisce un utilizzo massiccio: non risulta semplice manipolare questo prodotto per la sua elevata cristallinità e nel corso degli anni sono state sviluppate delle resine con proprietà molto simili ma che fossero facilmente impiegabili a livello industriale. I primi tentativi furono rivolti alla produzione di copolimeri in modo tale che il monomero (per esempio clorofluoroetilene o esafluoropropilene), unito al TFE, riducesse il grado di cristallinità del polimero ottenuto. Il copolimero ottenuto da tetrafluoroetilene (TFE) e esafluoropropilene (HFP), rinominato Teflon FEP, è stato il primo esempio di perfluoropolimero prodotto industrialmente in quanto, una volta fuso, raggiunge un valore di viscosità che ne permette la lavorazione. Questo polimero è costituito da una catena fluorocarburica alifatica $-(\text{CF})_x-$ che presenta, in modo del tutto casuale lungo la catena, dei gruppi terminali $-\text{CF}_3$, che ne modificano la cristallinità (Figura 1.3).

1 - Clorofluorocarburi

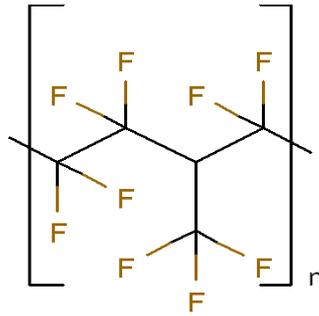


Figura 1. 3 Unità ripetente del Teflon FEP.

Nonostante le ottime caratteristiche del materiale, questi non costituisce una valida alternativa al PTFE in quanto tende a degradarsi a temperature intorno ai 200 °C (contro i 260 del PTFE) e si è cercato di sostituire il copolimero HFP, con molecole che potessero permettere una maggiore ramificazione del polimero, come perfluorovinileteri ($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$) o perfluorometilvinileteri ($\text{CF}_3\text{-O-CF=CF}_2$).

La polimerizzazione di TFE con il metilviniletere ha permesso di ottenere un prodotto con il 65% in meno di cristallinità rispetto all'utilizzo di HFP. Il polimero, chiamato Teflon PFA, è stato commercializzato a partire dagli anni '60 da E.I. DuPont de Nemours & Co. e presenta una struttura simile al FEP ma con le ramificazioni che utilizzano l'ossigeno del gruppo etereo e formano catene laterali molto più complesse (Figura 1.4).

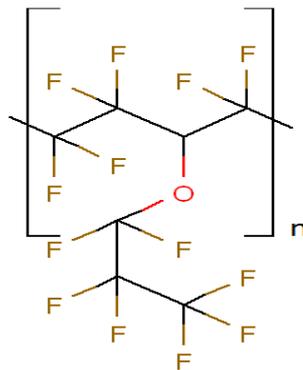
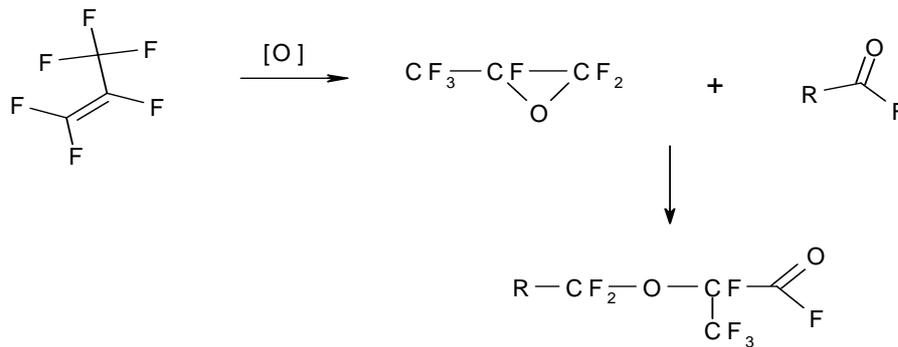


Figura 1. 4 Unità ripetente del Teflon PFA.

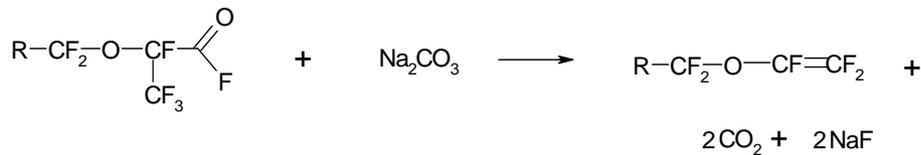
Le principali caratteristiche di questa resina consistono in inerzia chimica, resistenza termica, flessibilità e resistenza meccanica, resistenza alla rottura e non infiammabilità.

1.5.1 Sintesi del perfluoroviniletere

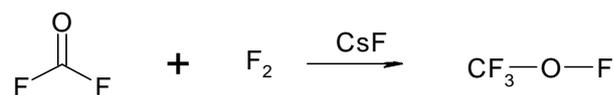
Il perfluoroviniletere viene sintetizzato a partire da HFP, ossidato ad epossido (HFPO), per reazione con un fluoroacilperfluorato (R-COF), a formare un fluoroalcoxiacilato^[10]:



La formazione di viniletere è promossa da un trattamento dell'acilato a 300 °C in ambiente basico:

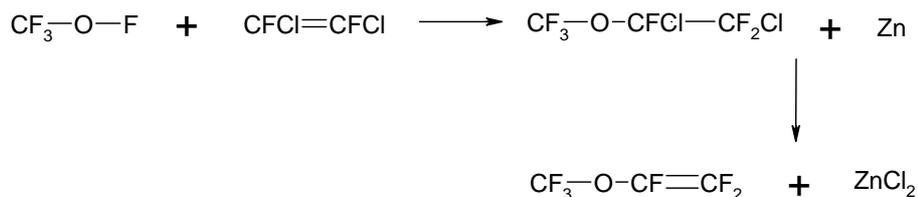


Un altro processo industriale per la produzione di vinileteri (in questo caso perfluorati) utilizza come reagente il fluorofosgene dal quale si ottiene metilperfluorito per fluorurazione catalitica, in presenza di fluoruro di cesio come catalizzatore:



Al metilperfluorito viene aggiunto 1,2-dicloro-1,2-difluoroetilene per ottenere un perfluorometiletere successivamente convertito a perfluorometilviniletere per dechlorurazione in presenza di zinco metallico:

1 - Clorofluorocarburi



1.5.2 Sintesi del Teflon PFA

Come già accennato, per copolimerizzazione dei perfluorometilvinil eteri con TFE, è possibile ottenere una resina chiamata commercialmente Teflon PFA. La sintesi di questo prodotto può avvenire sia in acqua che in solventi organici: la reazione in acqua non è altro che una polimerizzazione in emulsione, che utilizza persolfato di ammonio ((NH₄)₂S₂O₈) o permanganato di potassio (K₂MnO₄) come iniziatore e il sale ammonico dell'acido perfluorooctanoico (CF₃(CF₂)₆(COO)NH₄), in presenza di ossalato d'ammonio ((NH₄)₂C₂O₄), come emulsionante. La reazione è condotta a temperature non superiori ad 80 °C, per evitare l'innescò di reazioni parassite, e pressioni tra 10 e 25 bar.

La polimerizzazione in acqua risulta controllata dai fenomeni di trasferimento di massa e dalla bassa solubilità del TFE.

La reazione in ambiente organico è condotta in solventi come fluoroalcani e clorofluoroalcani, dove il TFE risulta solubile. La reazione è condotta a pressioni moderate (2-10 bar) e a temperature non superiori a 50 °C per evitare eventuali reazioni parassite^[4].

1.5.3 Proprietà del Teflon PFA

Il Teflon PFA è una "resina cristallina": i valori di cristallinità per il prodotto vergine si aggirano intorno al 65-75 % e possono essere ridotti, fino al 48%, abbassando repentinamente la temperatura in fase di produzione.

Le proprietà meccaniche del Teflon PFA sono del tutto simili a quelle del FEP a temperatura ambiente: il vantaggio nel suo utilizzo è legato alla stabilità di queste proprietà in condizioni di alta temperatura, si può lavorare fino a 260 °C, ma anche a bassa temperatura (test condotti in azoto liquido hanno mostrato ottimi risultati).

Le proprietà chimiche sono eccellenti: resine resistenti all'attacco di acidi e di basi, alogeni, soluzioni di sali metallici, acidi organici, anidridi e materiali adatti a molteplici utilizzi in campo industriale. Risulta meno resistente in presenza di aromatici, alcoli,

aldeidi, chetoni, eteri, esteri, i quali interagiscono con la struttura polimerica, e ha elevata reattività con metalli alcalini e fluoro elementare.

E' un polimero termicamente stabile: fonde a 305 °C e si decompone superati i 425 °C. Trattamenti di invecchiamento a 285 °C permettono di migliorare le proprietà meccaniche, per un incremento del peso molecolare medio. E' un estintore di fiamma: in presenza di fiamme, questa resina brucia, ma il fenomeno si arresta una volta allontanate.

Questo copolimero viene principalmente utilizzato come isolante termico ed elettrico, associato a materiali metallici per prevenire fenomeni di usura. Può essere utilizzato anche come fibra per abbigliamento tecnico. In ambito chimico viene utilizzato per la produzione di tubazioni.

1.6 MEMBRANA HYFLON ION

Oltre al Teflon PFA, negli anni sono stati scoperte e studiate classi di polimeri industrialmente interessanti, provenienti dalla reazione tra perfluorovinileteri e TFE. Uno di questi è chiamato Hyflon ION: è un copolimero costituito da TFE e perfluorosolfonilfluoroviniletere (SFVE) e in minor quantità da perfluorometilviniletere (MVE) (Figura 1.5).

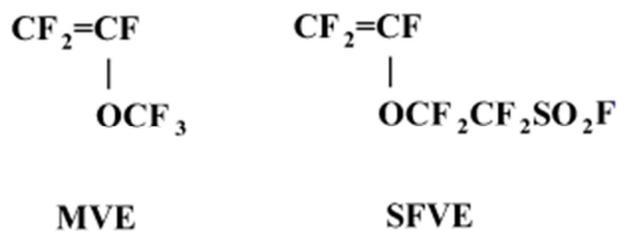


Figura 1.5 Comonomeri del TFE nella produzione di Hyflon ION.

Questo copolimero (Figura 1.6) viene utilizzato per la produzione di membrane ionoselettive, impiegate nelle celle a combustibile, in microfiltrazione e in osmosi inversa.

1 - Clorofluorocarburi

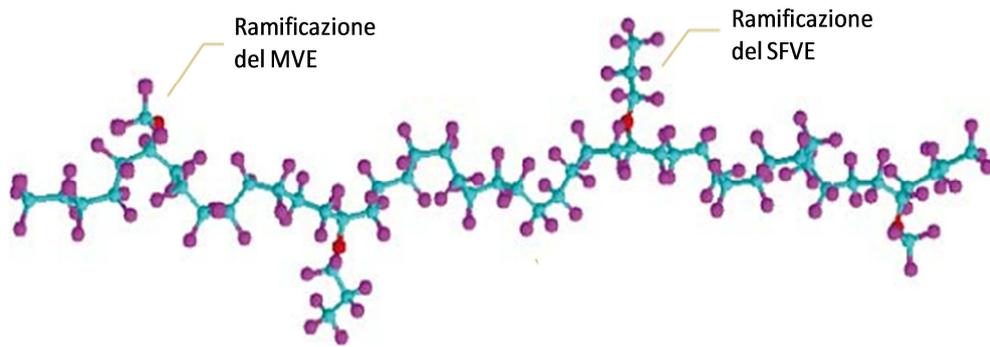


Figura 1. 6 Catena polimerica costituente il polimero Hyflon ION^[13].

Molte delle informazioni relative alla produzione industriale di questo prodotto sono proprietà intellettuale coperta da brevetto, ma in letteratura ne viene riportata la sintesi per via radicalica, ottenendo un polimero caratterizzato dalla presenza di catene laterali aventi gruppi terminali $-\text{SO}_2\text{F}$ (Figura 1.7a). Il polimero viene poi trattato a $80\text{ }^\circ\text{C}$ in soluzione alcalina e poi con acido forte per favorire la formazione di gruppi terminale $-\text{SO}_3\text{H}$ sulle catene laterali (Figura 1.7b). Questo trattamento modifica sensibilmente le proprietà del materiale, rendendolo ionopermeabile^[13].

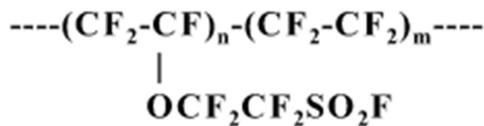


Figura 1. 7a Catena laterale prima i trattamenti acido-base.

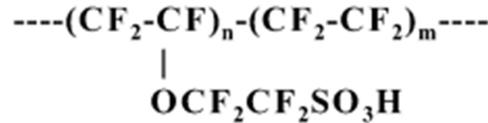


Figura 1. 7b Catena laterale dopo i trattamenti acido-base.

Il rapporto TFE/SFVE gioca un ruolo fondamentale sulle caratteristiche del prodotto finale: quantità di SFVE superiori al 20%, comportano la formazione di un polimero completamente amorfo. Il passaggio dal 30 a valori intorno al 10% mol induce un aumento della temperatura di transizione vetrosa ($t_g = 140\text{ }^\circ\text{C}$) di circa $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Come la maggior parte dei polimeri fluorurati, tale prodotto gode di ottima stabilità termica (Figura 1.8).

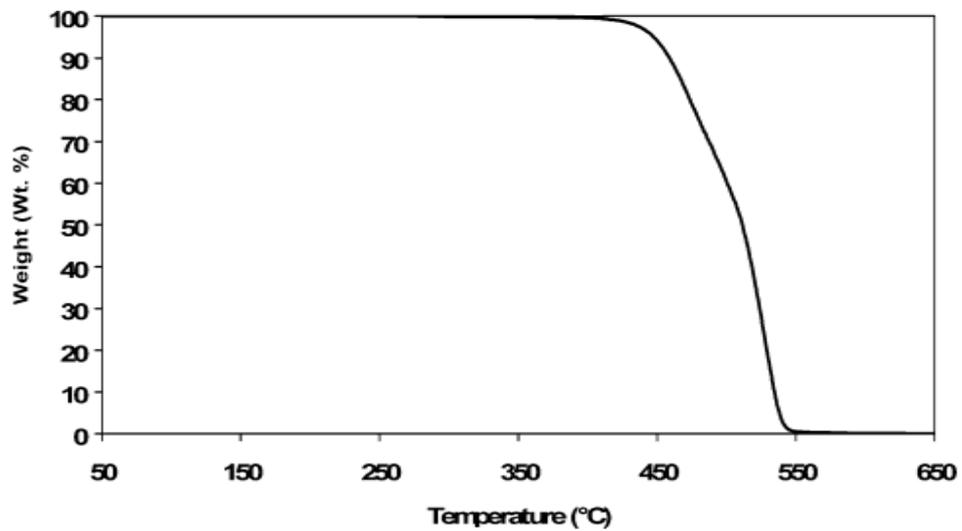


Figura 1. 8 Analisi termogravimetrica per un campione di polimero Hyflon ION.

MATERIALI MESOPOROSI

2.1 INTRODUZIONE

Negli ultimi anni, gli studi di chimica della catalisi si sono concentrati sull'utilizzo dei cosiddetti setacci molecolari, una classe di composti caratterizzati da una struttura porosa ben organizzata e regolare che ne permette l'utilizzo in specifiche reazioni. Uno dei migliori esempi di questi materiali è costituito dalle zeoliti. Il loro impiego nella chimica industriale è legato a molteplici fattori:

- la grande estensione dei canali microporosi;
- l'elevata area superficiale;
- la capacità di variare la loro natura tra idrofilicità e idrofobicità;
- l'adattabilità dei loro siti acidi in funzione della reazione che devono catalizzare;
- la facoltà di attivazione dei reagenti per la presenza di campi elettrici nelle loro porosità;
- l'elevata stabilità termica e idrotermale;
- la capacità di realizzare, grazie alla loro rete di canali, diverse selettività di forma.

Il primo a scoprire questi composti fu lo scienziato svedese Cronstedt, che, nel 1756, diede il nome “zeolite” ad un minerale siliceo che fondeva facilmente, emettendo fluorescenza (in greco, zeo = bollire and litho = pietra).

L'utilizzo di questi materiali è però confinato ad una ristretta gamma di reazioni chimiche, in quanto la limitata larghezza dei loro pori non consente di sfruttarli in reazioni dove sono presenti molecole troppo grandi.

In un primo momento si è cercato di risolvere tale problema studiando metodi per poter modificare la sintesi, agendo sul meccanismo d'interazione tra i precursori inorganici e l'agente templante (per esempio con l'utilizzo di ausiliari organici), "allargando" il diametro dei pori, fino ad ottenere mesopori. La notevole difficoltà riscontrata nell'ottenere fasi mesoporose stabili con questi metodi, hanno spinto la ricerca verso la sintesi di materiali nuovi, costituiti da una struttura mesoporosa ben definita.

I materiali porosi possono essere classificati in base alla grandezza dei loro pori: micropori con $d < 2$ nm, mesopori con $2 < d < 50$ nm e macropori con $d > 50$ nm.

2.2 SILICATI MESOPOROSI

La necessità di ottenere prodotti con una rete di canali porosi estesa e contemporaneamente larghezza dei pori più grande rispetto alle zeoliti, ha spinto la ricerca verso lo studio e il perfezionamento della sintesi di silicati mesoporosi estremamente ordinati e con elevata area superficiale. I primi tentativi erano volti alla sintesi di materiali che mantenessero le stesse caratteristiche catalitiche riscontrate nei silicati e alluminosilicati microporosi. A partire dagli anni '70 sono stati prodotti una grande quantità di lavori scientifici che riportano metodologie di sintesi di questi sistemi. Manton e Davidtz^[1] riportarono una via sintetica per la produzione di un alluminosilicato mesoporoso con l'ausilio di un'ammina quaternaria quale agente templante.

Dopo i primi tentativi di perfezionare una metodologia di sintesi, che non produssero i risultati sperati, vista la grande utilità delle zeoliti nel campo della catalisi, la ricerca si arrestò per un breve periodo. A partire dai primi anni '90, la necessità di ottenere molecole mesoporose favorì la ripresa degli studi scientifici riguardo i materiali mesoporosi. Yanagisawa^[2] e Kregse^[3] riportarono, nel 1990, la sintesi di materiali mesoporosi, ottenuti con l'ausilio di un tensioattivo cationico.

La svolta si ebbe nel 1992, quando i ricercatori della Mobil definirono una via di sintesi per un materiale mesoporoso altamente regolare^[4,5], con geometria esagonale. Quel materiale prende il nome di MCM-41 (Mobil Crystalline Material, il numero indica il tipo di geometria della struttura) ed è il capostipite di una famiglia di composti denominati M41S.

2 – Materiali mesoporosi

Nell'ambito della stessa ricerca si riscontrò che, variando le condizioni di sintesi, si potevano ottenere prodotti a diversa geometria (Figura 2.1): esagonale (MCM-41), cubica (MCM-48) e lamellare (MCM-50).

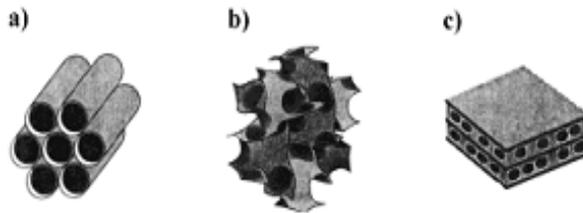


Figura 2. 1 Le diverse fasi mesoporose di MCM: a) esagonale, b) cubica e c) lamellare^[6].

Questi materiali sono molto interessanti, per quanto riguarda l'applicabilità in catalisi, perché, oltre ad avere caratteristiche molto simili ai sistemi microporosi, posseggono alcune proprietà importanti:

- distribuzione delle porosità molto regolare;
- larghezza dei pori che ricade nella zona mesoporosa, con valori compresi tra i 15 e i 100 Å;
- elevata area superficiale (valori superiori a 1000 m²/g);
- moderata acidità dei siti attivi;
- elevata stabilità termica e idrotermale.

2.2.1 Sintesi di MCM-41

La sintesi della silice mesoporosa MCM-41 è studiata in modo tale da favorire la formazione di una struttura esagonale, monitorandone le condizioni di sintesi, come il pH. La procedura prevede l'utilizzo di un opportuno agente templante, di natura organica, e di una sorgente di silice inorganica che, condensando, contribuisce alla formazione della mesostruttura. La sintesi proposta e perfezionata dai ricercatori della Mobil^[4] prevede l'utilizzo di un sale di ammina quaternaria, in soluzione acquosa, quale agente templante, e di sodio silicato come sorgente di silice. Il problema con questo tipo di sintesi è legato alla instabilità dei precursori silicei in soluzione: inaspettate variazioni di pH possono comportare una non efficace polimerizzazione della silice, compromettendo la formazione di una struttura ordinata. Per questo motivo si favorisce il

fenomeno di condensazione dei silicati mediante introduzione di opportuno modificatore di pH: nel caso della sintesi proposta, l'aggiunta di sodio silicato porta la soluzione a valori troppo alti di pH (il reagente viene stabilizzato in soda), per cui si aggiunge acido solforico fino al raggiungimento di valori di pH intorno a 10.5-11.

Tutte le metodologie studiate successivamente utilizzano lo stesso schema sintetico, variandone unicamente i reagenti. In tutti i lavori scientifici si utilizzano sali di alchiltrimetilammine in soluzione (ad esempio il cetiltrimetilammonio bromuro), una sorgente di silice (TEOS piuttosto che Fumed Silica o sodio silicato) e un modificatore di pH (in molti casi una base come TMAOH). La sintesi è condotta generalmente in ambiente acquoso a temperatura ambiente.

La metodologia di sintesi così descritta da sola non permette però di ottenere il prodotto desiderato: la formazione del MCM-41 è legata ad una seconda fase della sintesi che prevede un trattamento idrotermale. Convenzionalmente questa fase è condotta in un autoclave in pressione autogena ad una temperatura compresa tra i 100 e i 150 °C, per un periodo di tempo molto ampio (dalle 48 alle 144 ore). Questa fase risulta fondamentale nella formazione della struttura esagonale tipica del MCM-41, favorendo la riorganizzazione micellare e la polimerizzazione regolare della sorgente silicea.

Negli ultimi anni, molti studi scientifici hanno proposto l'utilizzo di microonde per eseguire il trattamento idrotermale in modo da diminuire sensibilmente il tempo totale del trattamento^[7,8,9]. Tutte le trattazioni in cui si è sperimentata questa metodologia sono concordi nell'affermare che il trattamento a microonde risulta utile per ridimensionare i tempi della sintesi del MCM-41. Sono stati riscontrati tempi di trattamento idrotermale non superiori alle 7 ore entro le quali avviene la formazione della fase esagonale (con il trattamento classico si impiegano circa 144 ore).

A seguito delle procedure elencate si ottiene un prodotto altamente regolare ma che contiene ancora al suo interno l'agente templante, il quale potrebbe contribuire a modificazioni della struttura per via delle interazioni che instaura con la sorgente di silice. Per tale motivo è necessario rimuoverlo per calcinazione in aria. Il prodotto viene sottoposto ad un trattamento termico ad alte temperature (540 °C) per un tempo complessivo di 6 ore, con un graduale riscaldamento, utile a preservare la struttura del campione, stabilizzando la struttura esagonale finale.

2 – Materiali mesoporosi

La formazione di una fase esagonale regolare è influenzata da molteplici fattori tra cui:

1. il rapporto agente templante/silice;
2. la concentrazione della soluzione di tensioattivo;
3. la lunghezza della catena alchilica dell'alchiltrimetilammina;
4. la temperatura a cui si effettua il trattamento idrotermale;
5. il tempo di trattamento idrotermale.

La sintesi degli M41S è largamente influenzata dal rapporto molare templante/silice utilizzato nella fase di sintesi. In particolare, Vartuli e collaboratori^[10] hanno riscontrato che variando tale rapporto è possibile ottenere prodotti con fasi mesoporose differenti:

- con un rapporto minore di 1.0 si ottiene MCM-41 (esagonale);
- con un rapporto compreso tra 1.0 e 1.5 si ottiene MCM-48 (cubico);
- con un rapporto compreso tra 1.5 e 2.0 si ottiene MCM-50 (lamellare).

E' stato inoltre dimostrato che gioca un ruolo fondamentale nella formazione di una struttura mesoporosa regolare anche la concentrazione della soluzione di templante che si utilizza in reazione. La condizione ideale per garantire la formazione di micelle stabili, che possono quindi organizzarsi nella tipica fase esagonale, è una concentrazione di tensioattivo al 25% p, in presenza di alti valori di pH e a temperatura ambiente^[10].

Un'altra fondamentale proprietà relativo all'agente templante, che influenza la formazione del prodotto, è la lunghezza della catena alchilica legata all'ammina quaternaria. E' stato dimostrato come variando la lunghezza della catena sia possibile modulare la larghezza dei pori del MCM-41^[5], ma al tempo stesso è stato provato che non è possibile utilizzare tensioattivi che presentino lunghezza di catena inferiori agli 8 atomi di carbonio (Figura 2.2). Solitamente la ridisposizione delle molecole del templante a formare micelle è un fenomeno spontaneo che serve a minimizzare le interazioni elettrostatiche che si generano tra le teste polari. Nel caso di catene alchiliche

troppo corte, è elevata la solubilità del tensioattivo e quindi non è più necessaria la formazione delle micelle per contrastare i fenomeni di interazione tra le molecole.

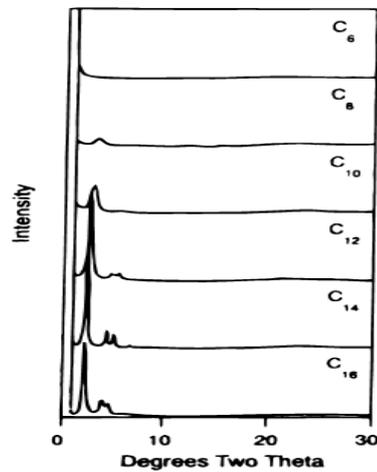


Figura 2. 2 Effetto della lunghezza della catena alchilica nella formazione del MCM-41. La fase è visibile per catene con più di 8 atomi di carbonio^[5].

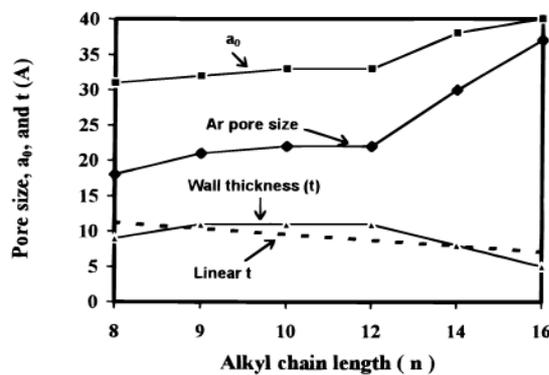


Figura 2. 3 Influenza della lunghezza della catena sulle caratteristiche del MCM-41^[4].

Come spiegato in precedenza, il contributo del trattamento idrotermale alla formazione del MCM-41 risulta fondamentale^[5]. In particolare è stato dimostrato che la temperatura ottimale per l'ottenimento di una fase esagonale stabile e regolare non deve superare i 150 °C, temperatura alla quale si osserva la formazione di altre fasi, per le sintesi contenenti tensioattivi a catena più corta, a causa dell'aumento della solubilità del templante (Figura 2.4).

2 – Materiali mesoporosi

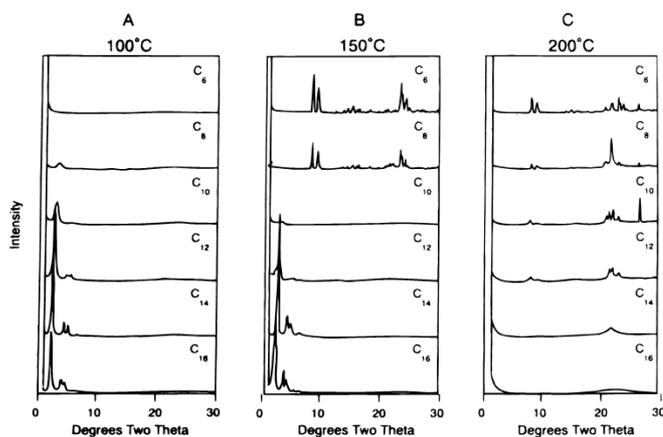


Figura 2. 4 Effetto della temperatura di trattamento idrotermale e della lunghezza della catena sulla formazione del MCM-41^[5].

Oltre all'effetto della temperatura, anche il tempo complessivo di trattamento idrotermale contribuisce a determinare la formazione di una struttura regolare. Studi in merito^[11,12] hanno dimostrato che la durata di questo trattamento incide non solo sulla formazione della fase esagonale, e di eventuali altre fasi, ma anche sulla struttura mesoporosa e in particolare sulla larghezza dei pori. Per tempi non superiori alle 144 ore si denota un aumento di cristallinità del prodotto e un aumento della porosità (Figura 2.5). Oltre i 10 giorni, si comincia a riscontrare una perdita di regolarità e la formazione di ulteriori fasi cristalline (Figura 2.6).

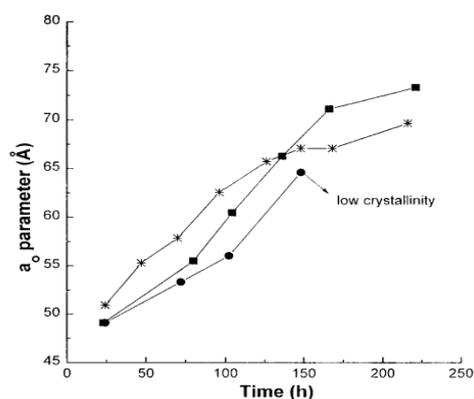


Figura 2. 5 Correlazione tra il parametro di cella a₀ (legato alla larghezza dei pori) e il tempo di trattamento idrotermale^[13].

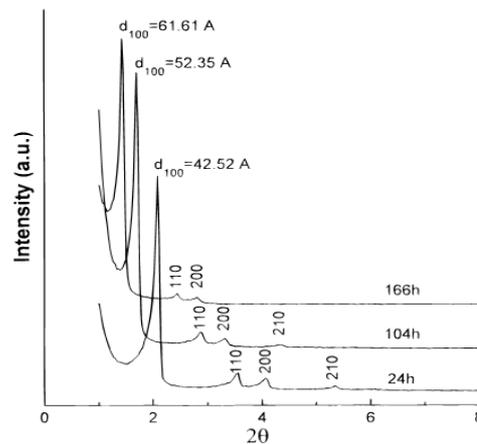


Figura 2. 6 Effetto della durata complessiva del trattamento idrotermale sulla formazione della struttura esagonale^[13].

2.3 MECCANISMO DI FORMAZIONE

Negli ultimi anni si è ricercata una spiegazione ragionevole del meccanismo di interazione tra i precursori e l'agente templante. Per ogni via sintetica, a partire dalla sintesi perfezionata da Beck^[4], è proposta una spiegazione differente del meccanismo di formazione.

2.3.1 Meccanismo Liquid Crystal Template

Il meccanismo Liquid Crystal Template (LCT)^[14,15] prevede la formazione di una fase a cristalli liquidi costituita dal templante.

L'interazione tra le specie in reazione può avvenire con due metodologie differenti (Figura 2.7):

1. la prima prevede la formazione di micelle cilindriche che si dispongono spontaneamente (in accordo alle condizioni di sintesi) nella tipica struttura esagonale che costituisce il prodotto MCM-41; dopodiché i precursori inorganici si depositano nello spazio tra i cilindri, polimerizzando.
2. i precursori inorganici interagiscono con le micelle isolate, favorendo in qualche modo il riordinamento dei cilindri nella fase desiderata.

2 – Materiali mesoporosi

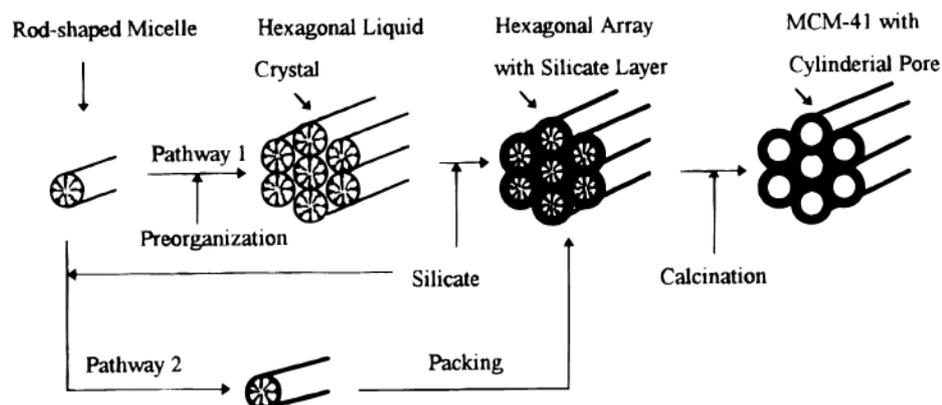


Figura 2. 7 Differenze tra le due tipologie di meccanismo di formazione del LCT^[4].

Dall'interazione tra il templante e la sorgente silicea, si forma lo scheletro inorganico impaccato esagonalmente. Per rimozione termica dell'agente templante si ottiene l'MCM-41.

Tra le due teorie proposte, quella che oggi sembra la più accreditata è quella dove la disposizione esagonale è favorita dall'interazione templante-silice. Il motivo deriva dal fatto che le concentrazioni di templante utilizzate per la sintesi risultano nettamente inferiori al valore di concentrazione micellare critica (CMC) che si deve raggiungere per l'ottenimento di strutture cilindriche stabili. In questo caso l'interazione con la sorgente di silice permette di stabilizzare le micelle e conseguentemente di favorirne la ridisposizione con arrangiamento esagonale. È necessario sottolineare inoltre l'esistenza, per questo tipo di sintesi, di due diversi valori di concentrazione critica micellare: la prima corrisponde al valore oltre al quale si ottengono delle micelle sferiche, la seconda è quella che serve ad ottenere quelle cilindriche (già dopo la prima CMC si possono ottenere micelle cilindriche instabili). Il raggiungimento della prima CMC risulta comunque già fondamentale per la formazione del prodotto MCM-41, in quanto la sorgente di silice favorisce la formazione della struttura esagonale solo in presenza di micelle già formate.

Tutte le vie di sintesi successivamente proposte, avvallano l'ipotesi di un effetto sinergico tra l'ammina quaternaria e la sorgente di silice, nella disposizione regolare dei precursori in struttura esagonale.

Tale teoria venne confermata da Davis e collaboratori^[8] attraverso studi *in situ* tramite ^{14}N NMR. Il meccanismo individuato con questa tecnica consiste in una deposizione della silice sulla superficie delle micelle isolate sotto forma di 2-3 strati. La formazione della fase esagonale MCM-41 deriva dalla condensazione dei silicati depositi su micelle adiacenti, la cui ridisposizione risulta favorita, essendo la configurazione a minor energia disponibile per la tipologia di micelle presenti.

2.3.2 Meccanismo ad accoppiamento di carica

Mediante l'utilizzo di tecniche di diffrazione a raggi X, Stucky^[16] e Mannier^[14] hanno identificato una fase intermedia, nel meccanismo di formazione del MCM-41, consistente in una configurazione a strati. Per spiegare questo fenomeno si è ipotizzato che l'interazione tra la sorgente di silice inorganica e il templante organico derivasse da un fenomeno elettrostatico di accoppiamento di carica. Tale meccanismo consiste nella formazione di legami multidentati tra la testa del templante (S) e gli oligomeri silicei (I), entrambi aventi carica elettrostatica, la cui redistribuzione, al momento della condensazione dei silicati, favorisce la formazione di un intermedio lamellare (Figura 2.8). Successivamente avviene la formazione della classica struttura esagonale, che risulta più stabile, per limitare gli effetti della riduzione della densità di carica che si riscontra durante la condensazione della silice.

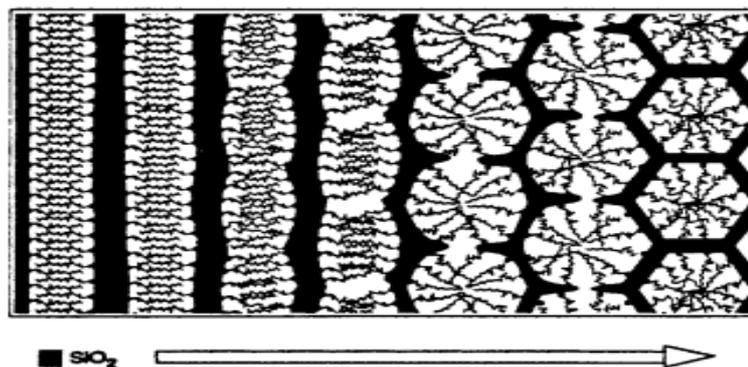


Figura 2. 8 Meccanismo di formazione che prevede l'intermedio lamellare^[17].

Questo tipo di meccanismo permette di ipotizzare diverse vie di sintesi (Figura 2.9), legate alla carica elettrostatica dei singoli componenti, che interagiscono per accoppiamento di carica:

2 – Materiali mesoporosi

- sintesi in cui il templante ha carica positiva, accoppiato ad un precursore siliceo anionico ($S^{-}I^{+}$);
- al contrario, precursori cationici e tensioattivi anionici ($S^{-}I^{+}$);
- accoppiamento di carica legato alla presenza di un controione (X o M), aggiunto in quantità stechiometrica, avendo sorgente di silice e templante la medesima carica ($S^{+}X^{-}$ o $S^{+}M^{-}$).

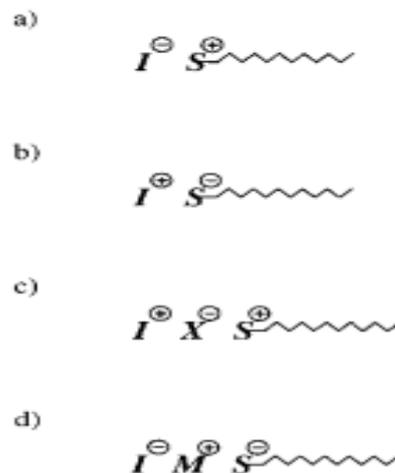


Figura 2.9 Le diverse tipologie di interazione del meccanismo ad accoppiamento di carica^[17].

2.3.3 Meccanismo ad interazione mediante legame a idrogeno

Oltre alle vie di sintesi proposte in precedenza esiste un'altra via che non prevede l'accoppiamento di carica. Tanev e Pinnavaia^[18,19] propongono una sintesi che utilizza un templante neutro (S^0). In questo caso tensioattivo e sorgente di silice interagiscono per formazione di legami ad idrogeno che permettono la rimozione dell'agente templante per semplice lavaggio in acqua, in quanto questo tipo di legame è molto più debole rispetto a quelli che si formano nel meccanismo per accoppiamento di carica.

Questa tipologia di sintesi presenta una serie di vantaggi considerevoli:

1. l'estrazione del templante per semplice lavaggio in acqua e di conseguenza la mancanza di trattamenti termici che possono modificare la struttura del prodotto;
2. una maggiore stabilità termica e idrotermale, legata ad un maggiore spessore delle pareti silicee, riscontrata in questo tipo di sintesi.

Il meccanismo con templante neutro è caratterizzato punti in comune con quello che utilizza templante e sorgente di silice in forma cationica e ne è esempio la sintesi di MCM-41 in condizioni fortemente acide. Il meccanismo proposto è del tipo $\Gamma^+X^-S^0$, con X che simboleggia l'anione proveniente dall'acido che si utilizza in reazione. Fino a poco tempo fa questa tipologia di sintesi era associata erroneamente al meccanismo $\Gamma^+X^-S^+$, ma la rimozione del templante con lavaggio in acqua, ha dimostrato che quest'ultimo non presenta una carica netta. La natura del controione, fondamentale nella riorganizzazione micellare poiché genera interazioni elettrostatiche che garantiscono la formazione del MCM-41, intercalandosi tra templante e silice, è fondamentale per la determinazione delle caratteristiche strutturali del prodotto finale (Figura 2.10).

In particolare è evidente l'influenza della grandezza dell'anione utilizzato sulla larghezza finale di pori: per esempio, l'utilizzo di acido nitrico, piuttosto che acido cloridrico, produrrà un poro più largo, essendo lo ione nitrato più grande del cloruro.

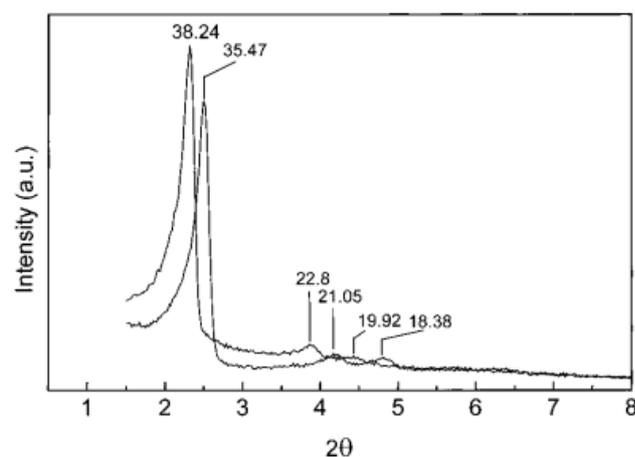


Figura 2. 10 Effetto sulla struttura del MCM-41 di diversi anioni nella sintesi in condizioni acide^[13].

2.4 SISTEMI MISTI CONTENENTI METALLI

Per migliorare le prestazioni catalitiche di questi materiali mesoporosi si è cercato di sfruttare la capacità di poter incorporare atomi metallici all'interno della struttura silicea, opportunamente scelti in base alla tipologia di reazione nella quale vengono utilizzati.

Già nei primi lavori scientifici pubblicati, partendo da quello di Beck del '92^[4], è stata messa in evidenza la possibilità di ottenere alluminosilicati mesoporosi, inserendo un precursore di alluminio nella sintesi del MCM-41. La facilità nell'ottenere la sostituzione alluminio-silicio all'interno della struttura è legata al fatto che entrambi gli elementi presentano una geometria di coordinazione tetraedrica, dando origine ad un fenomeno di sostituzione isomorfa. Il grado di sostituzione tra i due atomi è legato alla natura del precursore di alluminio e alle condizioni con cui è condotta la sintesi. Nonostante siano bene note le caratteristiche degli alluminosilicati microporosi (zeoliti), è difficile prevedere le alterazioni che l'inserimento del alluminio può provocare alla stabilità e alla morfologia dei canali mesoporosi costituenti la fase esagonale MCM-41^[20,21].

La massima quantità di alluminio che è possibile sostituire senza avere problemi di coordinazione è del 9% molare. Partendo da un precursore alluminosiliceo a coordinazione tetraedrica, Fu e collaboratori^[22] hanno registrato un valore superiore al 50% molare, ma riscontrando un fenomeno di dealuminazione evidente per lunghi tempi di utilizzo.

La procedura che porta alla sostituzione di un atomo di silicio è uno scambio, favorito se l'elemento sostitutivo ha la stessa coordinazione. Lo scambio può essere effettuato in fase di sintesi, oppure, in particolari condizioni, dopo che è già stato formato il prodotto MCM-41.

Le proprietà uniche di questi materiali, accoppiate alla possibilità di inserire atomi metallici all'interno della struttura che posseggano caratteristiche specifiche utili in catalisi, ne permette l'utilizzo in molti processi. L'attività catalitica può essere limitata dalla capacità di carico del supporto, oltre la quale si perde in stabilità del prodotto. È stato più volte documentato^[20,22], a parte i casi di metalli che presentano caratteristiche di coordinazione simili al silicio, un carico non superiore al 2% molare. Questa scarsa incorporazione di atomi metallici è legata anche alle condizioni operative di sintesi: nella maggior parte dei casi la formazione dei supporti mesoporosi è favorita ad alti valori di pH, condizione alla quale è molto limitata la capacità di scambio metallo/silicio.

Con condizioni di sintesi leggermente più blande, i metalli che hanno mostrato un elevato grado di scambio nei confronti del MCM-41 sono lo zirconio (17% mol) e il niobio (10% mol)^[23].

2.5 APPLICAZIONI

Le particolari caratteristiche dei materiali mesoporosi della famiglia M41S, quali l'elevata area superficiale e la regolarità dei canali porosi, hanno permesso lo sviluppo di processi catalitici in cui risulta essenziale avere un supporto con queste peculiarità (maggiore attività catalitica, rispetto ai silicati industriali, nonché produzione di macromolecole che non vengono imprigionate nei canali porosi).

Nella maggior parte delle reazioni dove è possibile usare questi materiali, si rende necessario lo scambio del silicio con metalli di transizione che risultano avere una maggiore attività catalitica. Questi sistemi eteroatomici vengono principalmente utilizzati per reazioni di ossidazione e in catalisi acida.

Per quanto riguarda le reazioni di ossidazione sono state osservate elevate attività catalitiche per MCM-41 contenente titanio, vanadio e/o cromo. Un esempio di reazione industriale in cui l'utilizzo di sistemi a struttura mesoporosa regolare ha portato a notevoli miglioramenti nell'attività catalitica è l'idrossilazione del 2,6-DTBP (di-terbutil perossido) in presenza di H_2O_2 o THP (ter-butyl idroperossido)^[20]: rispetto alle vecchie metodologie che prevedevano l'utilizzo di solo ossido di titanio, è stato riscontrato, per sistemi mesoporosi contenente titanio, un considerevole aumento di conversione, fino a valori intorno al 83% (contro il 15% dei primi sistemi catalitici utilizzati).

Attualmente il maggiore utilizzo di MCM-41 è legato alla petrolchimica, nella quale alluminosilicati mesoporosi vengono sfruttati per le reazioni di catalisi acida come cracking e idrocracking. Nel processo di cracking del gasolio, per esempio, è stato dimostrato che la mesoporosità del materiale gioca un ruolo fondamentale. Sistemi contenenti Pt/Al-MCM-41, hanno mostrato un'elevata attività per la reazione di cracking del 1,3,5-triisopropilbenzene (TIPB)^[24,25], con conversioni che raggiungono valori prossimi al 100%.

Negli ultimi anni, sono stati investigati particolari sistemi, che prevedono l'aggiunta di materiale zeolitico al MCM-41. In questo tipo di supporto, la parte mesoporosa garantisce un'elevata area superficiale per la deposizione dei metalli utili alla reazione di idrogenazione (nicel/tungsteno o platino), mentre la parte microporosa

2 – Materiali mesoporosi

contiene i siti acidi per la reazione di cracking. Questo tipo di catalizzatore mostra elevate attività per entrambe le reazioni e può essere utilizzato per l'idrocracking di benzine.

Sistemi su base MCM-41 sostituita con sodio e/o cesio sono utilizzati in reazioni di catalisi basica^[26]. In particolare si sono osservate ottime attività catalitiche per la reazione di condensazione di Knoevenagel della benzaldeide in presenza di cianoacetati: la conversione ottenibile raggiunge valori superiori al 75% con selettività al prodotto desiderato prossimi al 100%.

Di recente, MCM-41 scambiate con metalli di transizione sono state studiate nel campo ambientale, in particolare nella reazione di riduzione catalitica selettiva (SCR) per l'abbattimento di NO_x, in sostituzione di sistemi catalitici supportati su silice^[27]. I sistemi mesoporosi contenenti titanio e/o vanadio hanno mostrato conversioni sensibilmente più elevate rispetto ai precedenti catalizzatori, anche ad alte temperature (400-450 °C).

Uno degli studi più particolari riguarda l'utilizzo dei setacci molecolari mesoporosi in qualità di "fabbriche molecolari", ove l'estesa rete di canali funge da guida per la "costruzione" di materiali polimerici fibrosi. L'esempio più significativo, riguarda la formazione di fibre di carbonio^[28]: l'MCM-41 viene trattata con vapori di acrilonitrile, favorendone l'adsorbimento superficiale, e si innesca una reazione di polimerizzazione radicalica attraverso l'aggiunta di K₂S₂O₄ e NaHSO₃ a 40 °C. Alla fine si procede con un trattamento termico, in flusso d'azoto, tra i 350 e i 1000 °C per 24 ore, ottenendo un prodotto termicamente stabile.

PARTE SPERIMENTALE

3.1 INTRODUZIONE

Nella attività iniziale di tesi, si sono esplorate delle vie di sintesi dell'MCM-41 e dei metodi di incorporazione dei metalli (palladio e rame), costituenti la fase attiva dei catalizzatori per la reazione di idrodeclorurazione del 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE).

Tutte le preparazioni sono state caratterizzate tramite:

- Diffrazione a raggi X
- Spettroscopia FT-IR
- Termogravimetri
- Area Superficiale e Porosimetria
- Fluorescenza a raggi X
- Analisi di riduzione in programmata di temperatura

3.2 MATERIALI UTILIZZATI

I reagenti utilizzati per la sintesi dei campioni sono riportati in Tabella 3.1.

Reagente	Formula	CAS Number	Utilizzo
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	78-10-4	Sorgente di silice
Sodio silicato in soluzione	$(NaOH)_x(Na_2SiO_3)_y * zH_2O$	6834-92-0	Sorgente di silice
Esadeciltrimetilammonio bromuro	$C_{19}H_{42}BrN$	57-09-0	Tensioattivo
Deciltrimetilammonio bromuro	$C_{13}H_{30}BrN$	2082-84-0	Tensioattivo
Rame(II) cloruro diidrato	$CuCl_2 * 2H_2O$	10125-13-0	Precursore dei metalli
Palladio(II) cloruro 99%	$PdCl_2$	7647-10-1	Precursore dei metalli

Tabella 3. 1 Reagenti utilizzati nelle sintesi.

3.3 SINTESI DEI SISTEMI MESOPOROSI MCM-41

Per la sintesi del MCM-41 sono state seguite diverse vie, che si distinguono principalmente per la diversa tipologia di sorgente di silice e per il rapporto tensioattivo/silice.

In particolare le preparazioni hanno utilizzato, come sorgenti di silice: il sodio silicato e il TEOS. L'agente templante svolge un determinante ruolo nella formazione della struttura mesoporosa ordinata e le sintesi sono state tutte condotte con il medesimo agente templante, il cetiltrimetilammonio bromuro, abbreviato in CTABr.

3.3.1 Sintesi da precursori silicati

La sintesi della fase mesoporosa da silicato sodico, fu proposta per la prima volta da Beck e collaboratori nel 1992^[1].

Rispetto alla sintesi originale, sono state apportate modifiche nel corso degli anni^[1,2]. La sintesi riprodotta nei nostri laboratori, con controllo costante del pH, prevede, dopo una fase iniziale di stabilizzazione delle soluzioni di tensioattivo prima, e di silicato in seguito, una lenta procedura di acidificazione utilizzando H₂SO₄ 1,1 M. La velocità di acidificazione, di appena 2 gocce al minuto, evita una localizzata diminuzione del pH che potrebbe favorire una condensazione del silicato troppo rapida.

Il valore finale di pH, pari a circa 10,5, è ottimale per la polimerizzazione graduale del silicato intorno alle micelle di tensioattivo (Figura 3.1).

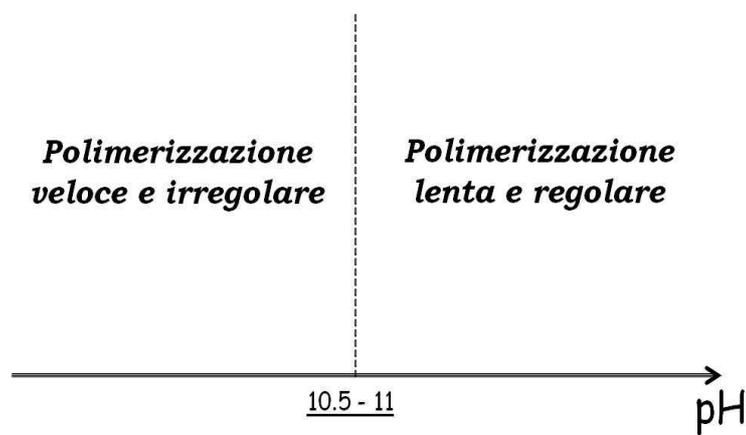


Figura 3. 1 Differente velocità di polimerizzazione della silice a pH basico.

Riveste inoltre una significativa importanza il volume totale della miscela di reazione, poiché a maggior volume corrisponde minor variazione localizzata del pH.

Tutte le prove di sintesi sono state eseguite mantenendo costanti i rapporti molari dei reagenti, variando unicamente il volume totale di reazione.

La Tabella 3.2 indica i vari rapporti molari, su base SiO₂. Le quantità utilizzate sono state calcolate a partire da questi rapporti: per il sodio silicato si è considerato un contenuto di silice del 27%; l'acqua è stata utilizzata sia per le soluzioni di tensioattivo e acido (a partire da acido solforico al 96%), sia per il recupero dei reagenti.

Reagente	Frazione molare
SiO ₂	1.0
CTABr	0.55
H ₂ SO ₄	0.14
H ₂ O	73

Tabella 3. 2 Rapporti molari dei componenti usati in sintesi, calcolati su base silice.

Si è seguita una procedura in tre fasi che prevede la solubilizzazione del tensioattivo, l'aggiunta della sorgente di silice e quella del regolatore di pH. Sono stati solubilizzati 57,24 g di cetiltrimetilammonio bromuro in 330 ml di H₂O, sotto agitazione; sono stati aggiunti alla soluzione 31,78 g di sodio silicato, lasciando agitare per circa 30 minuti. Infine è stato regolato il pH fino al valore di 10,5 aggiungendo goccia a goccia una soluzione 1.1 M di acido solforico, preparato con 3,99 g di H₂SO₄ conc. (96% v/v) in 36 ml di H₂O. Una volta che il pH ha raggiunto stabilmente il valore adeguato a favorire la condensazione, si è potuto procedere con un trattamento idrotermale.

3.3.2 Sintesi omogenea da TEOS

La sintesi omogenea, proposta da Grun e collaboratori^[3], utilizza, come sorgente di silice, il tetraetilortosilicato (TEOS) ed è condotta in miscela acqua/etanolo. Il TEOS viene aggiunto in sintesi come ultimo componente, dopo l'introduzione della calcolata quantità di NH₄OH (regolatore di pH).

Per poter condurre la sintesi in soluzione omogenea, i quantitativi di solventi, acqua e etanolo sono considerevoli. Inoltre il rapporto tensioattivo/silice è sensibilmente inferiore a quanto utilizzato nella sintesi proposta da Beck e collaboratori^[1].

La Tabella 3.3 indica i rapporti molari tra i reagenti, su base TEOS.

Reagente	Frazione molare
TEOS	1.00
CTABr	0.300
NH ₃	11.0
EtOH	58.0
H ₂ O	144

Tabella 3. 3 Rapporti molari dei componenti usati in sintesi, calcolati su base TEOS.

La sintesi prevede la solubilizzazione di 31,49 g di tensioattivo in 210 ml di acqua, ai quali sono stati aggiunti 300 ml di etanolo, in condizioni di forte agitazione. Una volta completamente solubilizzato, sono stati aggiunti 77,48 g di NH₄OH in soluzione al 25% p per regolare il pH. Una volta stabilizzatosi, sono stati addizionati alla soluzione 21,66 g di TEOS, lasciando in agitazione per 30 minuti prima di sottoporre la soluzione al trattamento idrotermale. In questo caso il regolatore di pH è stato aggiunto prima della sorgente silicea in quanto la condensazione del TEOS non presenta gli stessi problemi di polimerizzazione irregolare a pH intermedi come nel caso del silicato.

3.3.3 Sintesi da precursore TEOS

Un'ulteriore sintesi proposta da Cassiers e collaboratori^[4], prevede l'utilizzo, come precursore, del TEOS in ambiente acquoso. Il TEOS, aggiunto come ultimo componente della miscela di sintesi, segue l'introduzione di una calcolata quantità di trimetilammonio idrossido (TMAOH). La Tabella 3.4 indica i rapporti molari tra i reagenti, su base TEOS.

Il rapporto tensioattivo/silice è ancora minore rispetto a quello utilizzato nella sintesi proposta da Grun e collaboratori^[3]. Inoltre sono assenti possibili ioni in soluzione, come Na⁺ per il silicato e NH₄⁺ nella sintesi omogenea da TEOS, che potrebbero inserirsi nella struttura silicea, modificandone le proprietà.

Reagente	Frazione molare
TEOS	1.0
CTABr	0.25
TMAOH	0.20
H₂O	35

Tabella 3. 4 Rapporti molari dei componenti usati in sintesi, calcolati su base TEOS.

La procedura di laboratorio è simile a quella adottata per la sintesi in ambiente omogeneo da TEOS. Sono stati solubilizzati 58,14 g di tensioattivo in 460 ml di acqua in condizioni di forte agitazione. A completa solubilizzazione, sono stati aggiunti 35,27 ml di TMAOH per raggiungere valori di pH ottimali; una volta stabilizzato, sono stati addizionati alla soluzione 133,76 g di TEOS e lasciato in agitazione per 30 minuti.

3.3.4 Trattamenti

Le fasi successive alla sintesi consistono in una serie di trattamenti, utili alla formazione del prodotto finale. Essi si distinguono in:

❖ Trattamento Idrotermale (TI)

Il trattamento idrotermale è di fatto un trattamento termico condotto in una autoclave non agitata, posta in stufa a 100°C per circa 144 ore, all'interno della quale si genera una pressione, detta autogena, caratteristica del sistema sottoposto al trattamento. Esiste anche un metodologia di trattamento che sfrutta la tecnologia a microonde in sostituzione del metodo classico in quanto permette di effettuare il trattamento in tempi minori.

❖ Filtrazione e Lavaggio

In fase di lavaggio si usa sempre lo stesso solvente usato in reazione in quantità almeno 3 volte superiori al volume totale di reazione.

❖ Calcinazione

Tutti i campioni sono stati calcinati in aria (sia in calcinazione statica che in flusso) a 540 °C per 6 ore (con una rampa iniziale di 1 °C/min).

3.3.5 Trattamento idrotermale a microonde

Per ridurre i lunghi tempi impiegati per il trattamento idrotermale in autoclave, è stato anche eseguito mediante microonde. Lo strumento utilizzato è un Milestone START Synth, dotato di rotore, che può contenere un massimo di 24 reattori in teflon da 60 ml, equipaggiato di controllore di pressione e temperatura.

Per poter valutare il tempo effettivo del trattamento, è stato eseguito uno screening con prelievi a diversi tempi di trattamento, con successiva analisi XRD, per verificare la formazione della fase esagonale tipica del MCM-41. I prelievi sono stati eseguiti dopo 1, 3, 5 e 7 ore di trattamento.

La temperatura a cui si effettua il trattamento è di 125 °C, valore raggiunto con una rampa di riscaldamento di 10 °/min, e mantenuto costante. Durante il trattamento è stata monitorata la pressione, che non ha mai superato i 2 bar.

3.4 DEPOSIZIONE DELLA FASE ATTIVA

Sono stati sviluppati sistemi contenenti metalli, utilizzati nella reazione di dechlorurazione, in particolare metodi di deposizione di una fase attiva costituita da palladio e rame.

I modi utilizzati per depositare la fase attiva sul supporto sono stati i seguenti: incipient wetness impregnation, wet impregnation e per incorporazione nella struttura in fase di sintesi.

3.4.1 Incipient Wetness Impregnation (IWI)

La tecnica di impregnazione incipiente consiste nella deposizione goccia a goccia dei precursori, in soluzione, direttamente nel supporto. Si sciolgono i precursori (PdCl_2 e CuCl_2) in un limitato quantitativo d'acqua (si favorisce la solubilizzazione del palladio cloruro con HCl conc.). Il volume usato per l'impregnazione è stato calcolato misurando il volume dei pori disponibili mediante impregnazione di una piccola quantità di supporto con acqua distillata e ottenendo un valore di circa 3 mL/g. Dopodiché si è proceduto con l'impregnazione sino al raggiungimento del punto di saturazione dei pori: nel caso il volume necessario a solubilizzare i precursori risulti maggiore di quello adsorbito, si

procede per impregnazioni successive, asciugando il supporto impregnato in stufa a 120 °C. Con questa tecnica sono stati preparati i campioni riportati in Tabella 3.5

Nome	Sorgente di silice del supporto (MCM-41)	Pd (% p)	Cu (% p)
PdCu-S1-IWI	Sodio silicato	1.0	0.6
PdCu-S2-IWI	TEOS	1.0	0.6

Tabella 3. 5 Catalizzatori preparati per Incipient Wetness Impregnation.

3.4.2 WET Impregnation

Nel caso di impregnazione WET, si opera con volumi maggiori rispetto a quelli utilizzati per raggiungere il punto di saturazione dei pori (circa 10 ml/g, rispetto ai 3 ml/g dell'incipient wetness impregnation), e questo permette anche di non avere problemi di solubilizzazione dei precursori. Il supporto da impregnare viene immerso nella soluzione contenente i metalli, il cui volume è calcolato in base alla quantità di MCM-41 caricata, e la rimozione del solvente avviene per evaporazione sotto rotazione.

Utilizzando questo metodo si vuole favorire una deposizione dei metalli omogenea all'interno dei canali, eliminando problemi di assorbimento preferenziale, che possono essere riscontrati con la incipient wetness impregnation, per la diversa solubilità dei precursori metallici. Con questa tecnica sono stati preparati i campioni riportati in a Tabella 3.6.

Nome	Sorgente di silice del supporto (MCM-41)	Pd (% p)	Cu (% p)
PdCu-S2-WET	TEOS	1.0	0.6

Tabella 3. 6 Catalizzatori preparati per WET Impregnation.

3.4.3 Incorporazione nella struttura durante la sintesi

La fase attiva può essere incorporata nella struttura mediante l'aggiunta dei precursori nella sospensione di sintesi. Sulla base della letteratura la soluzione di precursori è stata aggiunta nella prima fase di solubilizzazione del tensioattivo. A causa della presenza di HCl, utile alla dissoluzione del palladio cloruro, prima di unire la sorgente di silice, si aggiunge una quantità opportuna di NaOH 1M tale da riportare il valore di pH al valore osservato nelle sintesi prive di precursore (circa 5.30). Per evitare che, all'aggiunta del silicato di sodio, i valori di pH siano troppo bassi con conseguente gelificazione rapida e disordinata della miscela di sintesi.

Una volta regolato il valore del pH, si procede come nel caso di MCM-41 esente da metalli, con il trattamento idrotermale, filtrazione e calcinazione. Con questa tecnica sono stati preparati i campioni riportati in Tabella 3.7.

Nome	Sorgente di silice del supporto (MCM-41)	Pd (% p)	Cu (% p)
PdCu-S1-BULK	Sodio silicato	1.0	0.6
2PdCu-S1-BULK	Sodio silicato	2.0	1.2
PdCu-S3-BULK	TEOS	1.0	0.6
2PdCu-S3-BULK	TEOS	2.0	1.2

Tabella 3. 7 Catalizzatori preparati per aggiunta dei precursori in bulk.

3.5 CARATTERIZZAZIONE SUPPORTI (MCM-41)

Le caratterizzazioni effettuate sui supporti preparati, privi di fase attiva, sono state: analisi FT-IR, analisi termo-gravimetrica (TGA), analisi XRD e porosimetria.

3.5.1 Spettroscopia infrarossa

L'analisi FT-IR è stata utilizzata per monitorare l'evoluzione del tensioattivo in calcinazione. La spettroscopia IR è una tecnica di analisi che si basa sull'interazione tra

3 – Parte sperimentale

una radiazione elettromagnetica e la materia: quando una molecola viene investita da una radiazione IR a bassa energia, questa è convertita in energia vibrazionale (variazione del legame tra gli atomi). In particolare esistono due modalità di vibrazione (Figura 3.2):

- Stretching (stiramento lungo l'asse di legame, variazione distanza interatomica)
- Bending (variazione dell'angolo di legame, tra due o gruppi di atomi)

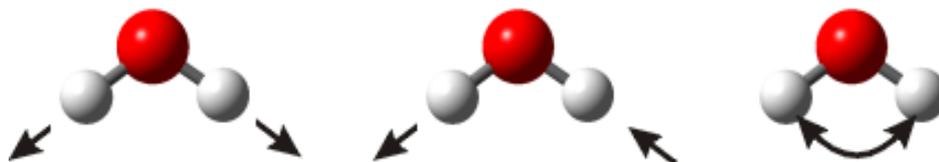


Figura 3. 2 Esempi di vibrazioni molecolari per l'H₂O: da sinistra si ha stretching simmetrico, asimmetrico e bending. Quest'ultimo si suddivide in 4 tipologie di movimento dipendenti dal fatto che il ripiegamento avvenga o meno al di fuori del piano.

Non tutte le vibrazioni sono identificate tramite bande IR e sono rilevate solamente quelle che comportano una variazione del momento di dipolo della molecola. Questo è dovuto al fatto che questa variazione genera un campo elettromagnetico che favorisce l'accoppiamento della vibrazione con l'onda elettromagnetica.

In uno spettro IR viene posta in relazione la radiazione (come lunghezza o numero d'onda) con l'intensità di assorbimento (visualizzata anche come trasmittanza) e sono identificabili delle bande relative a specifici gruppi funzionali, che nell'insieme aiutano a definire la struttura della molecola.

Le analisi sono state effettuate con un FTIR Perkin Elmer ONE, su pastiglie di KBr, con una risoluzione di 1 cm⁻¹, in un campo di numero d'onda compreso tra i 450 e i 4000 cm⁻¹.

Preparazione dei campioni

Al fine di evitare assorbimenti troppo elevati della radiazione incidente è stata ottimizzata la procedura di preparazione del campione. Sono stati macinati circa 5 mg di prodotto con 1 g di KBr (rapporto 1:200) e successivamente sono state preparate le pastiglie, cercando di limitarne lo spessore, imponendo una pressione di 10 tonnellate/cm².

3.5.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica viene utilizzata per valutare la perdita di peso di un campione sottoposto ad un aumento progressivo di temperatura. La perdita di peso può essere imputata ad evoluzione di sostanze assorbite o alla frammentazione della molecola stessa, favorite dall'aumento di temperatura.

La variazione di peso viene misurata da una microbilancia posta in un forno: la bilancia si sposta di conseguenza, dopodiché il sistema viene riportato allo stato originale mediante la generazione di un campo elettrico. La variazione di intensità del campo è proporzionale a quella di peso.

Le analisi sono state effettuate tramite TA Instrument Q500, con rampe di temperatura di 5 °C/min, da 30 fino a 540 °C, ed isoterma finale di 10 min.

Preparazione dei campioni

Le analisi sono state eseguite sul prodotto non calcinato (per poter monitorare l'evoluzione del tensioattivo) in polvere, con quantità non superiori a 20 mg.

3.5.3 Analisi XRD

La diffrattometria a raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva, utilizzata per lo studio di proprietà di massa di un solido:

- grado di cristallinità
- tipologia di fasi presenti nel campione
- dimensionamento della cella elementare costituente il cristallo

L'analisi sfrutta l'interazione di una radiazione a raggi X coi i piani cristallini del campione. Il raggio incidente verrà diffratto solo in particolari direzioni, secondo la legge di Bragg:

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

3 – Parte sperimentale

dove:

n = ordine di diffrazione (solitamente 1)

λ = lunghezza d'onda del raggio incidente

d = distanza tra i piani cristallini

θ = angolo di incidenza

Le analisi sono state eseguite su polveri cristalline, con un diffrattometro Bragg/Brentano Philips PW 1710, utilizzando un anodo al rame come sorgente ($K_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$), con un intervallo da $1,6$ a $15^{\circ} 2\theta$ e acquisizioni di 10 s ogni $0.1^{\circ} 2\theta$ (Figura 3.3).

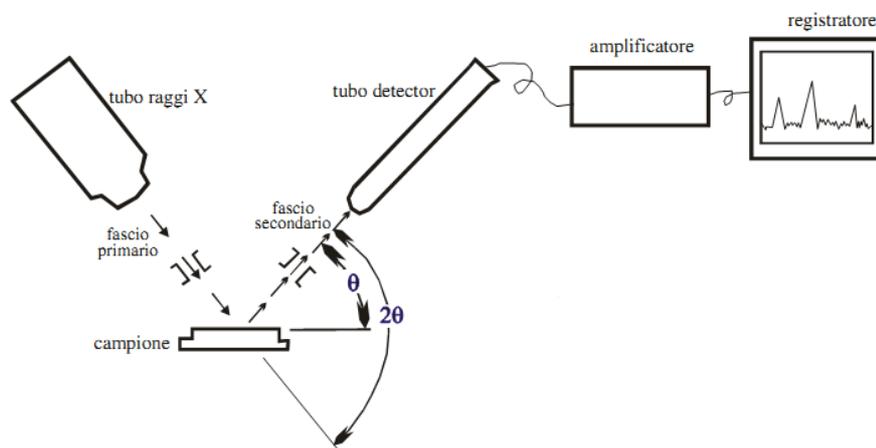


Figura 3. 3 Schema di un diffrattometro a raggi X.

Preparazione dei campioni

Le analisi XRD vengono effettuate direttamente sul campione in polvere, posto su un vetrino porta-campione in quarzo monocristallino, trasparente al fascio di raggi X (Figura 3.3)

3.6.4 Area superficiale e porosimetria

Per la determinazione dell'area superficiale e della grandezza dei pori di questi sistemi, è stata usata la tecnica di adsorbimento di N_2 a 77 K. La rielaborazione delle curve isoterme di adsorbimento e desorbimento (Figura 3.4) ottenute, permette, attraverso l'applicazione di specifici modelli matematici, di ottenere informazioni sulla morfologia e sulle proprietà strutturali del campione solido^[5].

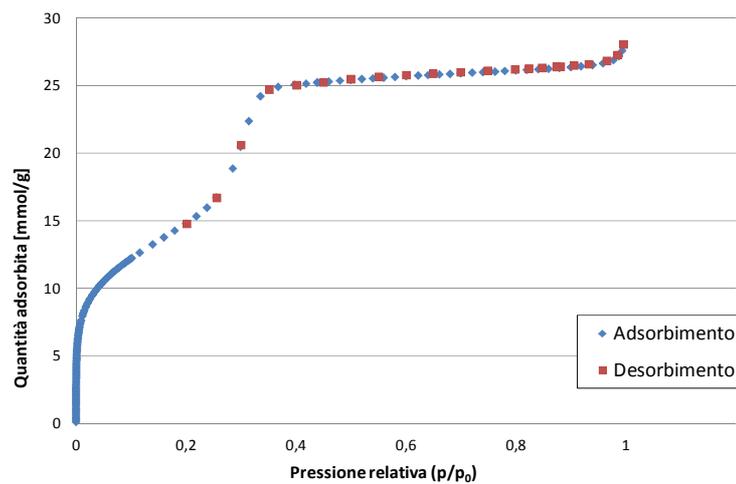


Figura 3. 4 Isoterma di adsorbimento/desorbimento a 77 K di un campione di MCM-41. Nel caso del MCM-41, e quindi di un prodotto altamente regolare, le due curve risultano sovrapposte.

Distribuzione della porosità

La determinazione della grandezza dei pori è stata effettuata applicando il modello DFT (Density Functional Theory), il quale si basa sul calcolo del profilo di densità del fluido di analisi, relativo ad una singola dimensione del poro, sulla base delle interazioni molecolari fluido-fluido e fluido-solido. Dai profili di densità è possibile calcolare le isoterme per ogni specifica dimensione del poro, le quali, per combinazione lineare, permettono di ottenere l'isoterma reale del campione e di conseguenza la distribuzione dei pori (Figura 3.5).

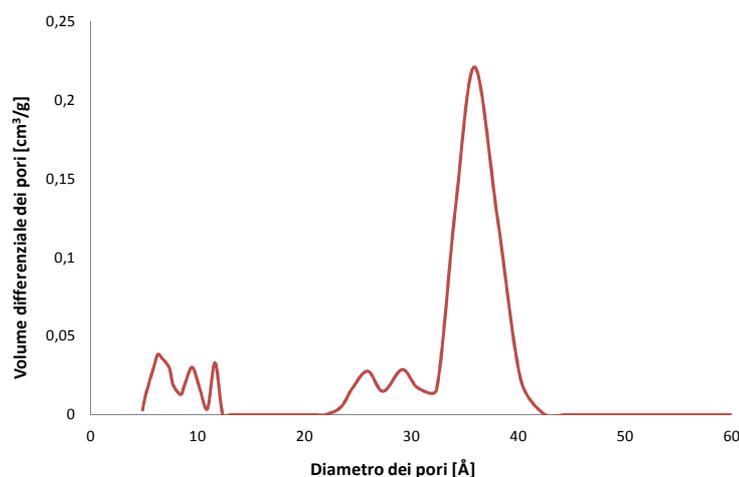


Figura 3. 5 Rielaborazione dell'isoterma mediante l'utilizzo del modello matematico DFT per la valutazione della distribuzione della porosità. È possibile valutare la frazione di volume dei pori attribuibile ad ogni tipologia di porosità.

3 – Parte sperimentale

Area superficiale

Per valutare l'area superficiale totale, è stato utilizzato il modello BET (Brunauer, Emmett e Teller), che sfrutta un'equazione del tipo:

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

V = volume totale adsorbito,

V_m = volume di saturazione con un monostrato di molecole,

p = pressione del gas adsorbito

p₀ = pressione di saturazione del gas.

C = costante di BET, legata al calore di assorbimento

Questa equazione mantiene la linearità per valori $0,05 < P/P_0 < 0,35$ di pressione relativa. Dal coefficiente angolare e l'intercetta della retta, si ottiene il volume del monostrato gassoso che può essere ricondotto facilmente al numero di molecole di azoto che lo compongono. Per cui, nota l'area della sezione della molecola di gas utilizzato, nella fattispecie $0,162 \text{ nm}^2$ per N₂, si può ricavare l'area superficiale specifica del campione analizzato.

$$S_{BET} = \frac{\frac{V_m}{V_0} * N_A * A_{N_2}}{g}$$

S_{BET} = area superficiale del campione,

V₀ = volume molare del gas

N_A = numero di Avogadro

A_{N₂} = sezione della molecola N₂

g = massa del campione analizzato

Le analisi sono state eseguite con lo strumento Micromeritics ASAP 2020, previo trattamento di degasaggio per eliminare gli eventuali composti e gas adsorbiti sulla superficie.

Preparazione dei campioni

Per le analisi di porosimetria, si pone un quantitativo di campione (non superiore a 0,1 g) nell'apposito portacampione dello strumento, pesandolo dopo la fase di degasaggio del campione al fine di conoscere esattamente il quantitativo di campione che sarà sottoposto alle analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto.

3.6 CARATTERIZZAZIONE CATALIZZATORI

Al pari dei supporti, anche i sistemi contenenti la fase attiva sono stati caratterizzati. Le caratterizzazioni effettuate sui catalizzatori supportati sono state analisi XRF, analisi XRD e analisi TPR.

3.6.1 Analisi XRF

L'analisi XRF è un'analisi elementare quali-quantitativa, non distruttiva, utile per determinare la composizione chimica di un campione.

La tecnica si basa sulla generazione di raggi X da parte di un atomo concepito nel modello atomico convenzionale. L'emissione a raggi X deriva dalla rimozione di un elettrone da un guscio interno per mezzo di una radiazione molto energetica e nel conseguente decadimento di un altro elettrone da un guscio esterno nella lacuna formatasi, che provoca l'emissione della radiazione^[6]. L'intensità della radiazione X emessa sarà legata alla differenza di energia tra i livelli di transizione e quindi tipica per ogni elemento.

Lo spettro ottenibile da quest'analisi costituisce una impronta digitale per ogni elemento in quanto ogni atomo ha la possibilità di emettere più radiazioni e quindi di presentare uno spettro particolarmente articolato: quando vengono generate le lacune, queste possono essere colmate da elettroni provenienti da gusci diversi, identificando una precisa radiazione. In particolare si possono classificare le righe dello spettro di emissione in base al guscio da cui viene espulso l'elettrone (K, L e M a partire da quello

3 – Parte sperimentale

più interno) e dall'intensità del salto effettuato dall'elettrone che occupa la lacuna (α , β e γ se il salto avviene rispettivamente dal primo, secondo o terzo livello successivo a quello di espulsione).

I livelli successivi a K, presentano sottolivelli, per cui la radiazione emessa sarà condizionata anche dal sottolivello in cui si trova l'elettrone in caduta, dando uno spettro a tutti gli effetti specifico per l'atomo analizzato (Figura 3.6).

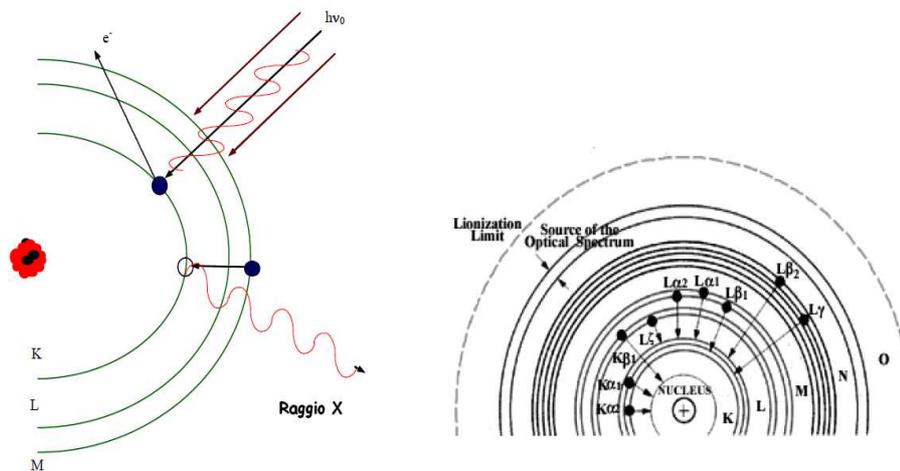


Figura 3. 6 Meccanismo di generazione dei Raggi X e modalità di classificazione della radiazione ottenuta. In particolare si può notare come, in base al sottoguscio da cui ricade l'elettrone, si ottengono la stessa tipologia di radiazione, ma con intensità diverse (in questo caso si aggiunge un numero dopo la lettera greca).

L'analisi XRF è stata utilizzata per valutare la quantità di metalli realmente impregnati sul supporto e per confermarne il rapporto. Questa analisi può essere considerata quantitativa solo se non vi sono effetti di matrice del campione. In pratica bisogna impedire che i raggi X emessi da un atomo vengano assorbiti da un altro, riducendo la quantità di raggi rilevati per quel particolare elemento, il che comporta una concentrazione misurata minore di quella effettiva. Questo effetto può essere mitigato limitando lo spessore del campione analizzato ed effettuando calibrazioni con campioni il più possibile analoghi al sistema incognito.

Le analisi sono state eseguite con lo strumento XRF Panalytical AXIOS Advanced.

Preparazione del campione

I campioni sono stati preparati sul prodotto solido miscelandolo con cera, in rapporto 1:1 in zpeso, e formando delle pastiglie, del peso di circa 300 mg, che sono state poi analizzate.

3.6.2 Analisi XRD

Le analisi XRD sono state effettuate sui catalizzatori allo scopo di definire le caratteristiche di cristallinità dei metalli supportati e per verificare la formazione della fase attiva bimetallica.

E' possibile, inoltre, valutare la grandezza dei cristalliti (D) conoscendo la geometria del riflesso corrispondente alle fasi metalliche (che ricadono ad alti angoli 2θ), attraverso l'equazione di Debye-Scherrer.

$$D = K \lambda / \beta \cos(\theta)$$

dove:

K = costante (circa =1), tiene conto delle difettività dei cristalliti ed è generalmente considerata unitaria poiché il valore esatto viene calcolato da diffrattogrammi ottenuti sul campione cristallino.

$\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)}$, ove B indica la larghezza a metà altezza del riflesso mentre b è la misura della distorsione strumentale (ovvero la larghezza a metà altezza per cristalliti di dimensioni superiori ai 1000 Å)

Le analisi sono state eseguite su polveri cristalline, con un diffrattometro Bragg/Brentano Philips PW 1710, utilizzando un anodo al Rame come sorgente ($K_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$), con un intervallo da 25 a 50° 2θ e acquisizioni di 5 s ogni 0.1° 2θ .

3.6.3 Analisi TPR

L'analisi di riduzione in programmata di temperatura permette di osservare il comportamento di un campione soggetto ad una corrente gassosa riducente (H_2), in rampa crescente di temperatura^[7].

I profili di riduzione dei catalizzatori sono stati ottenuti utilizzando uno strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest (Figura 3.7), equipaggiato

3 – Parte sperimentale

con un rivelatore HWD (hot wire detector). L'analisi richiede un pretrattamento in flusso di He di 20 ml/min da temperatura ambiente fino a 120 °C con un incremento di 20 °C/min, mantenendo poi il campione in isoterma per 30 min, a cui segue una fase di raffreddamento fino a 60 °C.

Le prove sono condotte in un flusso di 20 ml/min di una corrente di 5% (v/v) H₂/Ar, utilizzando la seguente programmata di temperatura:

- incremento di 10 °C/min da 60 °C a 550 °C;
- isoterma a 550 °C per 30 min;
- raffreddamento in flusso di He fino a 60 °C.

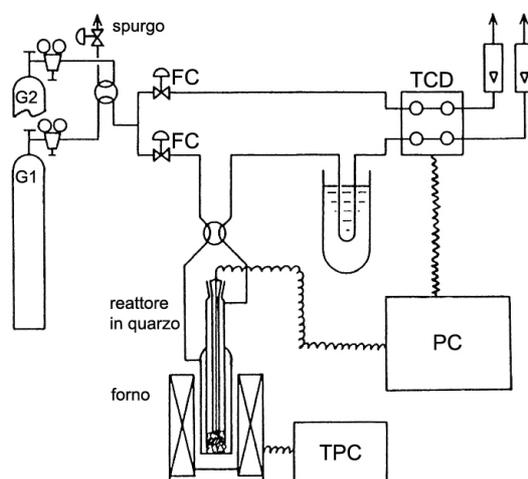


Figura 3.7 Schema dello strumento per analisi TPR/O

Preparazione del campione

Il campione, in quantità pari a 0.06-0.07 g, viene introdotto nel reattore, contenente lana di quarzo per evitare trascinamenti del solido nel flusso gassoso.

3.7 TEST CATALITICI

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per la reazione di dechlorurazione del 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE), per valutarne l'attività catalitica (Figura 3.8).

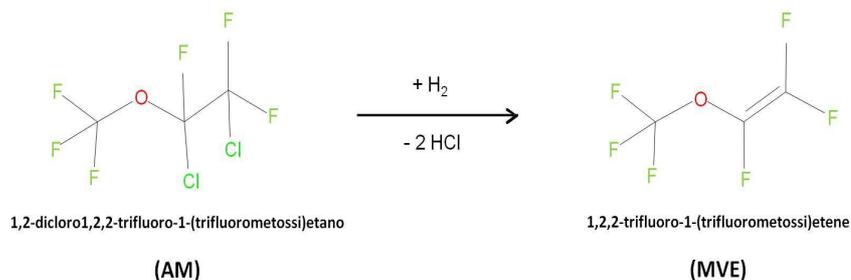


Figura 3. 8 Reazione di idrodeclorurazione del AM a MVE.

La reazione è condotta in fase gas in un reattore tubolare impaccato, assimilabile al modello di flusso a pistone, a pressione atmosferica e a temperatura del letto catalitico di 250 °C.

La miscela di alimentazione è composta da un flusso costante di N₂ (20 ml/min), H₂ (7 ml/min) e AM (6,4 ml/min). Prima del reattore è presente un miscelatore a T costante (80 °C) per l'omogeneizzazione e un punto di campionamento per le analisi della miscela di alimentazione (in modo da monitorare che il flusso al reattore risulti stabile e omogeneo).

Le linee di alimentazione e deflusso dal reattore sono riscaldate per evitare fenomeni di condensazione; è inoltre presente una trappola ad acqua in coda per l'abbattimento degli acidi (HCl e HF) prodotti in reazione e una trappola contenente drierite (CaSO₄ e CoCl₂) per trattenere l'acqua eventualmente trascinata dalla corrente gassosa. Infine la corrente viene convogliata, tramite una linea riscaldata, fino alla valvola di campionamento del gascromatografo. La valvola, dotata di loop di campionamento, presenta anche una linea riscaldata in uscita collegata ad un flussimetro che permette la regolazione del flusso al GC, in modo da garantire che il numero di moli di gas caricate nel loop tarato della valvola sia costante. Lo schema dell'impianto è riportato in figura 3.9.

3 – Parte sperimentale

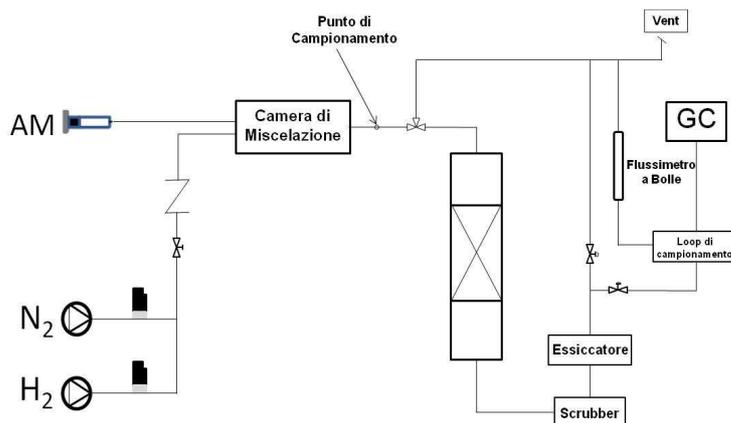


Figura 3. 9 Schema esemplificativo dell'impianto.

Le analisi della miscela in uscita sono state effettuate utilizzando un Thermo Trace GC con un HWD come rivelatore, utilizzando He come gas di trasporto.

La rampa utilizzata in analisi è così impostata:

1. isoterma a 40 °C per 3 minuti;
2. rampa di 10 °/min fino a 175 °C;
3. rampa di 20 °/min fino a 250 °C;
4. isoterma a 250 °C per 9 minuti.

In figura 3.10 è riportata la zona di interesse del cromatogramma ottenuto dalla corrente in uscita dal reattore, dove sono bene evidenziati i picchi relativi a N₂ (2 min), MVE (7 min) e AM (14 min).

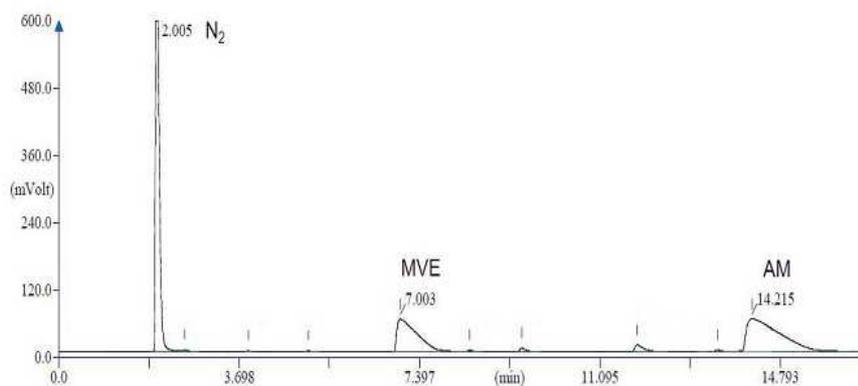
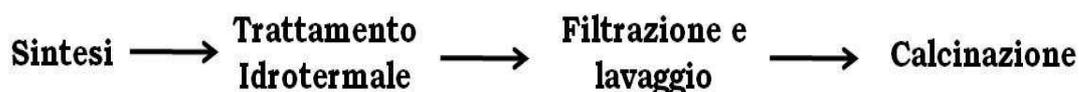


Figura 3. 10 Esempio di cromatogramma relativo all'analisi sulla miscela post-reazione.

4.2 SINTESI DI SILICE MESOPOROSA MCM-41

Come descritto nel capitolo precedente, la sintesi del MCM-41 consiste sia della fase di sintesi vera e propria, sia in una sequenza di trattamenti successivi atti, da una parte, alla definizione della struttura tipica di questo materiale e dall'altra alla rimozione del tensioattivo utilizzato per il dimensionamento dei canali mesoporosi. Uno schema riportante gli stadi principali del processo di produzione è il seguente:



Le analisi effettuate sui campioni sintetizzati hanno permesso di verificare l'effettiva formazione della silice MCM-41 e di valutare gli effetti dei trattamenti successivi.

I parametri strutturali sono stati investigati tramite XRD e porosimetria, in modo da valutare gli effetti dei trattamenti termici sulla struttura (contrazione dei pori, eventuale collasso dei canali), confrontandoli con i dati relativi ai campioni non calcinati. L'effetto della calcinaazione è stato analizzato anche con spettroscopia FT-IR e TGA per il monitoraggio della rimozione del tensioattivo, volendo studiare l'effetto del trattamento termico sulla frammentazione di quest'ultimo. Sono stati anche valutati preliminarmente altri effetti quali la diminuzione del diametro dei pori utilizzando un tensioattivo con catena alchilica più corta, gli effetti del trattamento idrotermale a microonde e le possibili differenze ottenibili utilizzando la calcinaazione statica o in flusso d'aria. In Tabella 4.1 sono riportate le tipologie dei campioni di MCM-41 sintetizzati ed la sigla attribuito ad ognuno nella tesi.

Nome	Metodo di sintesi
S1	Sintesi da precursore sodio silicato (secondo Beck ^[2])
S2	Sintesi omogenea da precursore TEOS (secondo Grun ^[3])
S3	Sintesi da precursore TEOS (secondo Cassiers ^[4])

Tabella 4. 1 Tipologia dei campioni sintetizzati.

4.2.1 Analisi preliminari

Tutte le analisi preliminari sono state eseguite preparando i campioni attraverso la metodologia di sintesi proposta da Beck e collaboratori^[2] e illustrata nel capitolo precedente. Al fine di verificare la formazione di una fase mesoporosa cristallina di tipo MCM-41, sono state eseguite analisi XRD sul prodotto di reazione, anche non calcinato, nella zona a basso angolo, tra $1,5$ e $15^\circ 2\theta$.

In figura 4.2 è riportato un diffrattogramma tipico per un campione di silice MCM-41 a struttura esagonale dove è possibile identificare la presenza dei riflessi principali della fase.

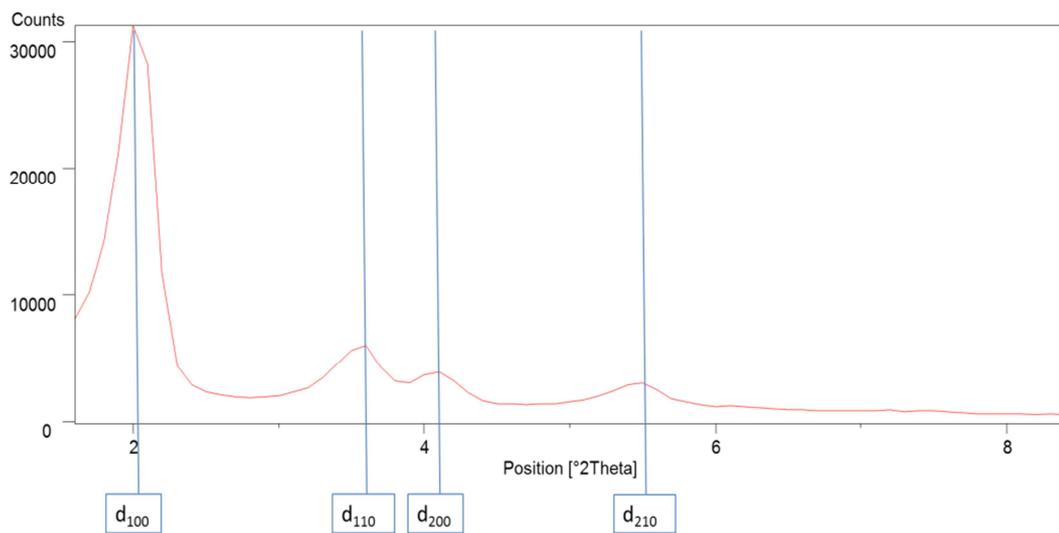


Figura 4. 2 Diffrattogramma di un campione di MCM-41, con in evidenza i riflessi caratteristici della fase esagonale.

In particolare il riflesso che identifica la spaziatura dei piani di diffrazione (100), paralleli alla sezione dei canali, risulta utile per una valutazione puramente qualitativa delle grandezze dei canali mesoporosi. Le informazioni che si possono ricavare, a livello qualitativo, da questo tipo di analisi sono di due tipologie:

- la presenza di più riflessi strutturali identifica e indica la formazione della fase esagonale;
- il valore del d_{100} può fornire una indicazione sulle dimensioni dei mesopori, in quanto tale spaziatura permette di calcolare il parametro di cella a_0 ^[3], il quale altro non è che la distanza tra i centri di due pori cilindrici adiacenti, ovvero la

somma del diametro del poro e quello della parete di silice (Figura 4.3). La relazione che lega d_{100} e a_0 è di natura puramente geometrica.

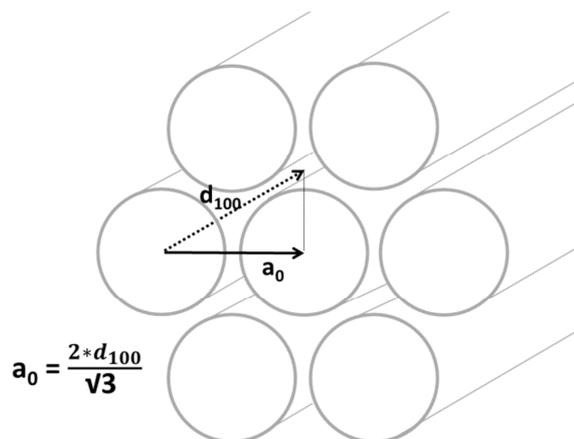


Figura 4. 3 Schema riassuntivo delle grandezze d_{100} e a_0 .

In molti lavori scientifici^[4], viene promossa la teoria secondo la quale il trattamento idrotermale risulti fondamentale nella formazione della fase esagonale MCM-41. Per valutare sperimentalmente tale effetto è stata eseguita un'analisi XRD su un' aliquota di campione a fine sintesi e confrontata con un campione sottoposto a trattamento idrotermale, derivante dalla stessa sintesi.

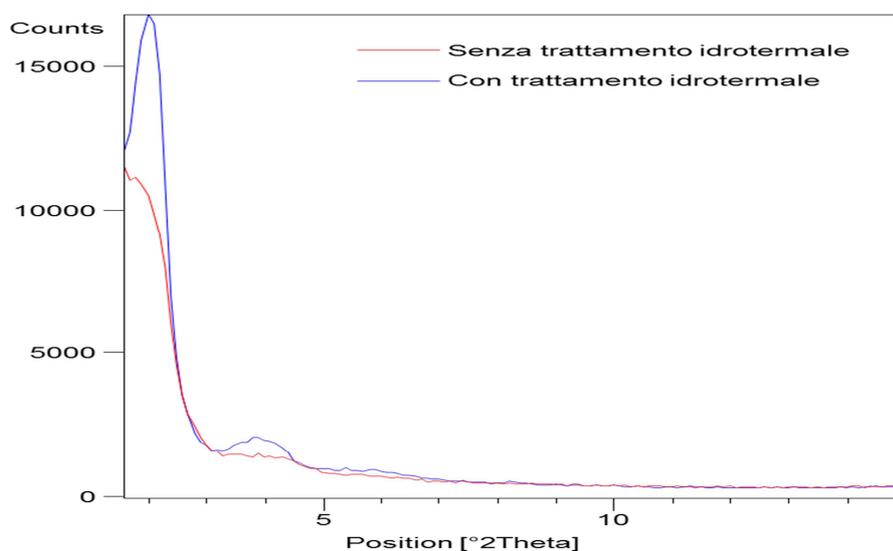


Figura 4. 4 Effetto del trattamento idrotermale sul campione. Confronto XRD tra il campione di fine sintesi e dopo trattamento.

Come si può notare dalla figura 4.4, il diffrattogramma relativo al campione senza trattamento idrotermale (linea rossa) non presenta i tipici riflessi che identificano la fase esagonale, che invece sono presenti, più o meno risolti, in quello sottoposto a trattamento idrotermale (linea blu). I riflessi successivi al primo, probabilmente accoppiati, sono comunque presenti e se ne evidenzia un posizionamento diverso (in $^{\circ}2\theta$) tra i due campioni, indice della presenza di strutture mesoporose non ordinate in quello non trattato. Da questa valutazione, si è dedotto che il trattamento idrotermale risulta fondamentale per la formazione di una struttura esagonale ordinata.

Successivamente, è stata sperimentata una via di trattamento che utilizza le microonde, per ovviare ai tempi estremamente lunghi del trattamento idrotermale classico (144 ore). Per questo motivo è stata condotta una prova di sintesi preliminare, durante la quale è stata sintetizzata, e successivamente trattata, una piccola quantità di MCM-41 con il metodo descritto nel capitolo 3. Questo studio si è reso necessario per valutare la durata totale del trattamento, per cui sono stati eseguiti campionamenti consecutivi a 1, 3, 5 e 7 ore, su indicazione di quanto disponibile in letteratura. I campioni sono stati poi recuperati e analizzati tramite diffrazione XRD, per seguire nel tempo la formazione della fase.

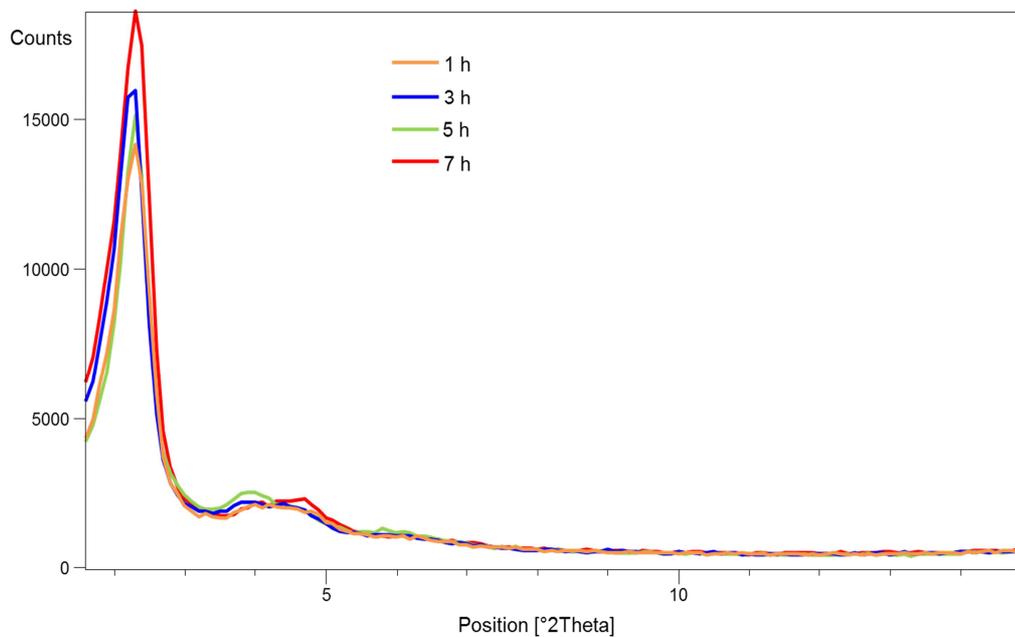


Figura 4.5 Confronto XRD fra campioni con differenti tempi di trattamento idrotermale a microonde.

4 – Risultati e discussione

In figura 4.5 è riportato il confronto tra i diffrattogrammi ottenuti ed è possibile osservare che:

- il campione con tempo di sintesi pari a 7 ore (7 h) presenta un maggiore grado di definizione della struttura;
- i riflessi secondari risultano evidenti nei campioni sottoposti a trattamento al microonde superiore a 5 ore;
- non sono evidenti altre fasi mesoporose, né parziali transizioni di fase da esagonale a lamellare (come indicato da Klinowski e collaboratori^[5])

Si è deciso quindi di effettuare un trattamento idrotermale a microonde complessivo di 7 ore.

In figura 4.6 sono riportati i diffrattogrammi di due MCM-41 trattate con il metodo classico e al microonde.

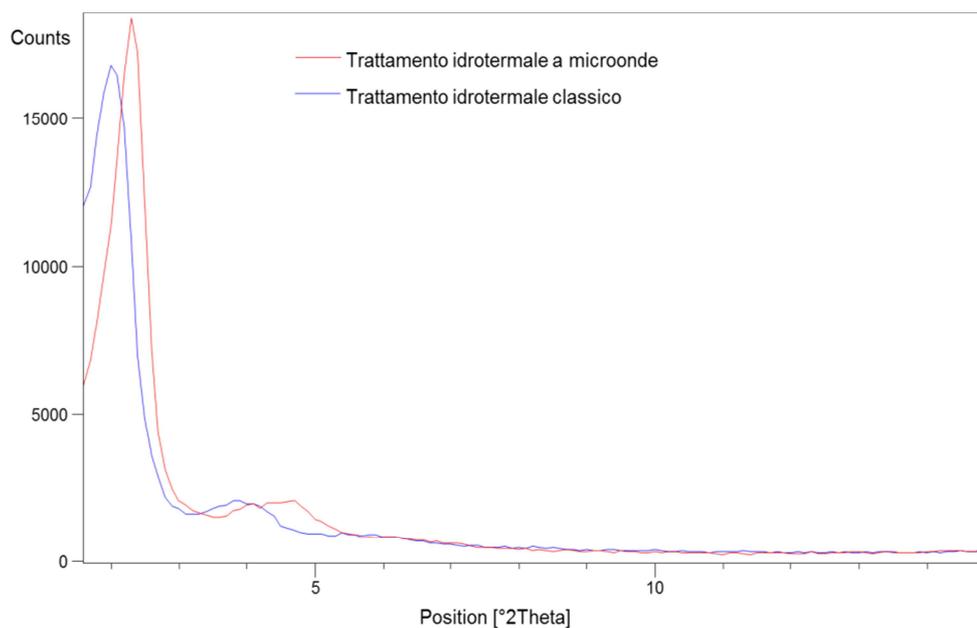


Figura 4. 6 Confronto XRD tra un campione di MCM-41 ottenuto mediante trattamento in autoclave e uno mediante trattamento a microonde.

Dal confronto tra i due campioni è possibile dire che:

- il grado di definizione della struttura e di risoluzione dei riflessi secondari è lo stesso per entrambi;
- in nessuno dei due casi sono presenti altre fasi oltre a quella esagonale

Da questi diffrattogrammi non si evince l'ottenimento di risultati migliori con uno dei due metodi, ma quello che utilizza il microonde ha il vantaggio dei ridotti tempi di trattamento ed è stato quindi utilizzato per le prove successive.

Dopo aver studiato a fondo gli effetti del trattamento idrotermale, si sono valutate le modifiche alla struttura che avvengono con i trattamenti termici, ovvero con la calcinazione. In particolare sono stati valutati gli effetti della calcinazione statica e di quella effettuata in flusso di aria. In figura 4.7 sono riportati i diffrattogrammi relativi a campioni di MCM-41 provenienti dalla sintesi tal quale e dopo trattamenti termici a diversa metodologia.

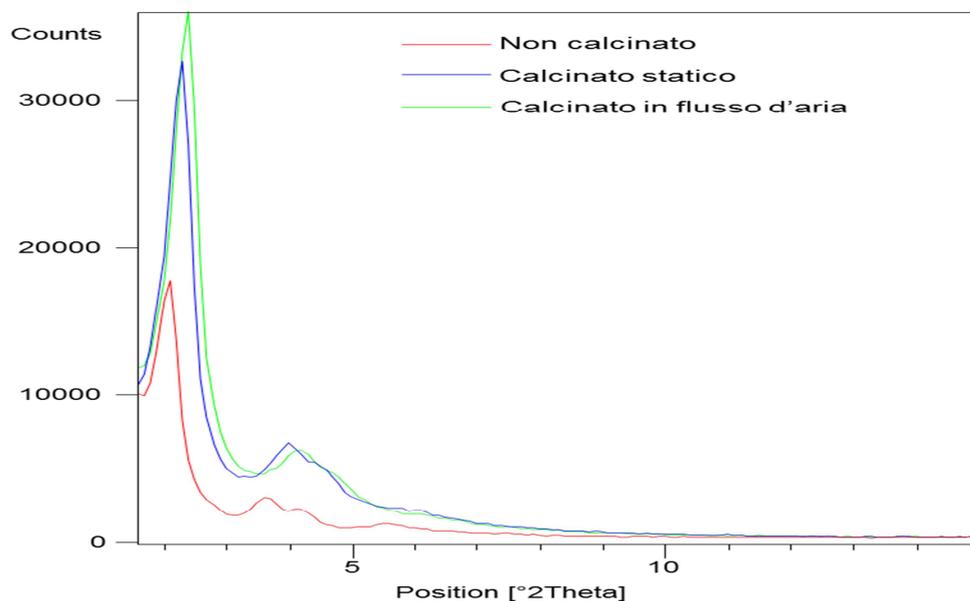


Figura 4.7 Confronto XRD tra campioni di MCM-41 con le diverse metodologie di calcinazione.

Da questi dati si può evidenziare come il trattamento termico, sia utile nel favorire la riorganizzazione della struttura.

Entrambe le metodologie di calcinazione producono un aumento della regolarità della struttura esagonale della stessa entità, non permettendo di operare una scelta tra loro basandosi unicamente sull'analisi XRD.

Per questo motivo la scelta sul tipo di trattamento da attuare è ricaduto sulla calcinazione statica, in virtù delle maggiori quantità trattabili, nonché della maggiore riproducibilità della tecnica, eliminando la variabile legata al flusso di aria. Inoltre è stata riscontrata, in calcinazione in flusso d'aria, la presenza di incompleti fenomeni di eliminazione del templante, evidenziati da colorazioni disomogenee del supporto siliceo sottoposto a trattamento termico.

Un effetto secondario della calcinazione è la contrazione dei pori, osservabile dalla variazione del riflesso corrispondente alla distanza tra i piani di diffrazione d_{100} ^[6].

I dati in Tabella 4.2 mostrano infatti una riduzione del valore di d_{100} dopo calcinazione.

Campione	d_{100} (Å)
Non calcinato	42
Calcinato Statico	39
Calcinato in Flusso	37

Tabella 4. 2 Confronto del d_{100} tra il campione non calcinato e quelli che hanno subito tale trattamento (statico e in flusso d'aria).

Un altro effetto che è possibile notare dai diffrattogrammi è la sensibile perdita di simmetria a lungo raggio dei campioni calcinati, evidenziata dall'accoppiamento dei riflessi secondari, attribuibili ai piani di diffrazione (110) e (200).

La rimozione del tensioattivo durante la fase di calcinazione nelle sintesi successive è stata monitorata attraverso analisi in spettroscopia infrarossa. Per questo motivo è stato analizzato preliminarmente il cetiltrimetilammonio bromuro (CTABr), al fine di identificare le bande di assorbimento relative a questo reagente.

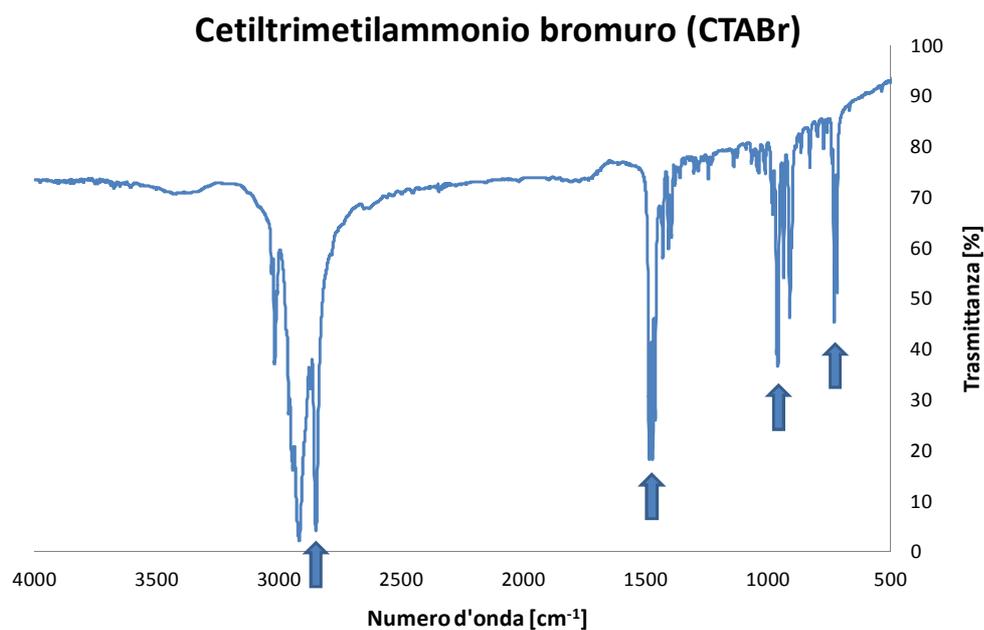


Figura 4. 8 Spettro IR relativo al tensioattivo, cetiltrimetilammonio bromuro.

Lo spettro riportato in figura 4.8 è caratterizzato dalla presenza di bande ben evidenti e riconducibili a movimenti vibrazionali riportati in Tabella 4.3, con i rispettivi intervalli di numero d'onda.

Banda (cm⁻¹)	Tipo vibrazione
2800 – 3000	Stretching C-H (-CH ₃)
1300 – 1500	Bending -CH ₂ -, Bending CH-N ⁺
900 – 1000	Stretching C-C
700 – 800	Bending C-H (catena lunga)

Tabella 4. 3 Bande di assorbimento del tensioattivo utilizzato (cetiltrimetilammonio bromuro).

Quindi le analisi preliminari effettuate hanno permesso di identificare le più appropriate operazioni unitarie di sintesi sia per quanto riguarda la formazione di un prodotto ordinato sia in termini di semplicità di esecuzione.

In particolare è stato possibile verificare che:

- la fase di trattamento idrotermale risulta fondamentale per la formazione della struttura tipica del MCM-41;
- il trattamento a microonde presenta vantaggi rispetto al trattamento idrotermale in autoclave, legati alla riduzione dei tempi complessivi da 144 a 7 ore;
- l'utilizzo di una specifica tipologia di calcinazione, rispetto ad altre, non influisce sulla stabilità della struttura esagonale.

4.2.2 Effetto della metodologia di sintesi

Dopo aver studiato le metodologie più adeguate al trattamento dei campioni sintetizzati, si è voluto valutare l'effetto sul prodotto MCM-41 derivante dall'applicazione delle diverse metodologie di sintesi descritte precedentemente. Per ognuna sono stati analizzati il campione essiccato (NC) e il campione calcinato statico (CS), riportati in Tabella 4.4. Nel caso della sintesi di Beck è stato sintetizzato un campione con un tensioattivo a catena alchilica più corta rispetto al CTABr (sigla S1_{C10}) mentre, nella sintesi di Grun, un campione senza trattamento idrotermale (sigla S2_{NT}).

Nome	Sintesi	Sorgente silicea	Note
S1 NC			Essiccato
S1 CS	Beck	Sodio silicato	Calcinato statico
S1 _{C10}			Calcinato statico
S2 NC			Essiccato
S2 CS	Grun omogenea	TEOS	Calcinato statico
S2 _{NT}			Calcinato statico
S3 NC			Essiccato
S3 CS	Cassiers	TEOS	Calcinato statico

Tabella 4.4 Elenco dei campioni preparati e analizzati.

Sintesi di Beck^[2]

La sintesi del campione è stata eseguita basandosi sulla metodologia che prevede l'utilizzo di sodio silicato come sorgente di silice, la cui condensazione è favorita dall'introduzione di acido, e utilizzando i metodi di trattamento selezionati nel paragrafo precedente. Come evidenziato in precedenza l'aggiunta di acido, per favorire la condensazione della silice, rappresenta uno dei punti critici per la formazione della silice MCM-41 ordinata. I campioni sono stati denominati S1 NC per il prodotto essiccato a fine trattamento idrotermale e S1 CS per quello calcinato in aria statica.

Sul campione sono state eseguite delle analisi atte a verificare la formazione della fase e le proprietà del materiale.

In primo luogo è stata effettuata l'analisi XRD per verificare la formazione della fase, nonché valutare l'effetto della calcinazione sulla struttura esagonale (Figura 4.9).

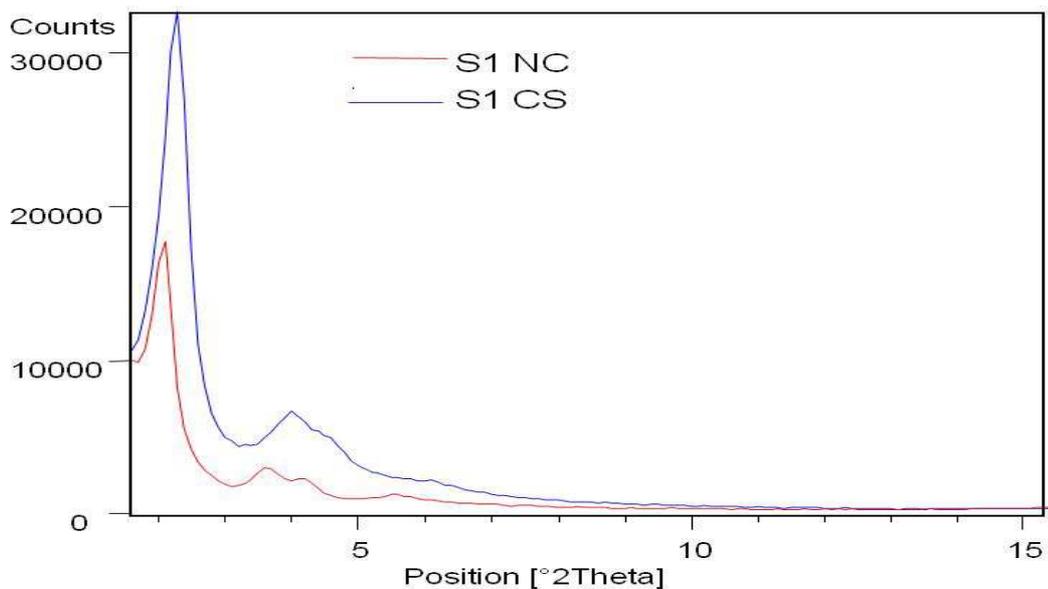


Figura 4.9 Effetto della calcinazione su un campione di MCM-41 ottenuto dalla sintesi di Beck (S1)

Come illustrato nei paragrafi precedenti, durante la sintesi si è formata la fase esagonale MCM-41, in quanto sono presenti i principali riflessi strutturali. L'aumento d'intensità legato alla calcinazione risulta in linea coi dati di letteratura e con quanto osservato nelle sintesi preliminari svolte e trattate in precedenza.

Nella Tabella 4.5 sono riportate le spaziature relative ai riflessi strutturali osservati nei diffrattogrammi.

Campione	d_{100} (Å)	d_{110} (Å)	d_{200} (Å)
S1 NC	44	25	22
S1 CS	38	22	19

Tabella 4. 5 Effetto della calcinazione statica sulla spaziatura fra i piani di rifrazione dei riflessi caratteristici della struttura esagonale MCM-41.

Dai dati riportati, si nota la tipica contrazione dei pori, già illustrata nel paragrafo precedente. La distanza tra i piani di diffrazione (100) assume un valore di circa 38 Å per il campione calcinato: il dato è in accordo con quanto descritto in letteratura.

La fase di calcinazione è stata appositamente studiata per favorire la rimozione del tensioattivo. Per valutare l'efficacia del trattamento, è stata eseguita un'analisi FT-IR sul prodotto non calcinato e su quello calcinato statico.

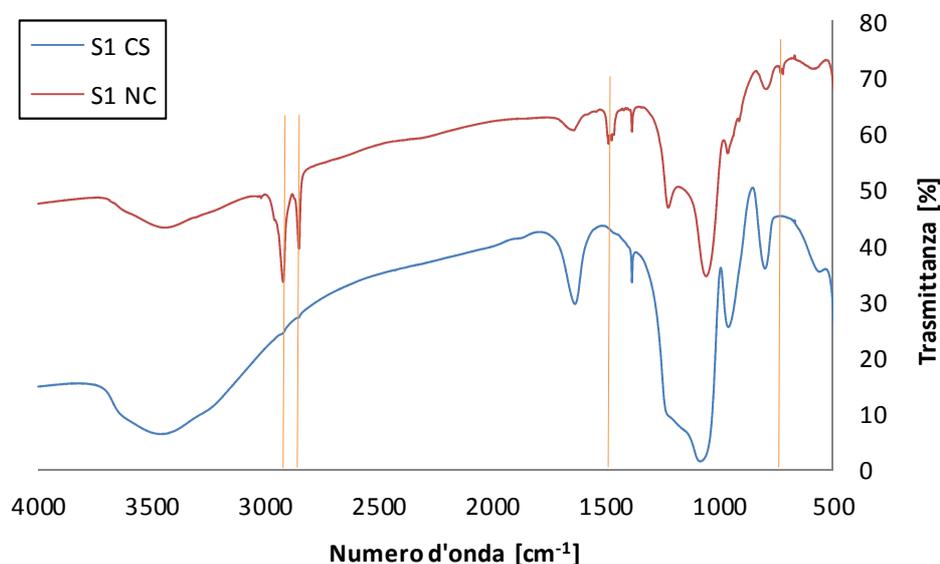


Figura 4. 10 Confronto degli spettri IR tra il campione S1 calcinato statico e quello non calcinato.

In figura 4.10 sono riportati gli spettri infrarossi del campione, prima e dopo la calcinazione, messi a confronto per evidenziare la rimozione del tensioattivo. Come evidenziato, le bande relative alle vibrazioni della catena alchilica del campione non calcinato, non sono presenti nel campione che ha subito il trattamento termico. Le bande

che ricadono allo stesso numero d'onda di quelle della struttura silicea, Tabella 4.6, non sono utili per tale valutazione. Per questo motivo la rimozione del tensioattivo è testimoniata dalla scomparsa delle bande a 2800-3000 cm^{-1} (stretching dei gruppi terminali metilici) e a circa 1500 cm^{-1} (bending della catena alchilica).

La Tabella 4.6 mostra le bande di assorbimento del MCM-41. L'aumento di assorbimento indica un consolidamento della struttura in fase di calcinazione.

Banda (cm^{-1})	Tipo vibrazione
3400 – 3700	Stretching SiO-H
1600 – 1700	Bending Si-OH
1000 – 1300	Stretching asimmetrico Si-O-Si
900 – 950	Stretching Si-OH
700 – 750	Stretching simmetrico Si-O-Si

Tabella 4. 6 Bande di assorbimento relative alle vibrazioni dei legami all'interno del supporto MCM-41.

Al fine di monitorare la fase di rimozione del tensioattivo, evidenziandone la decomposizione di quest'ultimo con l'aumento progressivo di temperatura, è stata effettuata un'analisi mediante termogravimetria.

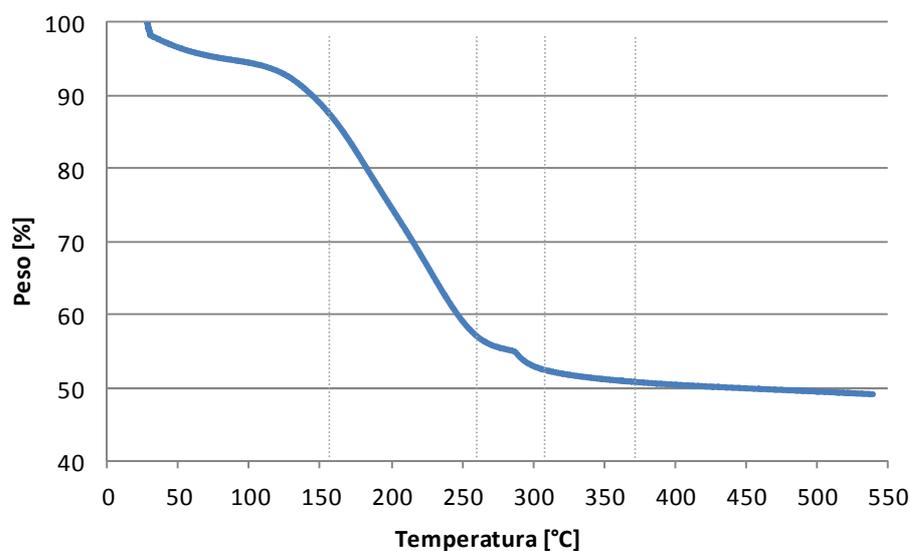


Figura 4. 11 Termogramma relativo al campione S1.

4 – Risultati e discussione

Il termogramma in figura 4.11 mostra la perdita di peso in percentuale del campione durante il riscaldamento da 30 a 540 °C. Come si può notare dal grafico, durante la fase di calcinazione, la rimozione del tensioattivo avviene in più passaggi. Secondo i dati di letteratura^[7] il trattamento termico consiste in due fasi distinte:

1. fino a circa 150 °C avviene la rimozione dell'acqua fisicamente adsorbita.
2. da 150 a 350 °C si osserva la degradazione del tensioattivo.

A sua volta la fase di rimozione del tensioattivo avviene in più stadi: tra i 150 e i 250 °C avviene l'eliminazione del gruppo trimetilamminico (per degradazione di Hofmann), con formazione di catene alchiliche; tra i 250 e i 300 °C avviene una frammentazione delle catene e una prima fase di ossidazione del tensioattivo (si formano CO₂, H₂O e NO₂); tra i 300 e i 350 °C viene ossidato completamente il materiale organico. Oltre i 350 °C infine avviene la completa rimozione del tensioattivo, con l'eliminazione dei sottoprodotti carboniosi formati negli stadi precedenti e formazione di piccole quantità di acqua derivante dalla condensazione dei gruppi silanolici, resi disponibili dalla rimozione del tensioattivo.

Oltre ad evidenziare il processo di eliminazione del templante, questo tipo di analisi è utile nel dare indicazioni riguardo la distribuzione della porosità: una perdita di peso considerevole indica l'eliminazione del tensioattivo e quindi la probabile formazione di un'elevata estensione dei canali porosi. Il campione riportato in figura presenta una perdita di peso di circa il 50%, indice di un elevato volume dei pori.

Dopo una prima fase di caratterizzazione, finalizzata alla comprensione e alla verifica della sintesi stessa, l'attenzione è stata concentrata sulla caratterizzazione del campione calcinato dal punto di vista della struttura.

In particolare si è eseguita l'analisi porosimetrica per valutare il diametro dei pori e l'area superficiale del materiale sintetizzato, evidenziando inoltre la frazione di area relativa ai mesopori nonché la differenza tra:

- il diametro medio (il cui valore è calcolato sulla base della totalità dei pori, comprensiva anche di eventuali micropori e macropori);
- il diametro che si ricava dal massimo della distribuzione dei mesopori secondo la modellazione DFT (il valore di diametro più frequente).

La Tabella 4.7 mostra i valori ottenuti con l'analisi al porosimetro.

Campione	Area Superficiale (m²/g)	Area dei mesopori (m²/g)	Diametro medio (Å)	Diametro DFT (Å)
S1 CS	1131	690	34	36

Tabella 4. 7 Dati di porosimetria del campione sintetizzato con sodio silicato.

I valori ricavati dalla rielaborazione dei dati indicano una spiccata preponderanza dei mesopori all'interno della struttura. L'estensione dell'area superficiale specifica dei mesopori costituisce più del 50% dell'area totale. Inoltre, risulta interessante osservare come le equivalenti tendenze del sistema a formare micro- e macropori non influiscano sul valore del diametro medio, che risulta simile al valore del diametro dei mesopori calcolato tramite il modello matematico DFT.

Con dati provenienti da analisi XRD e porosimetria, è infine possibile calcolare lo spessore della parete della struttura del MCM-41. Dal valore del d_{100} , è possibile calcolare il parametro di cella a_0 , ovvero la distanza tra i centri di due pori cilindrici adiacenti, confrontando il valore ottenuto con quello del diametro dei pori si ottiene lo spessore della parete.

Di seguito (Tabella 4.8) sono riportati i valori del parametro di cella e dello spessore della parete.

Campione	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	Diametro DFT (Å)	Spessore di parete (Å)
S1 CS	38	44	36	8

Tabella 4. 8 Parametro di cella e spessore di parete del campione S1.

Lo spessore della parete silicea rappresenta, in molte tipologie di utilizzo, un parametro fondamentale per la stabilità della struttura mesoporosa e di conseguenza per la stabilità del sistema catalitico.

Effetto del diverso templante

Con la stessa metodologia di sintesi, è stato preparato un campione che utilizza, invece del classico cetiltrimetilammonio bromuro ($C_{19}H_{42}NBr$), un altro tensioattivo: il decil-trimetil-ammonio bromuro ($C_{13}H_{30}NBr$), per valutare gli effetti di una catena alchilica più corta sul prodotto ottenuto. Il campione è stato denominato $S1_{C10}$.

Evidenze sperimentali più volte riportate in letteratura^[2] stabiliscono un legame diretto tra la lunghezza della catena alchilica principale del tensioattivo e il diametro dei mesopori ottenuto. D'altra parte, come riportato in numerosi lavori scientifici, l'utilizzo di un tensioattivo con catena troppo corta, e di conseguente maggiore idrofilicità complessiva, comporterebbe una sostanziale incapacità nella formazione delle micelle con conseguente assenza di fase esagonale.

L'interesse nei riguardi di questo prodotto sintetizzato è centrato unicamente sul confronto con la sintesi contenente il tensioattivo a catena alchilica più lunga.

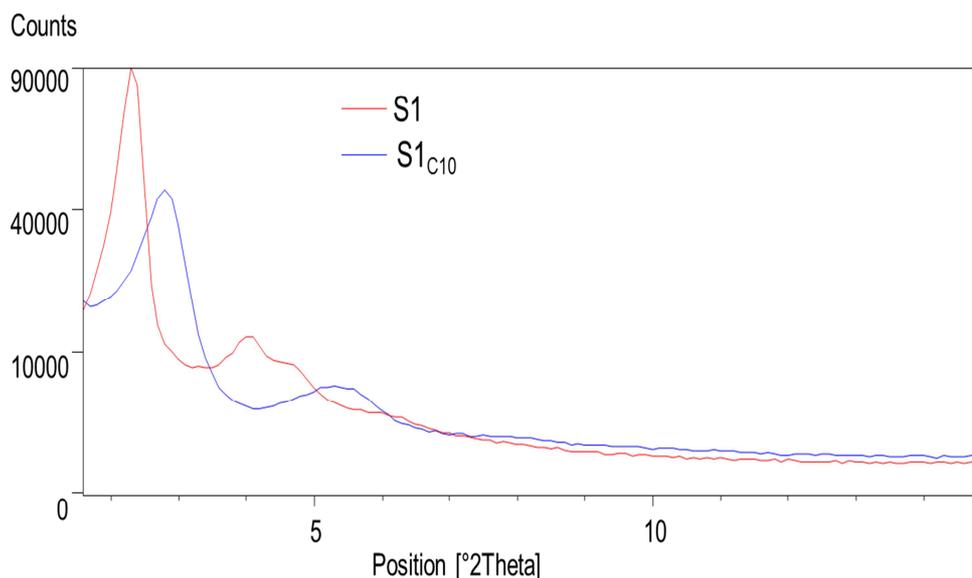


Figura 4.12 Confronto XRD tra il campione sintetizzato con CTABr e quello con tensioattivo a catena più corta.

In figura 4.12 è possibile osservare come il campione sintetizzato con deciltrimetilammonio bromuro presenti i riflessi caratteristici della fase esagonale MCM-41. Risulta inoltre importante rilevare uno spostamento verso angoli maggiori di tali riflessi ed un conseguente valore di spaziatura tra i piani (100) inferiore.

I risultati ottenuti dall'analisi porosimetrica, Tabella 4.9, confermano questo andamento in quanto il diametro dei mesopori risulta effettivamente minore. Il sostanziale aumento della differenza tra il valore del diametro medio e quello del massimo di distribuzione mesoporosa è indice di una maggior presenza di mesopori nel campione sintetizzato con deciltrimetilammonio bromuro.

Campione	Area Superficiale (m ² /g)	Area dei mesopori (m ² /g)	Diametro medio (Å)	Diametro DFT (Å)	d ₁₀₀ (Å)	Parametro a ₀ (Å)	Spessore parete (Å)
S1	1131	690	34	36	38	44	8
S1_{C10}	1008	587	37	26	32	37	11

Tabella 4. 9 Confronto dell'analisi porosimetrica tra campioni di MCM-41 preparati con templanti a diversa lunghezza della catena alchilica.

Sintesi di Grun^[3]

La sintesi elaborata da Grun è quella che offre maggiori possibilità di reinterpretazione. In questo studio sono state proposte due vie di sintesi che possono essere definite:

- 1) omogenea, per le condizioni di elevata diluizione;
- 2) eterogenea, simile per modalità alle altre vie di sintesi proposte in questo lavoro.

Una delle particolarità di questa sintesi è la possibilità di ottenere il prodotto desiderato anche senza il trattamento idrotermale (in questo caso si definisce una

geometria “sferica”, che non ha la stessa regolarità riscontrata nel prodotto trattato termicamente).

Sul campione sintetizzato con la metodologia proposta da Grun e collaboratori, denominata S2, che prevede l’utilizzo di TEOS come sorgente di silice e NH_4OH come regolatore di pH, sono state eseguite le stesse analisi utilizzate nel caso della sintesi proposta da Beck (campione S1).

In figura 4.13 sono riportati i diffrattogrammi relativi al campione non calcinato (S2 NC) e calcinato in aria statica (S2 CS), nei quali è possibile notare la presenza dei riflessi strutturali della fase esagonale, non del tutto risolti nel caso di quelli secondari.

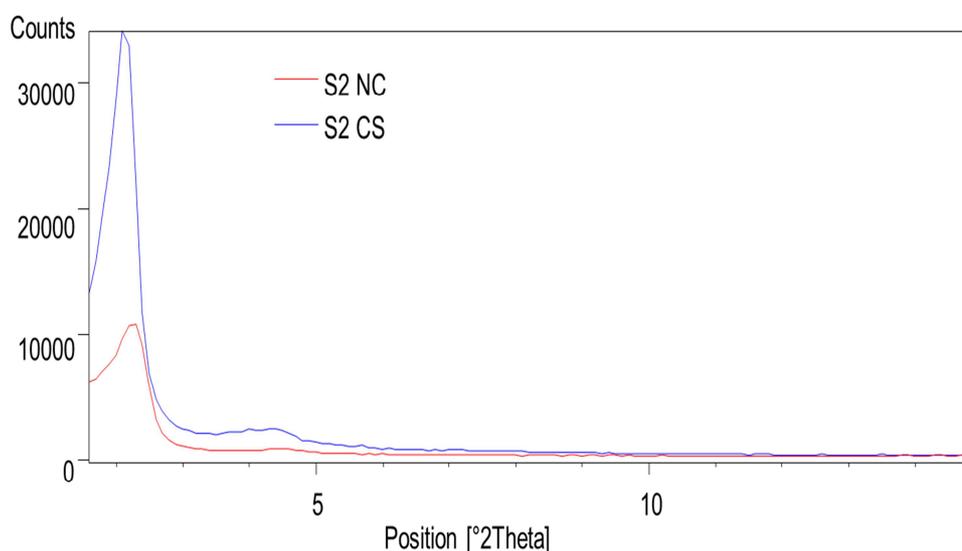


Figura 4. 13 Effetto della calcinazione su un campione di MCM-41 ottenuto mediante la sintesi di Grun.

In Tabella 4.10 sono riportati i valori di spaziatura tra i piani relativi ai riflessi d’interesse.

Campione	d_{100} (Å)	d_{110} (Å)	d_{200} (Å)
S2 NC	39	39	
S2 CS	41	22	20

Tabella 4. 10 Spaziatura dei piani relativi ai riflessi strutturali del campione S2.

In questo caso si denota un aumento della larghezza dei pori nel campione calcinato, anziché una contrazione come evidenziato nel campione S1 e come descritto in letteratura^[6]. Questo insolito effetto può essere dovuto alla diversa interazione tra il tensioattivo e la sorgente silicea, nelle condizioni di elevata diluizione che si riscontrano nel caso della sintesi definita omogenea.

Le analisi in spettroscopia infrarossa e termogravimetrica hanno mostrato dei risultati in linea con quanto già visto nel caso della sintesi precedente, evidenziando una completa rimozione del tensioattivo in fase di calcinazione con una perdita di peso del 20 %.

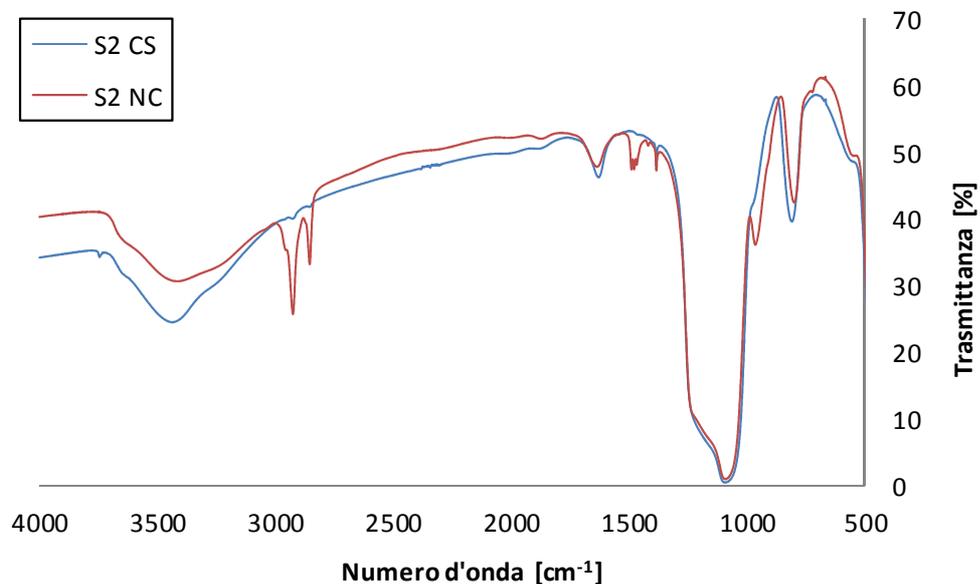


Figura 4. 14 Confronto degli spettri IR tra il campione essiccato (S2 NC) e quello calcinato (S2 CS).

In figura 4.14 sono riportati gli spettri IR relativi al campione. Tra quello non calcinato e quello calcinato statico è evidente la scomparsa delle bande relative al tensioattivo, indice della sua rimozione in fase di calcinazione.

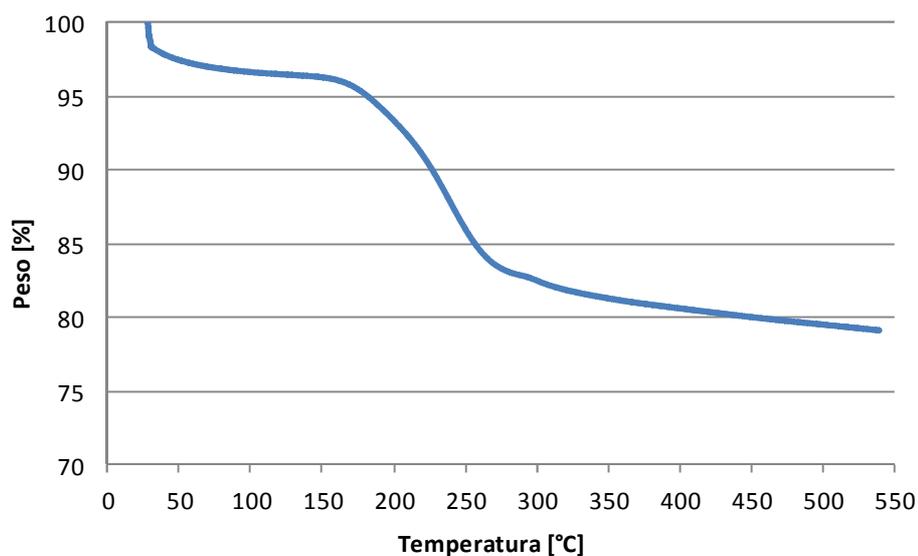


Figura 4. 15 Termogramma del campione S2.

In figura 4.15 è riportato il termogramma relativo al campione S2, in cui è possibile osservare la progressiva degradazione e rimozione del tensioattivo. Da i dati ricavati è possibile trarre alcune considerazioni:

- la bassa quantità di tensioattivo eliminato è indice di un volume dei pori ridotto;
- il valore di diametro medio dei pori atteso è minore rispetto a quello ottenuto dalla sintesi precedente, per il diverso equilibrio di solubilità del tensioattivo in solvente etanolo.

Queste considerazioni, del tutto qualitative, sono state confermate dai risultati dell'analisi di area superficiale e porosità.

In Tabella 4.11 sono riportati i valori ricavati dalla rielaborazione dei dati di porosimetria.

Campione	Area superficiale (m²/g)	Area dei mesopori (m²/g)	Diametro medio (Å)	Diametro DFT (Å)
S2 CS	609	371	32	31

Tabella 4. 11 Dati di porosimetria del campione S2.

Il valore di area superficiale ottenuto è sensibilmente minore rispetto a quelli riportati in letteratura, ma l'area relativa ai mesopori risulta, in proporzione all'area totale, simile a quella ricavata per il campione S1 (in percentuale circa 60 %), segno che la distribuzione della porosità è pressochè identica.

Il diametro DFT ha un valore leggermente inferiore rispetto a quello teoricamente ottenibile da sintesi condotte con il tensioattivo cetiltrimetilammonio bromuro. Anche in questo caso si la frazione di micro- e macropori non sembra influire sul valore del diametro medio dei pori.

In Tabella 4.12 sono riportati i valori del parametro di cella a_0 e dello spessore della parete di silice, ricavati nel modo descritto precedentemente:

Campione	a_0 (Å)	Spessore di parete (Å)
S2 CS	48	17

Tabella 4. 12 Valori del parametro di cella e dello spessore di parete per il campione S2.

Si può notare una sostanziale differenza nello spessore di parete rispetto al valore ottenuto col campione sintetizzato con la metodologia proposta da Beck: in questo caso si riscontra un notevole aumento dello spessore dello strato siliceo, ipotizzabile con una mancanza di regolarità nell'impaccamento delle micelle cilindriche al momento della condensazione del TEOS.

Effetto dell'assenza del trattamento idrotermale

Come detto in precedenza la sintesi di Grun permette la formazione del MCM-41 anche in assenza di trattamento idrotermale, fenomeno dovuto ad un tipo diverso di interazione tra le specie in soluzione.

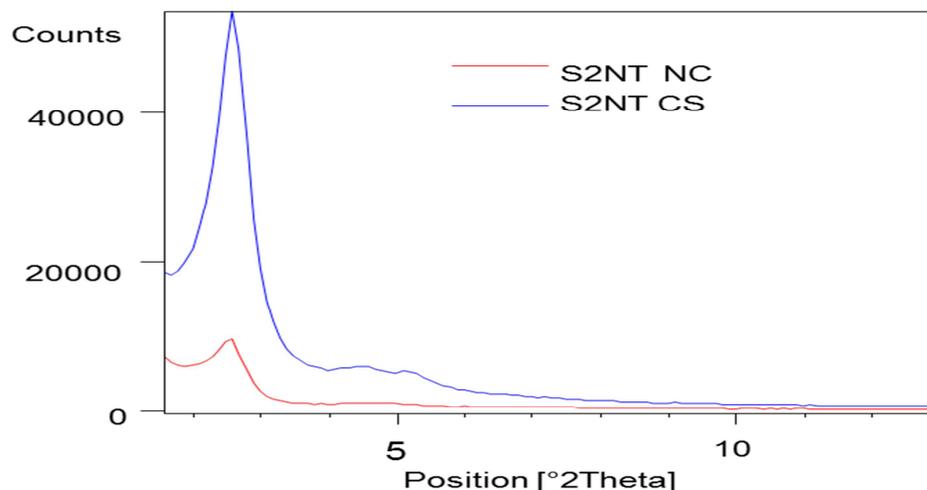


Figura 4. 16 Confronto XRD tra la sintesi omogenea su base TEOS classica e quella senza trattamento idrotermale.

Il diffrattogramma del campione senza trattamento idrotermale S_{2NT} (Figura 4.16) mostra la presenza dei riflessi strutturali della fase esagonale del MCM-41, con un buon grado di risoluzione per quanto riguarda quelli secondari.

L'assenza di altre fasi è indice del fatto che in questa sintesi il trattamento idrotermale non è fondamentale per il riarrangiamento delle micelle cilindriche.

In Tabella 4.13 sono riportati i valori ottenuti dell'analisi porosi metrica del campione di MCM-41 preparato secondo Grun senza la fase del trattamento idrotermale.

Campione	Area Superficiale (m ² /g)	Area dei mesopori (m ² /g)	Diametro medio (Å)	Diametro DFT (Å)	d ₁₀₀ (Å)	Parametro a ₀ (Å)	Spessore parete (Å)
S2	609	371	32	31	42	48	17
S _{2NT}	962	633	26	28	34	39	11

Tabella 4. 13 Confronto dell'analisi porosimetrica tra campioni di MCM-41 provenienti dalla sintesi di Grun, con trattamento idrotermale (S2) e senza (S_{2NT}).

Nonostante le due vie di sintesi favoriscano la formazione di prodotti strutturalmente simili, l'MCM-41 senza trattamento idrotermale possiede caratteristiche morfologiche diverse, come una maggior area superficiale e un diametro dei pori minore.

Sintesi di Cassiers^[4]

Dal punto di vista della procedura la sintesi di Cassiers, che prevede l'utilizzo di TEOS e di una base organica come TMAOH per aggiustare il pH, non presenta le problematiche riscontrate nelle altre: la difficoltà di gestione della fase di condensazione della silice (nel caso del sodio silicato); utilizzo di solventi organici (nella sintesi proposta da Grun si utilizza etanolo come solvente). Queste caratteristiche sono da tener conto nella valutazione del migliore metodo di sintesi, oltre alle caratteristiche strutturali del prodotto, valutabili dalle analisi effettuate.

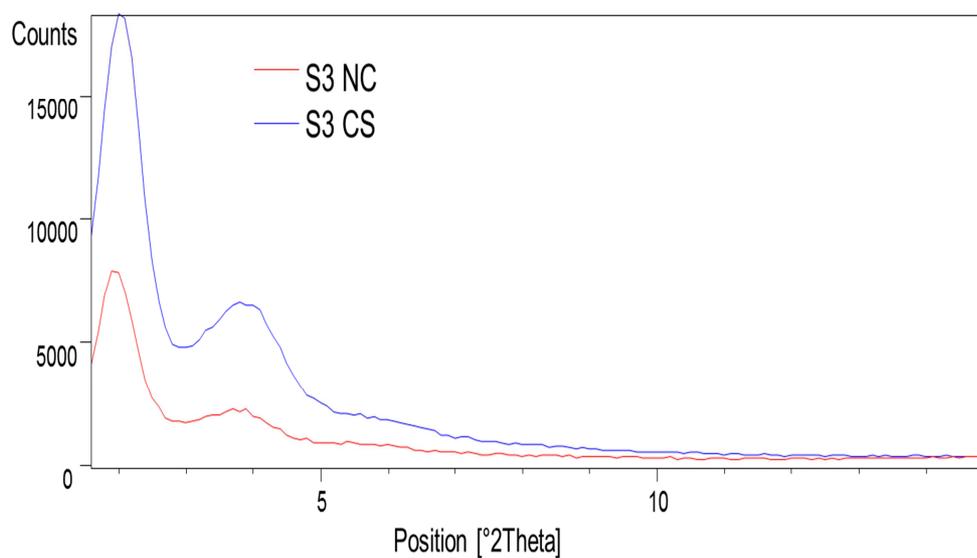


Figura 4. 17 Effetto della calcinazione su un campione di MCM-41 ottenuto mediante la sintesi di Cassiers.

I diffrattogrammi in figura 4.17, relativi al campione prima (S3 NC) e dopo la calcinazione (S3 CS), presentano un buon grado di definizione dei riflessi relativi alla fase esagonale, nonostante quelle secondari risultino non perfettamente risolti.

Campione d_{100} (Å)	
S3 NC	45
S3 CS	43

Tabella 4. 14 Spaziatura dei piani del campione S3.

4 – Risultati e discussione

Come è possibile osservare dal confronto dei dati (Tabella 4.14), in questo caso, è stata riscontrata la contrazione dei pori, come descritto in letteratura^[6]. Questo fenomeno, unitamente alla maggior regolarità del campione calcinato è indice della formazione di una struttura ordinata.

La figura 4.18 riporta gli spettri infrarosso del campione, dai quali è possibile valutare la rimozione del tensioattivo, indicata dalla scomparsa delle sue bande di assorbimento tra il campione non calcinato e quello calcinato statico. Le bande caratteristiche del tensioattivo, presenti nel campione non trattato termicamente (S3 NC), non sono visibili nel campione calcinato (S3 CS).

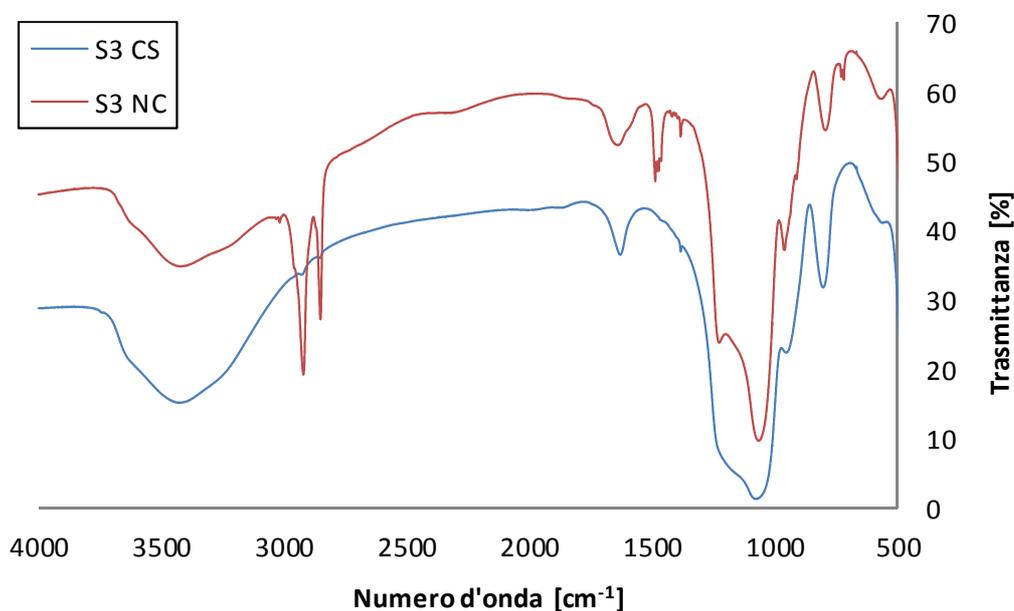


Figura 4. 18 Confronto degli spettri IR tra i campioni S3 per verificare la rimozione del tensioattivo.

L'analisi TGA può fornire una valutazione qualitativa sulle caratteristiche strutturali del campione, fornendo il valore di perdita di peso legata al tensioattivo.

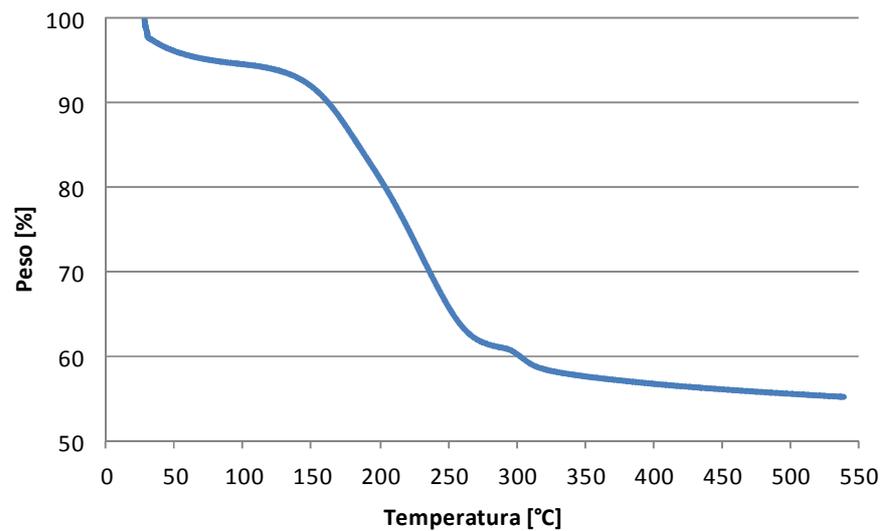


Figura 4. 19 Termogramma del campione preparato da TEOS.

Dal termogramma riportato in figura 4.19, si denota una perdita di peso di circa il 45 %, da cui è possibile dedurre che:

- il campione presenta una area superficiale estesa, molto vicina ai valori di letteratura;
- la larghezza media dei pori è simile ai valori ottenuti con la sintesi proposta da Beck (campione S1).

Campione	Area superficiale (m ² /g)	Area dei mesopori (m ² /g)	Diametro medio (Å)	Diametro DFT (Å)
S3 CS	861	504	42	41

Tabella 4. 15 Dati di porosimetria per il campione S3.

In Tabella 4.15 sono riportati i valori ottenuti dall'analisi porosimetrica del campione:

- l'area superficiale ottenuta risulta inferiore rispetto a quanto preventivato in base alle analisi precedenti;
- la distribuzione della porosità è spostata verso i mesopori poiché l'area di questi ultimi consiste in circa il 60% del totale;

4 – Risultati e discussione

- il valore di diametro medio e di quello del massimo della distribuzione dei mesopori secondo modello DFT risulta maggiore rispetto a quanto aspettato;
- la differenza tra i valori di diametro non è eccessivamente grande.

In Tabella 4.16 sono riportati i valori del parametro a_0 e dello spessore di parete. È possibile osservare un valore di larghezza dello strato di silice prossimo al valore ottenuto con la sintesi da sodio silicato.

Campione	a_0 (Å)	Spessore di parete (Å)
S3 CS	50	9

Tabella 4. 16 Parametro di cella e spessore di parate per il campione preparato da TEOS.

4.2.3 Confronto tra le metodologie di sintesi

A fronte di quanto si è potuto osservare dalle caratterizzazioni svolte sulle diverse metodologie di sintesi, è stato possibile effettuare un confronto tra le caratteristiche dei prodotti ottenuti.

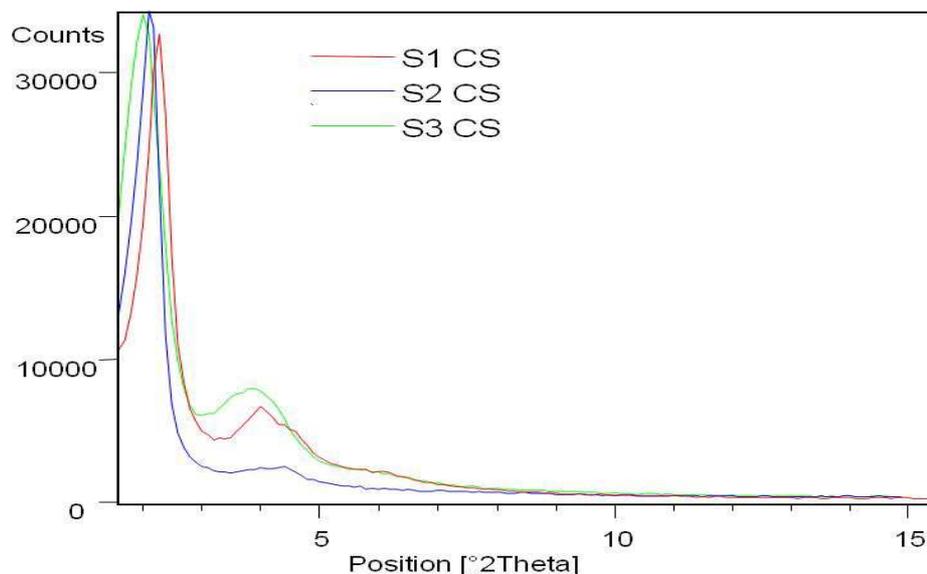


Figura 4.20 Diffratogramma di confronto delle tre vie sintetiche.

In figura 4.20 sono riportati i diffrattogrammi dei tre campioni calcinati, dai quali è possibile osservare che:

- la formazione e il grado di regolarità della fase esagonale è la stessa per tutti i campioni;
- non sono presenti altre fasi mesoporose;
- i riflessi strutturali secondari risultano poco risolti in tutti i campioni.

Campione	Area Superficiale (m ² /g)	Area dei mesopori (m ² /g)	Diametro medio (Å)	Diametro DFT (Å)	Parametro a ₀ (Å)	Spessore parete (Å)
S1	1131	690	34	36	44	8
S2	609	371	32	31	48	17
S3	861	504	42	41	50	9

Tabella 4. 17 Tabella riassuntiva dei dati di porosimetria per le tre sintesi.

In Tabella 4.17 sono riportati i dati morfologici delle tre sintesi proposte ed è possibile evidenziare che:

- l'area superficiale raggiunge valori simili a quelli riportati in letteratura solo nel campione preparato con la metodologia di Beck (S1, da sodio silicato);
- la frazione di area dei mesopori è costante tra i campioni (58-61%), indice di simili distribuzioni delle porosità;
- il diametro dei mesopori rientra in un intervallo accettabile rispetto ai valori di letteratura;
- l'effetto della presenza di micro- e macropori è marginale, ma sensibilmente più spiccato nelle sintesi che utilizzano il TEOS (quella proposta da Grun, S2, e quella da Cassiers, S3);
- il valore dello spessore di parete risulta quasi raddoppiato per la sintesi di Grun, campione S2, e, unitamente al valore di diametro leggermente minore rispetto alle altre, indica una diversa interazione tra tensioattivo e TEOS (nelle condizioni in cui è condotta la sintesi), tali da produrre micelle più piccole.

Le analisi effettuate sui prodotti delle sintesi studiate non permettono di poter definire una metodologia di sintesi migliore, per caratteristiche del MCM-41, da utilizzare per la preparazione dei sistemi catalitici per la reazione di idrodeclorurazione.

4.3 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI Pd/Cu SUPPORTATI SU MCM-41

I materiali mesoporosi preparati e caratterizzati nelle modalità descritte precedentemente sono stati utilizzati in qualità di supporti per la preparazione di catalizzatori contenenti una fase attiva costituita da palladio e rame, in rapporto equimolare. La scelta della fase attiva di questi sistemi catalitici è frutto di una preliminare ricerca bibliografica rivolta ad individuare metalli con specifiche proprietà di interazione con molecole alogenate, oltre alla capacità di attivare l'idrogeno e renderlo disponibile nella reazione. In particolare il palladio, presentando una ben nota affinità con l'idrogeno, conferisce alla fase attiva del sistema catalitico la capacità di attivare le molecole di idrogeno molecolare^[8]. D'altra parte, questa particolare attività favorisce la formazione di prodotti saturi di sostituzione alogeno-idrogeno. La capacità di attivare l'idrogeno è comune a diversi metalli nobili (Pd, Pt, Rh, Ru e Ir), ma il palladio presenta il considerevole vantaggio di non promuovere le reazioni consecutive di scambio cloro-fluoro^[9]. Al fine di conferire al catalizzatore una maggior selettività a metilvinilene, è stato introdotto il rame, inattivo nella reazione di declorurazione, ma caratterizzato da buone proprietà d'interazione con gli alogeni. L'aggiunta del rame permette di limitare l'attività idrogenante del palladio e, secondo quanto riportato da J. L. d'Itri e collaboratori^[10], consente di separare le funzionalità richieste al catalizzatore: al palladio la proprietà di attivare l'idrogeno ed al rame quella di interagire con molecole alogenate.

I catalizzatori utilizzati nella reazione di idrodeclorurazione sono stati preparati con diverse metodologie di deposizione della fase attiva.

- Incipient wetness impregnation (IWI)
- WET impregnation (WET)
- Introduzione dei precursori durante la sintesi del supporto mesoporoso MCM-41 (bulk)

La fase attiva di questi sistemi catalitici, per essere disponibile nella reazione di idrodeclorurazione, necessita di uno stadio di riduzione.

I catalizzatori preparati per incipient wetness impregnation e quelli preparati per wet impregnation, contenenti dopo la fase di essiccamento i metalli sotto forma di cloruri, sono stati ridotti in flusso di H₂ a 300 °C per 3 ore. I catalizzatori in cui i precursori metallici sono stati aggiunti in fase di reazione, denominati bulk, contenenti i metalli in forma ossidata dopo la fase di calcinazione, sono anch'essi ridotti nelle medesime condizioni. In Tabella 4.18 sono riportati tutti i campioni preparati.

Catalizzatore	Tipologia di supporto	Metodo di deposizione	Palladio (%p)	Rame (%p)
PdCu-SiO₂-IWI	Silice commerciale GRACE	Incipient wetness impregnation	1.0	0.6
PdCu-S1-IWI	MCM-41 da silicato (S1, sintesi di Beck)	Incipient wetness impregnation	1.0	0.6
PdCu-S1-BULK	MCM-41 da silicato (S1, sintesi di Beck)	Introduzione durante la sintesi del supporto	1.0	0.6
2PdCu-S1-BULK	MCM-41 da silicato (S1, sintesi di Beck)	Introduzione durante la sintesi del supporto	2.0	1.2
PdCu-S2-IWI	MCM-41 da TEOS (S2, sintesi di Grun)	Incipient wetness impregnation	1.0	0.6
PdCu-S2-WET	MCM-41 da TEOS (S2, sintesi di Grun)	WET impregnation	1.0	0.6
PdCu-S3-BULK	MCM-41 da TEOS (S3, sintesi di Cassiers)	Introduzione durante la sintesi del supporto	1.0	0.6
2PdCu-S3-BULK	MCM-41 da TEOS (S3, sintesi di Cassiers)	Introduzione durante la sintesi del supporto	2.0	1.2

Tabella 4. 18 Serie dei catalizzatori preparati e testati, in cui si mette in evidenza la composizione della fase attiva, la sintesi del supporto MCM-41 e la tipologia di deposizione dei metalli.

La denominazione attribuita ad ogni sistema catalitico è costituito da una serie di sigle che identificano:

- 1) fase attiva (ad esempio “2PdCu” che identifica una fase attiva in rapporto 1:1 molare con una carica del palladio del 2% p e del rame dello 1,2% p)
- 2) supporto (“S1” identifica MCM-41 proveniente dalla sintesi di Beck, “S2” quella dalla sintesi di Grun e “S3” quella da Cassiers)
- 3) metodo di deposizione (“IWI” identifica il metodo per incipient wetness impregnation, “WET” quello per WET impregnation e “BULK” quello per introduzione dei precursori metallici durante la sintesi della silice mesoporosa).

A titolo d’esempio, il catalizzatore denominato “PdCu-S1-IWI” indica un sistema supportato su MCM-41 da sodio silicato (sintesi di Beck), con una fase attiva, costituita da palladio all’1% e rame allo 0,6%, depositata mediante incipient wetness impregnation.

4.3.1 Caratterizzazione dei sistemi catalitici

Analisi XRF

L’analisi XRF è stata utilizzata per determinare le quantità percentuali (in peso) dei metalli costituenti la fase attiva, le quali, poste a confronto con quelle desiderate, forniscono una stima della resa della fase di deposizione, confermando il rapporto palladio/rame. I possibili errori procedurali, legati alle singole tecniche di deposizione, possono contribuire alla variazione delle percentuali dei metalli costituenti la fase attiva, pertanto l’analisi XRF risulta importante nel fornire una stima della composizione metallica effettivamente presente nel catalizzatore.

Al fine di rendere maggiormente attendibile la misurazione, sono stati preparati dei campioni a percentuali di metalli crescenti, supportati su MCM-41, per evitare un possibile effetto matrice, utilizzati per la calibrazione di palladio e rame. Come è possibile osservare in Tabella 4.19, la determinazione del palladio risulta sovrastimata, rispetto ai valori teorici calcolati per le preparazioni, nella maggioranza dei campioni analizzati. Questa sovrastima è probabilmente legata alla igroscopicità del palladio cloruro che comporta un errore gravimetrico in difetto nella preparazione degli standard.

Un'ulteriore fattore che contribuisce all'inesattezza della retta di taratura del palladio deriva dalla riduzione del cloruro a palladio metallico per assorbimento della radiazione incidente che sottostima il contenuto di tale metallo negli standard, ma anche ad un possibile effetto matrice legato agli standard utilizzati per la calibrazione dello strumento. L'analisi sul rame, invece, mostra valori in linea con quelli teorici.

Campione	TEORICO		MISURATO	
	Pd (% p)	Cu (% p)	Pd (% p)	Cu(% p)
PdCu-S1-IWI	1,00	0,60	1,23	0,58
PdCu-S2-IWI	1,00	0,60	1,13	0,59
PdCu-S2-WET	1,00	0,60	1,31	0,68
PdCu-S1-BULK	1,00	0,60	0,79	0,55
2PdCu-S1-BULK	2,00	1,20	2,35	1,22
PdCu-S3-BULK	1,00	0,60	1,36	0,61
2PdCu-S3-BULK	2,00	1,20	2,4	1,16

Tabella 4. 19 Risultati dell'analisi XRF.

Analisi XRD

La diffrazione a raggi X permette di individuare la presenza di agglomerati metallici sul campione analizzato, valutando l'omogeneità nella distribuzione della fase attiva sulla superficie. Inoltre è stata utilizzata tale tecnica per verificare la speciazione dei metalli all'interno del supporto, confermandone la riduzione allo stato metallico. Nel caso di queste analisi non è stato possibile calcolare le dimensioni dei cristalliti mediante l'equazione di Debye-Scherrer, poiché i riflessi non risultano sufficientemente risolti e quindi attribuibili ad una specie isolata.

In figura 4.21 sono riportati i diffrattogrammi relativi a catalizzatori preparati mediante tre diverse metodologie di deposizione della fase attiva. Il campione preparato per introduzione dei precursori in fase di sintesi del supporto presenta ben evidenti, a

4 – Risultati e discussione

differenza di quelli preparati per metodi di impregnazione, i riflessi caratteristici dei metalli allo stato fondamentale, attribuibili ad agglomerati di una fase mista Pd/Cu.

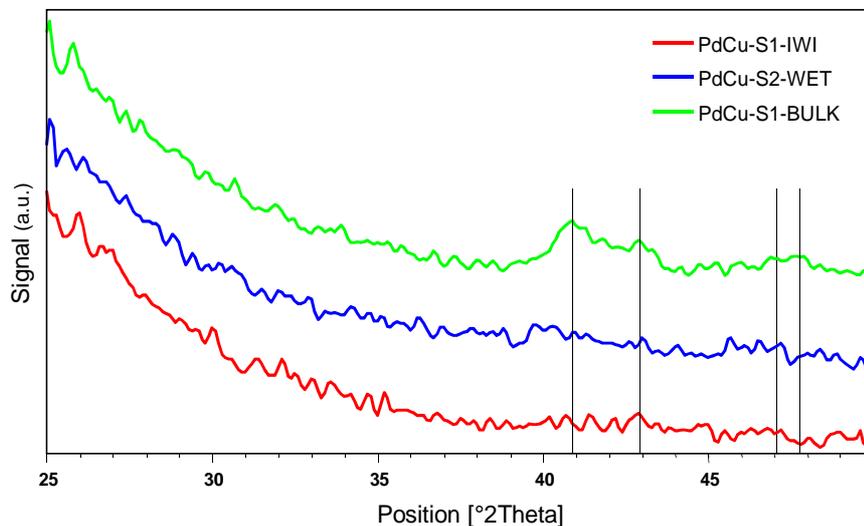


Figura 4. 21 Confronto XRD tra i diversi metodi di deposizione.

In figura 4.22 sono riportati i diffrattogrammi dei catalizzatori definiti bulk, a diversa carica metallica. Risulta subito evidente come i riflessi delle fasi metalliche dei campioni contenenti palladio al 2% siano più intensi e maggiormente risolti rispetto a quelli contenenti palladio all'1%.

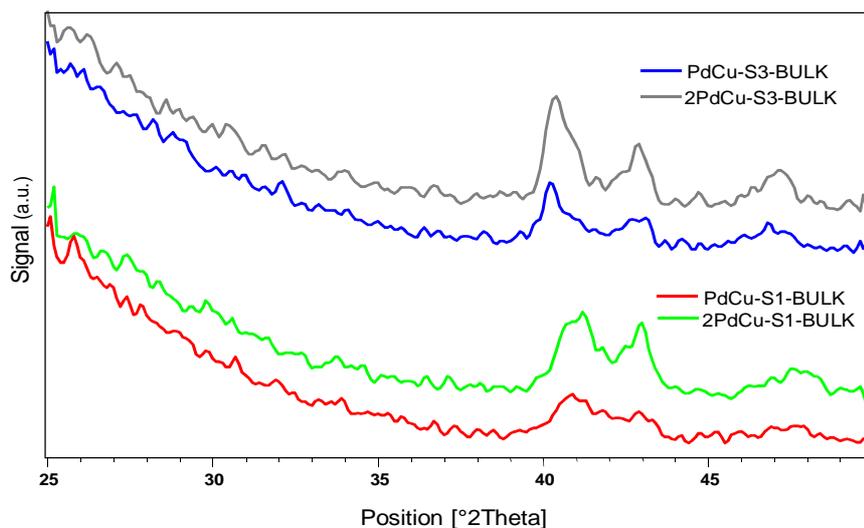


Figura 4. 22 Confronto XRD tra catalizzatori a diverso carico di metalli.

Analisi TPR

La caratterizzazione effettuata per riduzione in programmata di temperatura, svolta sui catalizzatori prima della fase di riduzione in flusso di idrogeno, consente di osservare eventuali differenze di interazione dei metalli costituenti la fase attiva, presenti nella forma di precursori clorurati o ossidati, con il supporto mesoporoso e di valutare rilevanti effetti d'interazione sinergica tra gli stessi.

In figura 4.23 sono riportati i profili di riduzione relativi a catalizzatori preparati con diverse metodologie di deposizione dei precursori metallici, per incipient wetness impregnation, wet impregnation e per introduzione diretta durante la sintesi della fase mesoporosa.

Come è possibile osservare, il catalizzatore preparato per incipient wetness impregnation presenta un profilo termico di riduzione tipico per sistemi in cui il rame interagisce con un metallo nobile come il palladio: si osserva la riduzione del rame (da Cu^{II} a Cu^{I} e da Cu^{I} a Cu^0) già a 100 °C, diversamente da quanto accade in presenza di solo rame, il quale si riduce a temperature decisamente più alte (circa 300 °C). Il palladio, infatti, particolarmente affine all'idrogeno molecolare, svolge un'azione promotrice alla riduzione del rame, fenomeno meno favorito per questo metallo. Nel profilo termico è comunque presente il picco di riduzione ad alta temperatura, imputabile ad una frazione di rame che ha minor interazione con il palladio.

Confrontando il sistema preparato per incipient wetness impregnation con l'analogo sistema preparato per wet impregnation appare evidente come quest'ultimo risulti più omogeneo nella distribuzione dei metalli, in quanto presenta un solo profilo di riduzione ad una temperatura leggermente superiore (150 °C).

Il catalizzatore preparato per introduzione dei precursori nella fase di sintesi della struttura mesoporica, viene riportato come esempio della maggior interazione tra i metalli e il supporto, per questa metodologia di deposizione della fase attiva: il profilo di riduzione, infatti, risulta spostato verso temperature superiori (in accordo con quanto più volte riportato in letteratura^[11]) per il verificarsi di fenomeni di protezione dalla

4 – Risultati e discussione

sinterizzazione dei metalli dispersi, dovuto al maggior grado di sostituzione metallo-silicio.

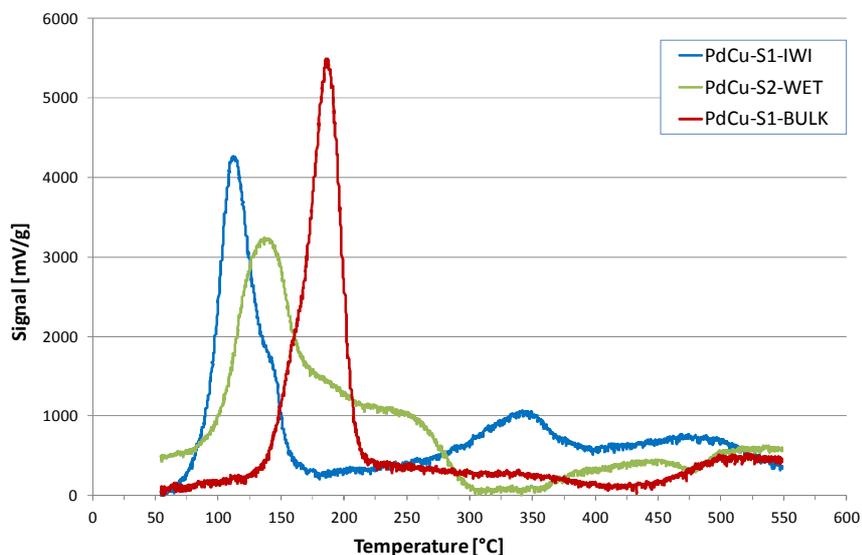


Figura 4. 23 Confronto della temperatura di riduzione dei catalizzatori preparati con le tre metodologie di deposizione.

Sono state, inoltre, effettuate analisi sui catalizzatori denominati bulk per verificare eventuali effetti sul profilo termico di riduzione per sistemi con diversa carica metallica. Nelle figure 4.24 e 4.25, sono riportati i profili di riduzione dei catalizzatori preparati per deposizione della fase attiva mediante introduzione dei precursori in fase di sintesi, contenenti percentuali diverse di palladio e rame, supportati su MCM-41 ottenute attraverso la sintesi perfezionata da Beck (Figura 4.24) e quella secondo Cassiers (Figura 4.25).

Tutti i sistemi analizzati presentano un profilo termico di riduzione simile a quelli presentati in precedenza, con i tipici picchi di riduzione del rame a bassa temperatura, dovuti all'interazione con il palladio, e il picco a temperature più alte, attribuibile ad un effetto d'interazione minore. In entrambi i casi, il catalizzatore a maggiore carica metallica, presenta un aumento del segnale; il profilo termico del campione contenente palladio al 2% in peso, supportato su MCM-41 derivante dalla sintesi che utilizza sodio silicato, è attribuibile ad un catalizzatore contenente disomogeneità superficiali del contenuto metallico, effetto evidenziato dalla maggiore risoluzione dei picchi accoppiati a basse temperature.

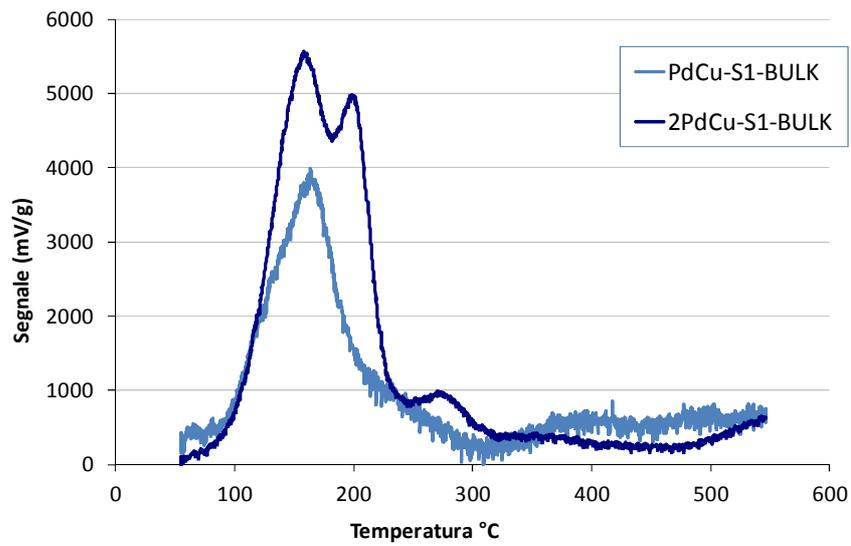


Figura 4. 24 Profilo termico di riduzione dei catalizzatori bulk a diverso contenuto metallico, sintetizzati col metodo di Beck.

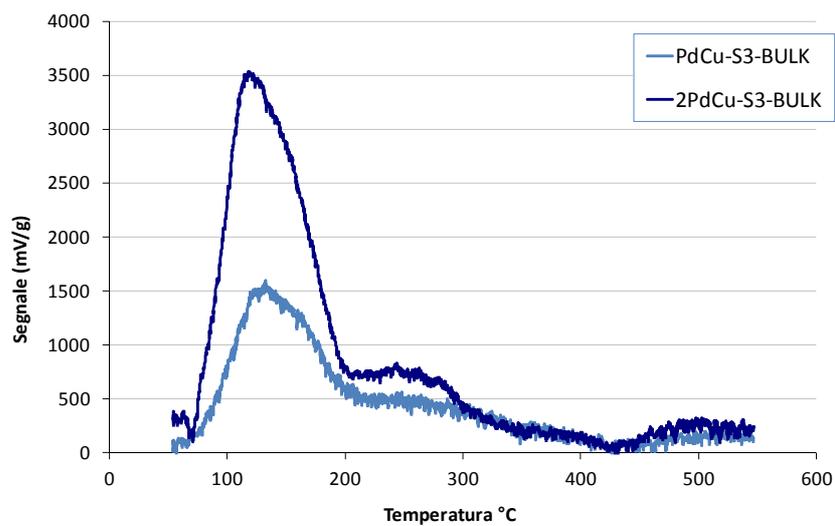


Figura 4. 25 Profilo termico di riduzione dei catalizzatori bulk a diverso contenuto metallico, sintetizzati col metodo di Cassiers.

quanto concerne la temperatura, dalla degradazione termica del prodotto di reazione, che avviene a temperature superiori a 250-300 °C.

Condizioni operative		
T (°C)	τ (sec)	p (atm)
250	10	1

Tabella 4. 20 Condizioni operative della reazione.

La corrente gassosa costituita da azoto (20 ml/min), idrogeno (7 ml/min) e il reagente 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (6,4 ml/min) viene alimentata al reattore dopo una omogeneizzazione in una camera di miscelazione a 80 °C. La corrente gassosa in uscita dal reattore, depurata da HCl, HF e H₂O è stata analizzata per gascromatografia. I sistemi catalitici sono stati testati in reazione per circa 30 ore in continuo.

4.3.1 Effetto della tipologia di supporto

I materiali MCM-41 ottenuti per mezzo di differenti sorgenti di silice (metodo di Grun da TEOS e metodo di Beck da sodio silicato) sono stati utilizzati nella preparazione di catalizzatori mediante incipient wetness impregnation e sono stati confrontati con un catalizzatore supportato su silice commerciale GRACE.

L'attività catalitica è stata studiata analizzando la conversione del reagente AM e soprattutto la selettività nel prodotto MVE, concentrandosi nello specifico su quest'ultima, dato l'elevato valore aggiunto di tale prodotto.

In figura 4.26, è riportato l'andamento della conversione di AM durante la reazione: è possibile notare come, per lunghi tempi di reazione, il catalizzatore supportato su SiO₂ commerciale, nonostante la bassa area superficiale, risulti maggiormente attivo nella conversione del reagente, facendo registrare un valore nell'intorno del 11%.

Il catalizzatore preparato utilizzando MCM-41, sintetizzato mediante il metodo di Beck con sorgente silicea TEOS, presenta, nelle prime fasi di reazione, valori di conversione superiori rispetto a quello preparato da silicato sodico. Entrambi i

4 – Risultati e discussione

catalizzatori evidenziano un andamento di disattivazione progressivo, maggiormente accentuato per il sistema catalitico da TEOS, con un conseguente medesimo valore di conversione a fine reazione (5%).

La selettività a MVE, riportata in figura 4.27, appare maggiore per entrambi i catalizzatori supportati su MCM-41, con valori dell'ordine del 55% a fine reazione, rispetto a quello supportato su silice commerciale (circa il 45%). Tutti i sistemi catalitici posti a confronto presentano un graduale aumento di selettività nel corso delle 30 ore di reazione.

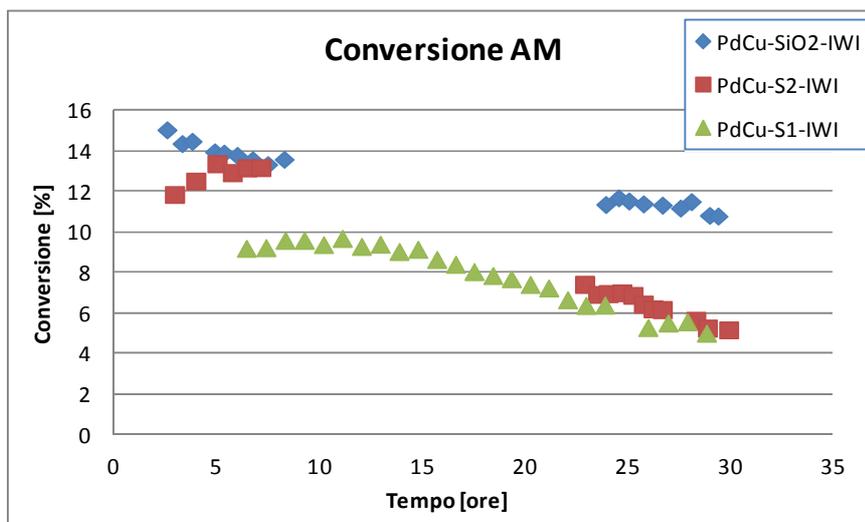


Figura 4. 26 Effetto della tipologia di supporto sulla conversione di AM.

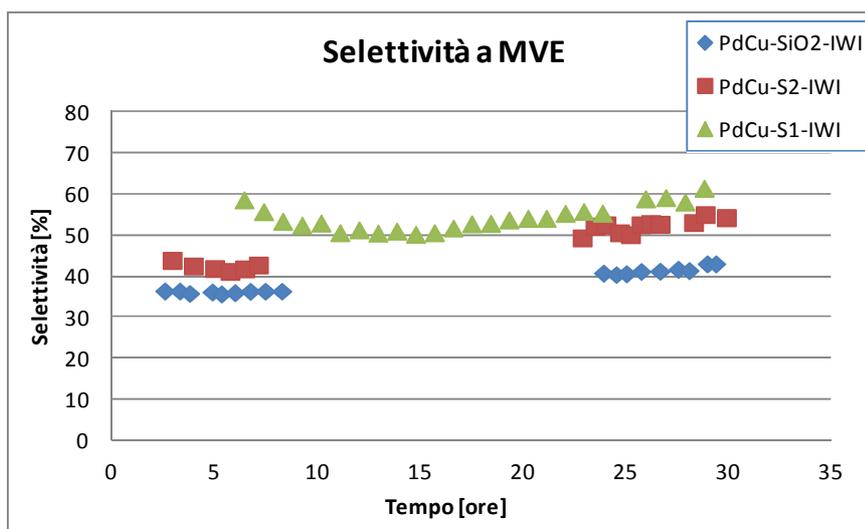


Figura 4. 27 Effetto della tipologia di supporto sulla selettività a MVE.

Nelle figure 4.28 e 4.29, sono riportati i valori di selettività ai sottoprodotti maggioritari AMH e AMH*. Osservando i dati di selettività ad AMH, riportati in figura 4.28, è opportuno considerare come l'indicazione di un minor potere idrogenante per il catalizzatore supportato su silice, rispetto a quelli supportati su MCM-41, sia in realtà fuorviante. Valutando la sommatoria delle selettività a MVE a AMH e a AMH* si può notare un valore complessivo minore nel catalizzatore su silice, a causa della formazione di ulteriori sottoprodotti pluri-idrogenati^[12]. Allo stesso modo, la selettività ad AMH*, riportata in figura 4.29, risulta falsata dalla formazione di sottoprodotti ulteriormente dealogenati, che derivano da reazioni consecutive su AMH*, riducendone il valore di selettività.

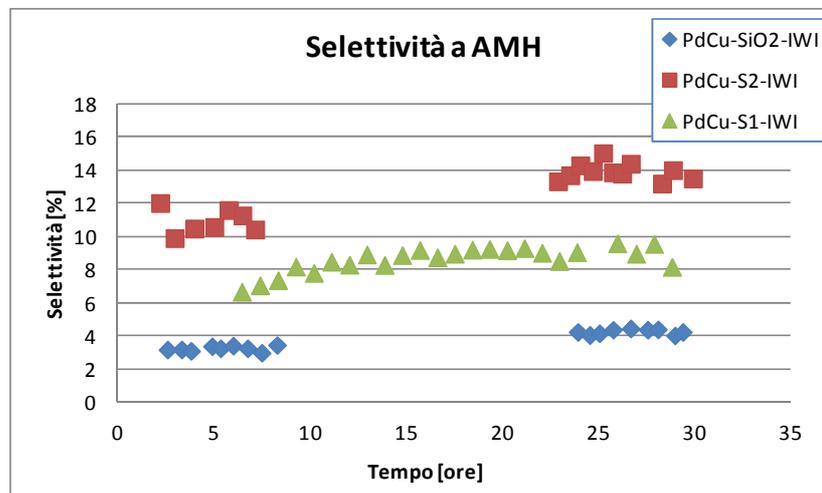


Figura 4. 28 Effetto della tipologia di supporto sulla selettività a AMH.

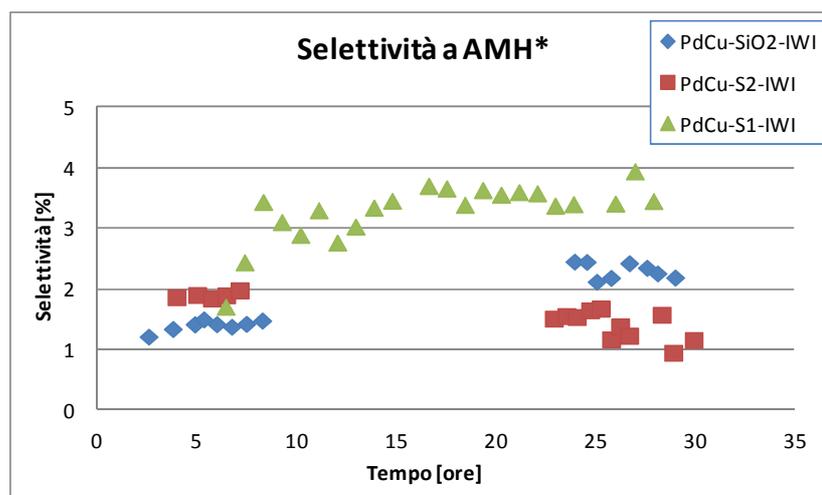


Figura 4. 29 Effetto della tipologia di supporto sulla selettività a AMH*.

4.3.2 Effetto della metodologia di deposizione della fase attiva

Sintesi di Beck da sodio silicato

Nell'ambito dell'attività svolta, sono stati preparati dei catalizzatori supportati su MCM-41 proveniente dalla sintesi di Beck che utilizza il sodio silicato come sorgente di silice con differenti metodologie di deposizione della fase attiva. I dati catalitici (Figura 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33), mettono a confronto l'attività di catalizzatori. In questo modo si vuole valutare l'effetto del tipo di impregnazione sulla distribuzione dei precursori all'interno della struttura mesoporosa, considerando eventuali segregazioni che possono portare a variazioni sensibili di selettività ai prodotti maggioritari. In figura 4.30 sono riportati i dati di conversione di AM nel caso di catalizzatori preparati per incipient wetness impregnation (IWI) e per introduzione dei precursori metallici direttamente nel corso della sintesi del supporto (bulk). Il sistema preparato per IWI presenta dei valori di conversione di AM maggiori ma il fenomeno di disattivazione è meno evidente per il catalizzatore bulk. La preparazione del catalizzatore mediante introduzione dei precursori in fase di sintesi del supporto mesoporoso, sembra favorire il fenomeno di inglobamento dei metalli all'interno della struttura, diminuendone la presenza in superficie e quindi limitando l'attività del sistema catalitico, anche se il dato di conversione sembra maggiormente stabile nel tempo.

In figura 4.31 sono riportati i dati di selettività a MVE. I valori di selettività risultano identici per i due sistemi, soprattutto per lunghi tempi di reazione (60%). In questo caso il metodo di inserimento della fase attiva non sembra influenzare l'interazione dei metalli con il supporto e nemmeno quella tra di loro.

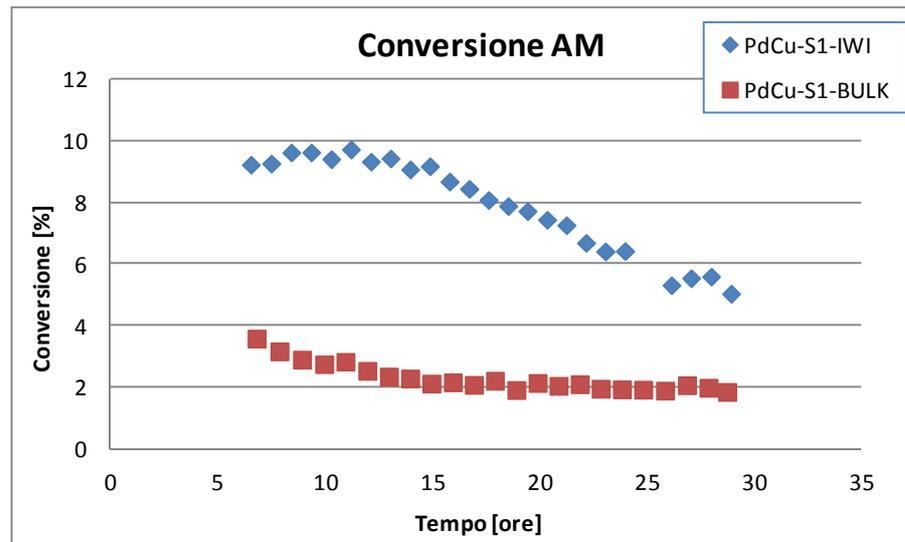


Figura 4. 30 Effetto della metodologia di deposizione della fase attiva sulla conversione del AM su MCM-41 preparata con metodo di Beck.

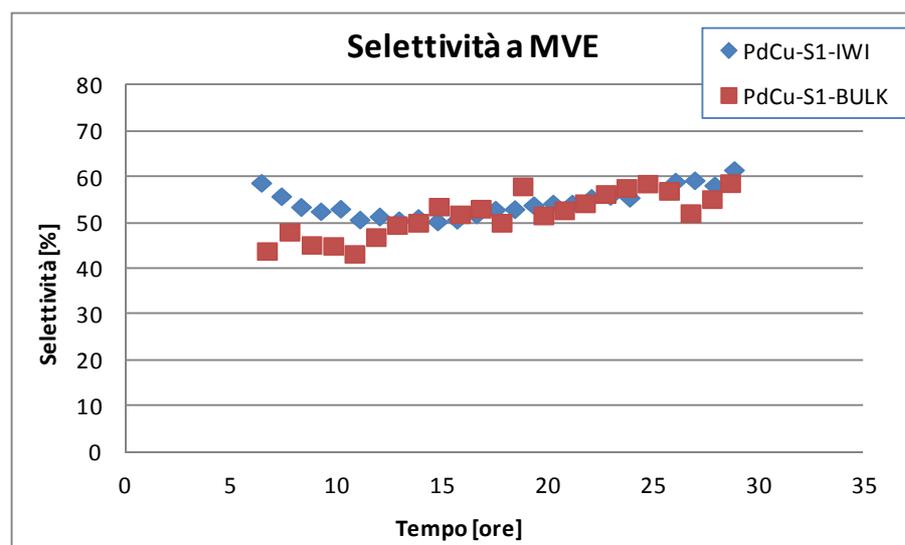


Figura 4. 31 Effetto della metodologia di deposizione della fase attiva sulla selettività a MVE su MCM-41 preparata con metodo di Beck.

Nelle figure 4.32 e 4.33 sono riportati i valori di selettività a AMH e AMH*. Da quanto evidenziato dalle selettività dei vari prodotti, si riscontra, una leggera propensione del catalizzatore denominato bulk a formare sottoprodotti pluri-idrogenati, derivanti da reazioni consecutive a quella di formazione del prodotto AMH e una forza dealogenante simile, indicata da valori di selettività a MVE e AMH* identici.

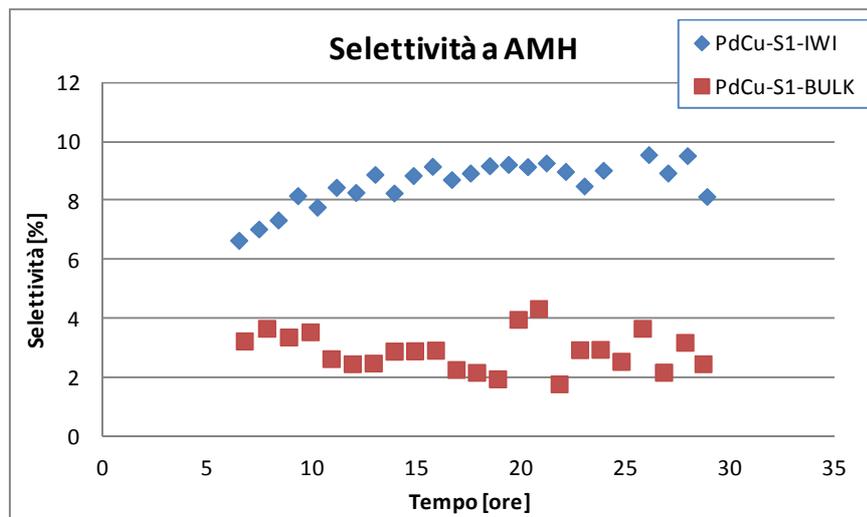


Figura 4. 32 Effetto della metodologia di deposizione della fase attiva sulla selettività a AMH su MCM-41 preparata con metodo di Beck.

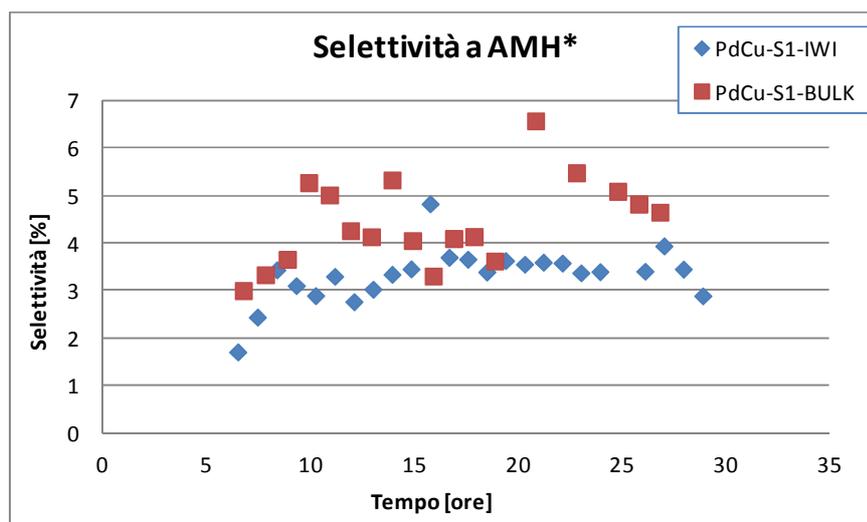


Figura 4. 33 Effetto della metodologia di deposizione della fase attiva sulla selettività a AMH* su MCM-41 preparata con metodo di Beck.

Sintesi da TEOS

Nelle figure 4.34, 4.35, 4.36 e 4.37 sono riportati i dati catalitici riguardanti sistemi supportati su MCM-41 preparata da TEOS, in cui la deposizione della fase attiva è avvenuta nelle modalità precedentemente descritte.

Come nel paragrafo precedente, il confronto dei dati delle prove catalitiche permette di valutare le possibili differenze derivanti dalla diversa metodologia di deposizione

(incipient wetness impregnation, WET impregnation e per introduzione dei precursori durante la sintesi del supporto).

In figura 4.34 sono riportati i dati di conversione di AM. Il sistema preparato per IWI presenta una maggiore attività ad inizio reazione, con valore intorno al 13-14% (contro valori del 4-6 % per le altre preparazioni). Lo stesso catalizzatore presenta però una maggiore disattivazione con valori di conversione che raggiungono il 5% dopo 30 ore di attività. Gli altri sistemi subiscono un fenomeno di riduzione dell'attività catalitica più graduale, arrivando a valori di fine reazione del 4% per quello preparato per WET impregnation e del 2% per il catalizzatore bulk.

In figura 4.35 è riportata la selettività a MVE dei sistemi catalitici presi in esame. I valori ottenuti a fine reazione risultano uguali per tutti i catalizzatori, con un valore finale del 60%. Il catalizzatore in cui la fase attiva è stata introdotta durante la sintesi del supporto presenta valori iniziali di selettività maggiori rispetto agli altri, per una maggiore disponibilità dell'idrogeno adsorbito sulla superficie per la reazione di dechlorurazione, dovuto ad una affinità più alta della fase attiva Pd/Cu.

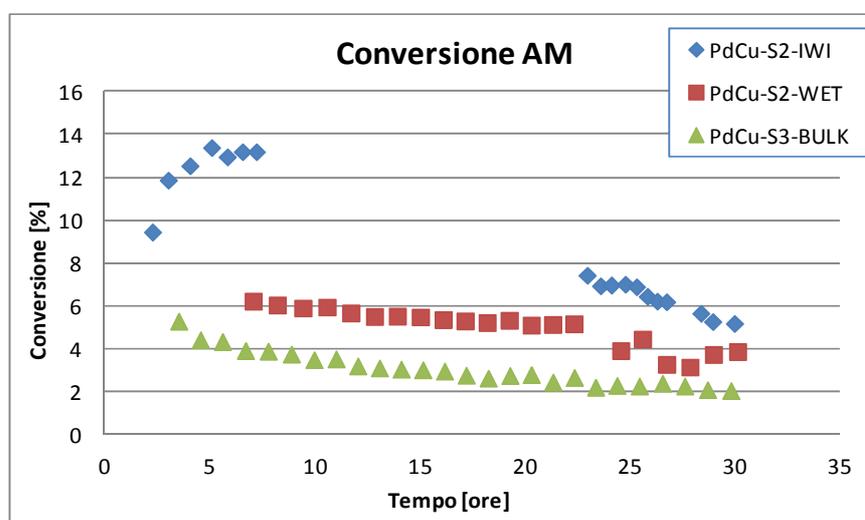


Figura 4. 34 Effetto della metodologia di deposizione della fase attiva sulla conversione di AM su MCM-41 preparata da TEOS.

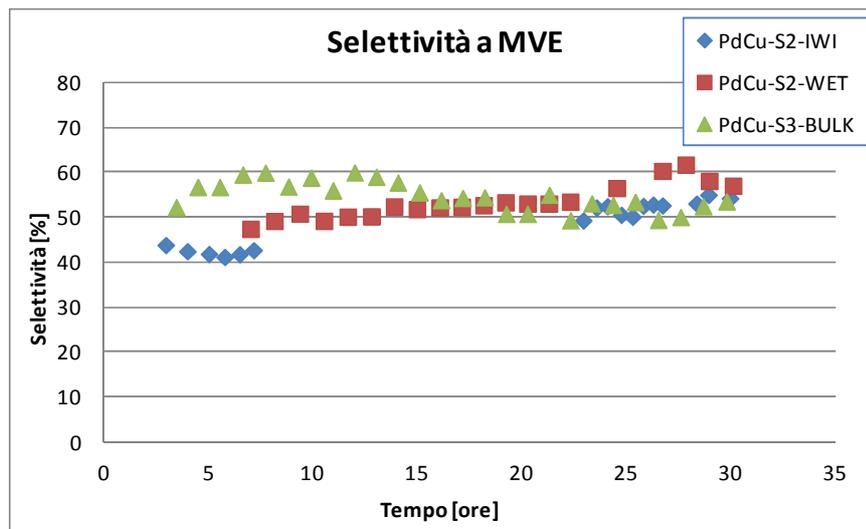


Figura 4. 35 Effetto della metodologia di deposizione della fase attiva sulla selettività a MVE su MCM-41 preparata da TEOS.

Nelle figure 4.36 e 4.37 sono riportati i valori di selettività ai sottoprodotti. A fronte di una sommatoria delle selettività a AMH, AMH* e MVE minore, il catalizzatore denominato bulk presenta un maggiore potere idrogenante rispetto agli altri sistemi catalitici, con la formazione di sottoprodotti pluri-idrogenati.

Questo fenomeno è favorito dal meccanismo di interazione tra le specie metalliche e la struttura del supporto. Il silicio presente in MCM-41 possiede una geometria di coordinazione tetraedrica e può interagire coi metalli che costituiscono la fase attiva, favorendo il fenomeno di intrappolamento di quest'ultimi all'interno della struttura^[13]. Il rame possiede anch'esso una geometria di coordinazione tetraedrica che gli permette di rimanere maggiormente inglobato nella struttura del supporto rispetto al palladio che preferisce una coordinazione ottaedrica. Nella preparazione di catalizzatori mediante introduzione dei precursori durante la sintesi del supporto, l'interazione tra la sorgente di silice e il metalli potrebbe quindi provocare un fenomeno di segregazione^[14]. Il rame, maggiormente incline a rimanere inglobato nella struttura, potrebbe essere meno disponibile sulla superficie, sbilanciando il rapporto tra i metalli della fase attiva a favore del palladio che conferisce maggiore potere idrogenante al sistema catalitico, con conseguente aumento di sottoprodotti pluri-idrogenati (a parità di potere dealogenante).

Per quanto concerne i catalizzatori preparati per impregnazione (IWI e WET), le differenze riscontrate nella selettività a AMH e AMH* derivano da fenomeni di

compensazione tra la forza idrogenante e dealogenante. Il campione preparato per incipient wetness impregnation presenta una maggior propensione verso la formazione del sottoprodotto idrogenato.

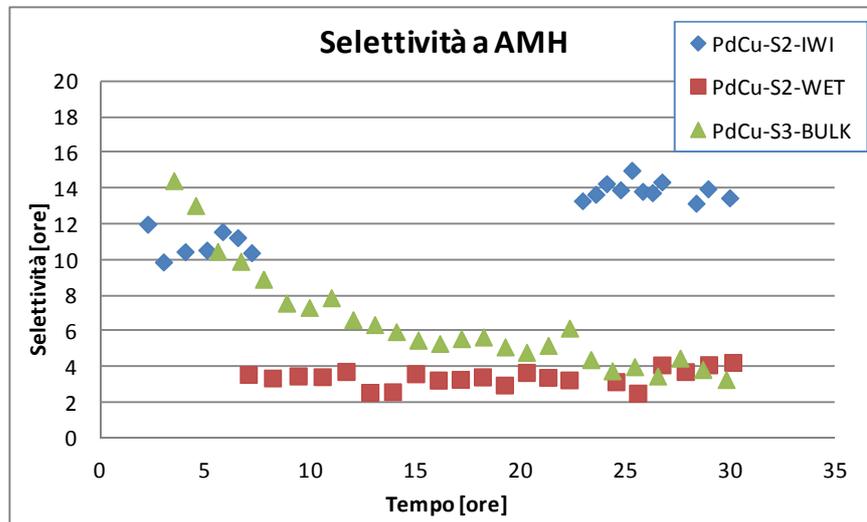


Figura 4. 36 Effetto della metodologia di deposizione della fase attiva sulla selettività a AMH su MCM-41 preparata da TEOS.

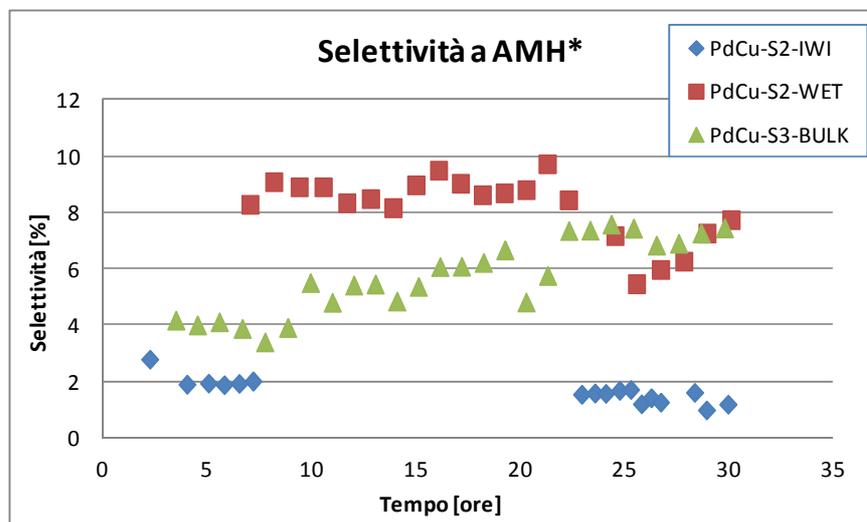


Figura 4. 37 Effetto della metodologia di deposizione della fase attiva sulla selettività a AMH* su MCM-41 preparata da TEOS.

4.3.3 Effetto del contenuto di fase attiva Pd/Cu

Sintesi di Beck

Nelle figure 4.38 e 4.39 sono messi a confronto i dati catalitici riguardanti sistemi supportati su MCM-41 da sodio silicato, aventi contenuto di fase attiva differente, in cui i precursori metallici sono stati addizionati durante la fase di sintesi del supporto. Il campione a carico minore contiene palladio 1% p e rame 0,6% p, mentre il catalizzatore con quantità maggiori, rispettivamente 2 e 1,2% p.

In figura 4.38 sono riportati i dati di conversione di AM per i due sistemi studiati. Il catalizzatore contenente carica metallica doppia presenta un'attività catalitica maggiore rispetto all'altro, dovuti alla maggiore quantità di metalli disponibili per la reazione. I valori di fine reazione vanno dal 2% per il sistema contenente la minore quantità di metalli al 6% per il catalizzatore avente quantità di fase attiva maggiore, subendo un fenomeno di disattivazione molto simile (entrambi perdono circa l'1% di conversione).

I valori di selettività a MVE, riportati in figura 4.39, risultano maggiori per il sistema a minor carica metallica (60% contro il 40%). Questo andamento è probabilmente dovuto a un più marcato sbilanciamento sulla superficie del rapporto tra i metalli che costituiscono la fase attiva. Infatti il fenomeno dell'inglobamento dentro la struttura, preferenziale per il rame, rende maggiormente disponibile il palladio in superficie, favorendo la formazione di prodotti idrogenati.

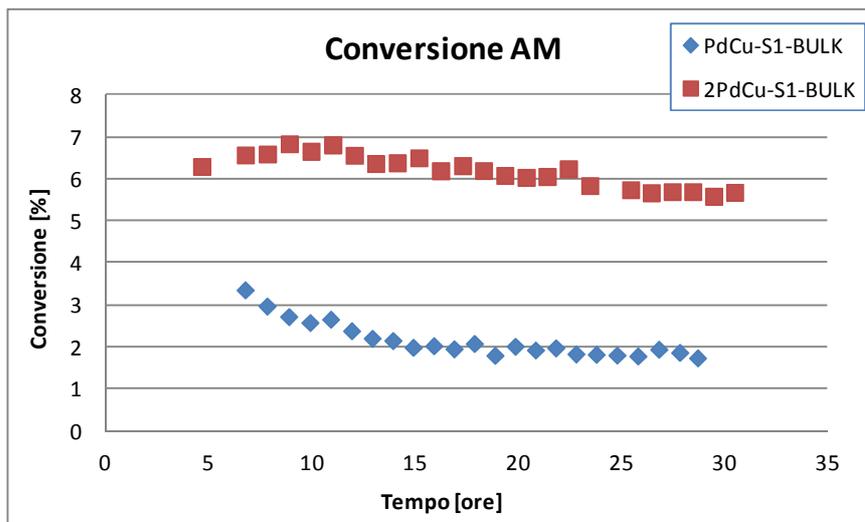


Figura 4. 38 Effetto del contenuto di fase attiva sulla conversione di MVE su MCM-41 preparata con metodo di Beck.

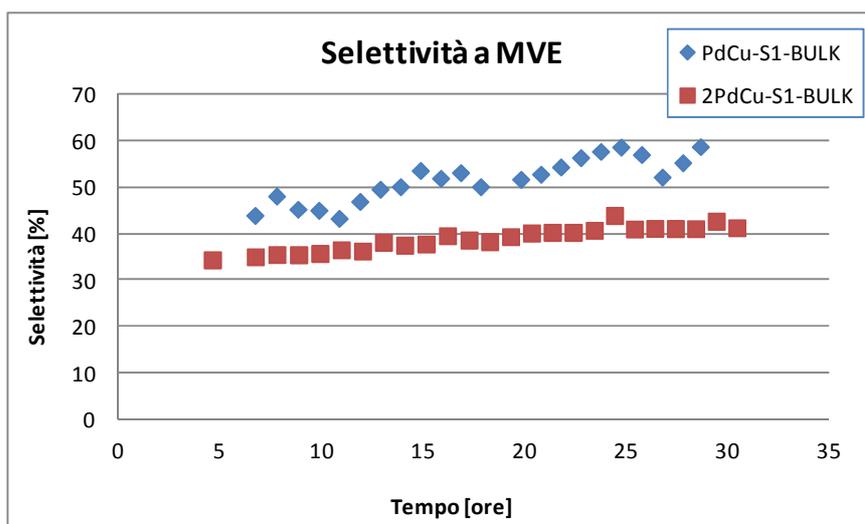


Figura 4. 39 Effetto del contenuto di fase attiva sulla selettività a MVE su MCM-41 preparata con metodo di Beck.

I dati di selettività a AMH e AMH* non sono riportati poiché dal confronto tra i due sistemi catalitici si evince che la forza idrogenante e quella di dealogenazione si equivalgono nei due catalizzatori. La minor selettività ad MVE del sistema a carica metallica raddoppiata indica una tendenza a formare sottoprodotti pluri-idrogenati e defluorurati

Sintesi di Cassiers

Come nel paragrafo precedente, viene riportata l'attività di catalizzatori aventi diverso contenuto di metalli ma supportati su MCM-41 proveniente dalla sintesi di Cassiers (utilizzando il TEOS come sorgente di silice).

In figura 4.40 vengono riportati i valori di conversione di AM per i sistemi denominati bulk, con carica metallica differente. La maggiore attività catalitica del sistema contenente palladio 2% e rame 1,2% p, è dovuta ad una maggiore carica metallica superficiale che permette l'interazione con idrogeno e substrato alogenato. I valori ottenuti per il sistema a minor carica metallica sono circa il 2%, mentre il sistema con maggior contenuto di fase attiva assume valori, a fine reazione, di circa il 4%, subendo un fenomeno di disattivazione più marcato. Questi dati sono in accordo con quanto precedentemente osservato per i sistemi supportati su MCM-41 da sintesi di tipo Beck.

Al contrario, i valori di selettività a MVE, riportati in figura 4.41, sono in disaccordo con quanto visto nel caso precedente. Infatti, il catalizzatore a maggior carico metallico presenta valori di selettività superiori (62% contro il 53%). Questo andamento può trovar spiegazione dal confronto delle sintesi del supporto: nella preparazione da silicato, l'interazione elettrostatica tra sorgente di silice e tensioattivo risulta più forte per la presenza di ulteriori ioni in soluzione, favorendo il fenomeno, descritto in precedenza, di deposizione disomogenea dei metalli all'interno della struttura mesoporosa. Nel caso si utilizzi TEOS come sorgente di silice, non sono presenti altri ioni che possono concorrere ad aumentare le interazioni di carica. Per questi motivi la distribuzione dei metalli sulla superficie, ed il loro rapporto molare, nei sistemi catalitici da TEOS risultano simili a prescindere dalla quantità di metalli, mentre nel caso del sodio silicato, a maggior contenuto metallico corrisponde un fenomeno più evidente di sbilanciamento del rapporto molare.

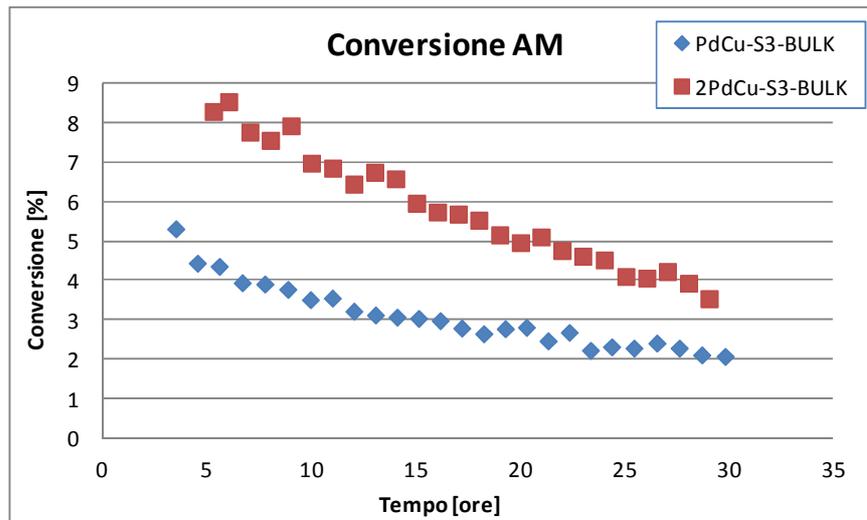


Figura 4. 40 Effetto del contenuto di fase attiva sulla conversione di AM su MCM-41 preparata con metodo di Cassiers.

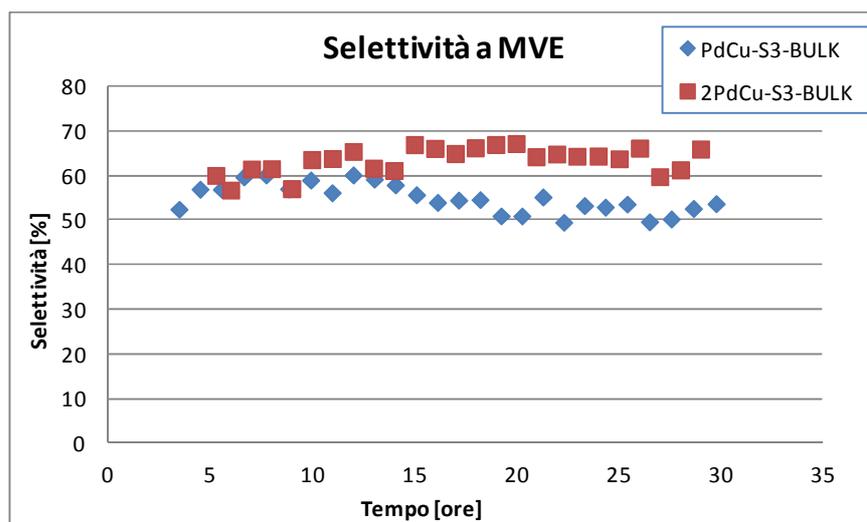


Figura 4. 41 Effetto del contenuto di fase attiva sulla selettività a MVE su MCM-41 preparata con metodo di Cassiers.

I valori di selettività ad AMH, riportati in figura 4.42, mostrano un andamento simile tra i sistemi. Ad inizio reazione si ottengono valori alti di selettività, indice di una maggiore disponibilità di idrogeno che deriva da una maggior distribuzione dei metalli sulla superficie, avvalorando l'ipotesi che in questi sistemi catalitici si abbia una minor tendenza alla segregazione dei metalli.

4 – Risultati e discussione

Come mostrano i dati relativi alla selettività a AMH* (Figura 4.43), il catalizzatore contenente palladio 1% e rame 0,6% p, possiede un maggior tendenza alla defluorurazione, responsabile di valori di selettività al prodotto declorurato MVE minore

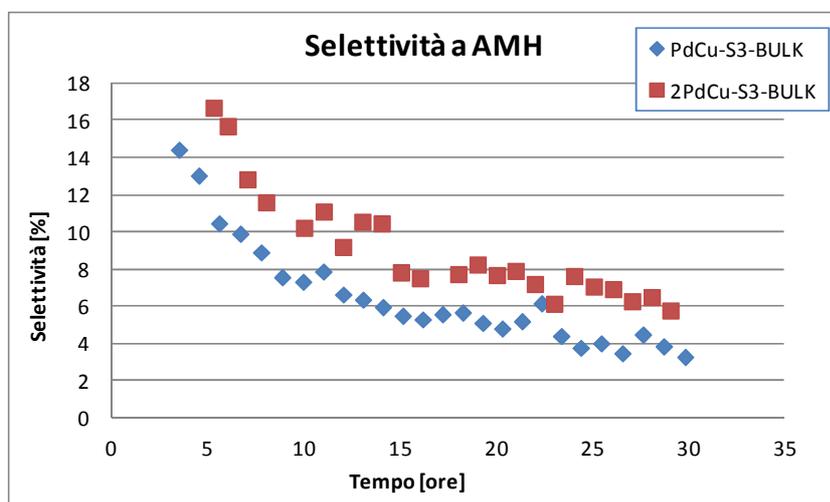


Figura 4. 42 Effetto del contenuto di fase attiva sulla selettività a AMH su MCM-41 preparata con metodo di Cassiers.

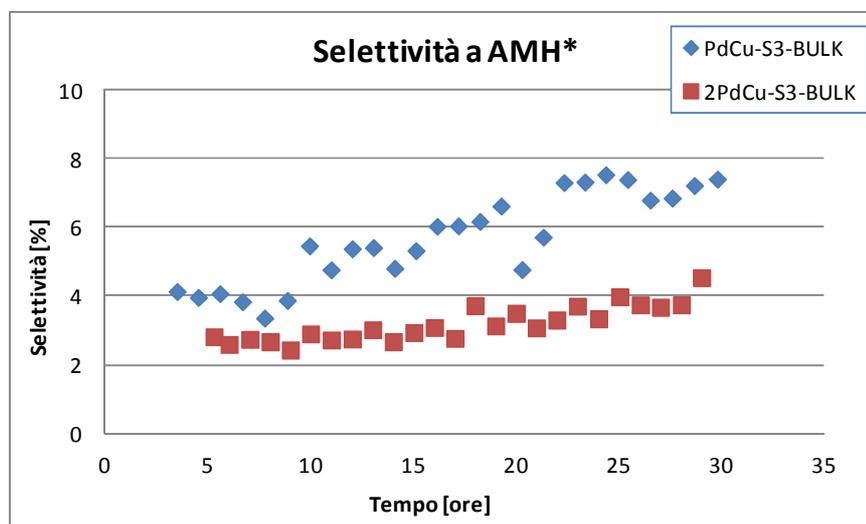


Figura 4. 43 Effetto del contenuto di fase attiva sulla selettività a AMH* su MCM-41 preparata con metodo di Cassiers.

Se i dati fino ad ora presentati vengono confrontati a parità di carico metallico, considerando i catalizzatori con fase attiva costituita da 1% Pd e 0,6% Cu in peso e

ottenuta per introduzione dei precursori in sintesi del supporto, ma provenienti da sintesi di MCM-41 che utilizzano una diversa sorgente di silice si può notare che:

- 1- Il confronto tra la conversione di AM (Figura 4.44) mostra un andamento simile tra i due catalizzatori. Il campione PdCu-S3-BULK mostra una maggiore attività ad inizio reazione con un fenomeno di disattivazione più marcato che lo porta ad assumere un valore a fine reattività identico a quello supportato su MCM-41 da silicato.
- 2- In figura 4.45 sono riportati i dati di selettività a MVE, i quali presentano un andamento molto simile tra i catalizzatori con un valore a fine reazione per entrambi di circa il 55%.

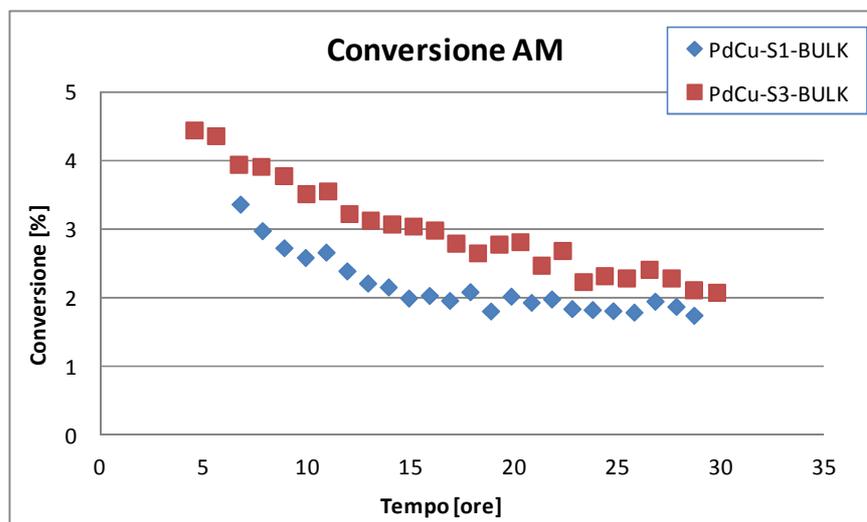


Figura 4. 44 Effetto del metodo di preparazione di MCM-41 sulla conversione di AM per sistemi bulk contenenti 1% Pd e 0,6% Cu.

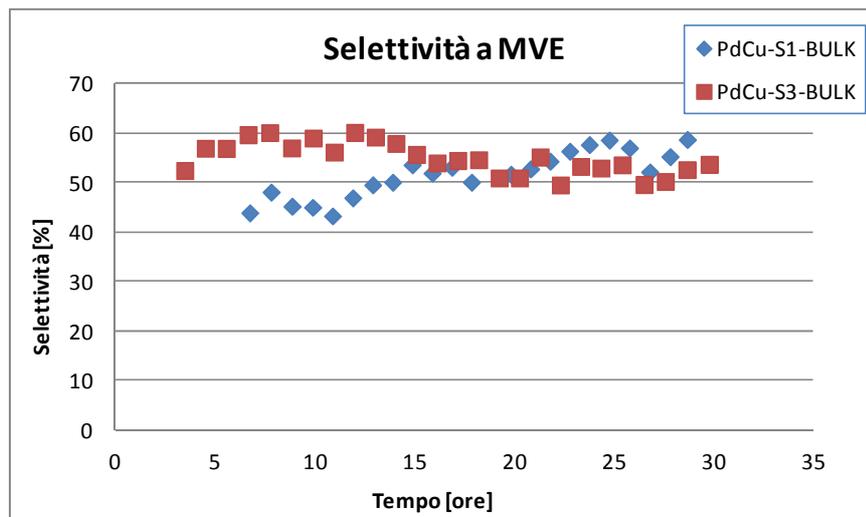


Figura 4. 45 Effetto del metodo di preparazione del MCM-41 sulla selettività a MVE per sistemi bulk contenenti 1% Pd e 0,6% Cu.

3- I dati relativi alla selettività ai sottoprodotti maggioritari non permette di stabilire se esiste un effetto della sorgente di silice sull'interazione del sistema catalitico con i reagenti. Occorre segnalare che, nonostante il valore a fine reazione sia simile, l'andamento della selettività a AMH per il catalizzatore preparato da TEOS, riportato in figura 4.46, mostra, come già spiegato, una maggiore disponibilità di idrogeno sulla superficie attiva ad inizio reazione, con un conseguente valore di selettività del 14%, che tende a diminuire con l'arricchimento superficiale in alogeni.

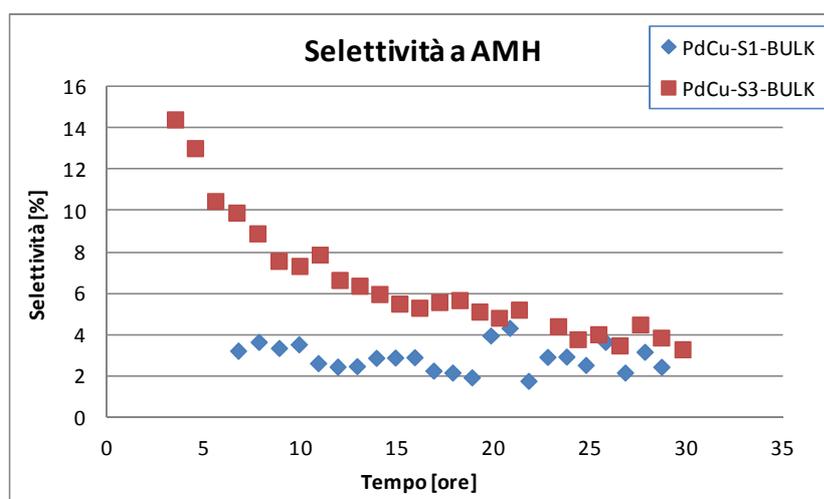


Figura 4. 86 Effetto del metodo di preparazione di MCM-41 sulla selettività a AMH per sistemi bulk contenenti 1% Pd e 0,6% Cu

In modo simile a quanto fatto nel paragrafo precedente, sono stati confrontati sistemi con la medesima quantità metallica (2% Pd e 1,2% Cu in peso), con sorgenti di silice diverse. Anche in questo caso si può osservare che:

- 1- I dati di conversione di AM (Figura 4.47) mostrano una maggiore attività iniziale del catalizzatore da TEOS, ma al tempo stesso il fenomeno di disattivazione è estremamente più marcato, con conseguente valore finale di circa il 4% (contro un valore del 6% per l'altro sistema catalitico).
- 2- La selettività a MVE (Figura 4.48) mostra valori considerevolmente maggiori per il sistema catalitico che utilizza TEOS come sorgente di silice (65% contro il 40% del campione preparato da sodio silicato), per la minore interazione di carica in fase di sintesi del supporto, legata all'assenza di ulteriori ioni (come Na^+ e NH_4^+), con conseguente maggiore presenza dei metalli in superficie.

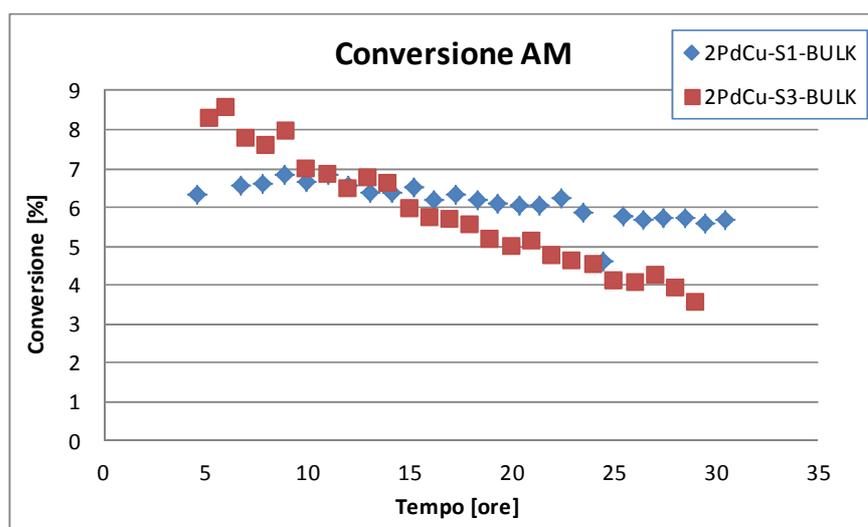


Figura 4. 47 Effetto del metodo di preparazione di MCM-41 sulla conversione di AM per sistemi bulk contenenti 2% Pd e 1,2% Cu.

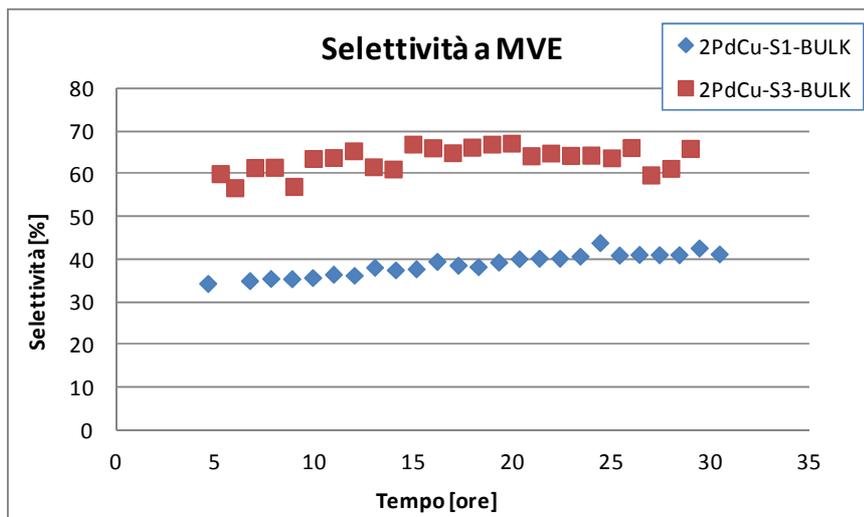


Figura 4. 48 Effetto del metodo di preparazione di MCM-41 sulla selettività a MVE per sistemi bulk contenenti 2% Pd e 1,2% Cu.

3- Le selettività ad AMH e AMH*, riportate in figure 4.49 e 4.50, sembrano sostenere la teoria secondo la quale si abbia un effetto di differente rapporto superficiale fra i metalli della fase attiva nei due sistemi catalitici, in quanto i valori iniziali di selettività al sottoprodotto idrogenato identificano una maggiore attività idrogenante, legata probabilmente ad una fase attiva superficiale più ricca in palladio.

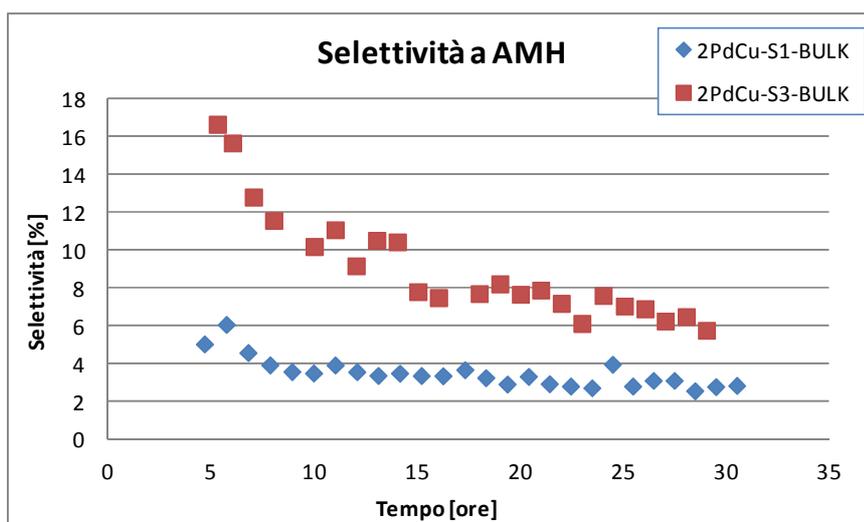


Figura 4. 49 Effetto del metodo di preparazione di MCM-41 sulla selettività a AMH per sistemi bulk contenenti 2% Pd e 1,2% Cu.

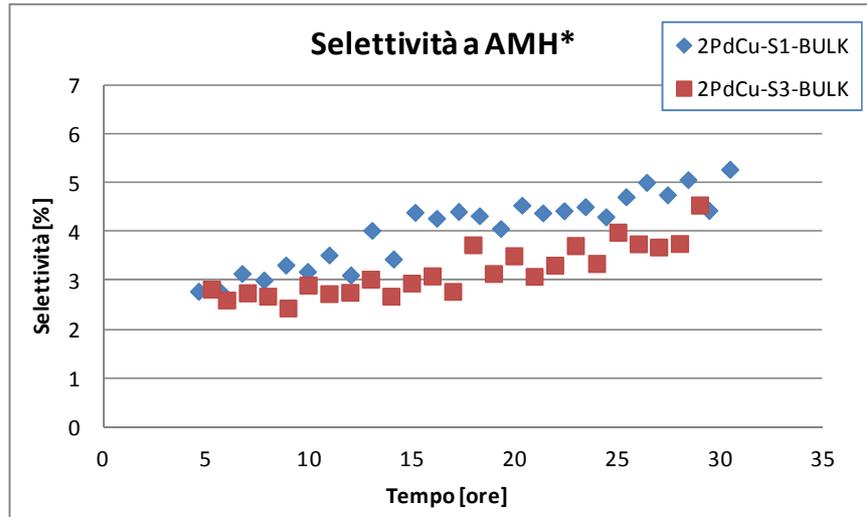


Figura 4. 50 Effetto del metodo di preparazione di MCM-41 sulla selettività a AMH* per sistemi bulk contenenti 2% Pd e 1,2% Cu.

CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi è stato rivolto allo sviluppo di materiali mesoporosi silicei di tipo MCM-41 ed alla loro successiva applicazione quali supporti per fasi attive a base di palladio e rame nella reazione di idrodeclorurazione del 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE).

La prima parte dall'attività è stata indirizzata allo studio di diversi sistemi di trattamento idrotermale e di calcinazione in aria e al perfezionamento di alcune vie sintetiche proposte, modificandone all'occorrenza procedure di sintesi e trattamenti termici per favorire la formazione di un prodotto omogeneo.

Sono state studiate metodologie di trattamento idrotermale in pressione autogena con riscaldamento tradizionale e con tecnologia a microonde, ottenendo materiali con le medesime caratteristiche morfologiche e strutturali. Alla luce di queste evidenze sperimentali l'utilizzo della tecnologia a microonde diviene ulteriore punto di interesse per futuri sviluppi ed ottimizzazioni preparative.

Il trattamento termico ottimale è risultato la calcinazione in aria statica per un fattore di migliore praticità d'esecuzione.

Perfezionata la sequenza di trattamenti consecutivi alla sintesi del prodotto MCM-41, sono state eseguite con successo una serie di sintesi che differiscono per tipologia di reagenti e per condizioni operative. Nello specifico, tra le sintesi riportate in letteratura sono state selezionate quella secondo Beck^[1] (campioni S1) con sodio silicato come sorgente di silice e quelle secondo Grun^[2] (campioni S2) e Cassiers^[3] (campioni S3) con sorgente TEOS.

Dalla caratterizzazione delle MCM-41 sintetizzate è evidente la possibilità di ottenere prodotti morfologicamente diversi in base alle condizioni di sintesi, come l'entità della diluizione o il rapporto templante/silice.

Questo permette di poter progettare il supporto mesoporoso in base al tipo di reazione nella quale è utilizzato: per esempio, un MCM-41 con pareti più spesse ed esente dalla presenza di alcalini risulterà avere una maggiore resistenza idrotermale e quindi può essere sfruttata in reazioni ad alte temperature^[4].

I materiali mesoporosi sintetizzati sono stati utilizzati quali supporti per la preparazione di catalizzatori a base di palladio e rame, utilizzati nella reazione di idrodeclorurazione, mediante tre diverse tecniche di deposizione della fase attiva.

Le analisi effettuate sulla miscela di reazione, sono state confrontate per diversa tipologia di deposizione dei metalli e per diverso contenuto di palladio e rame.

In figure 5.1 sono riportati i dati di conversione di AM per tre sistemi catalitici preparati con le differenti tecniche di deposizione a parità di contenuto di fase attiva. Dal confronto di questi catalizzatori, e sulla base dei dati di caratterizzazione XRD e TPR, si ricava che la diversa attività catalitica dei sistemi è legata alle differenti metodologie di introduzione dei metalli nel catalizzatore, che comportano variazioni nelle proprietà di interazione con il supporto, come segregazioni di cristalliti e agglomerati metallici e probabili localizzate disomogeneità nella composizione della fase attiva bimetallica Pd/Cu.

Le selettività a MVE, molto simili per tutti i sistemi catalitici qui confrontati, nascondono di fatto proprietà idrogenanti e defluoruranti diverse, difficilmente riconducibili a proprietà morfologiche della fase attiva e monitorate solo attraverso l'analisi delle selettività a specifici sottoprodotti.

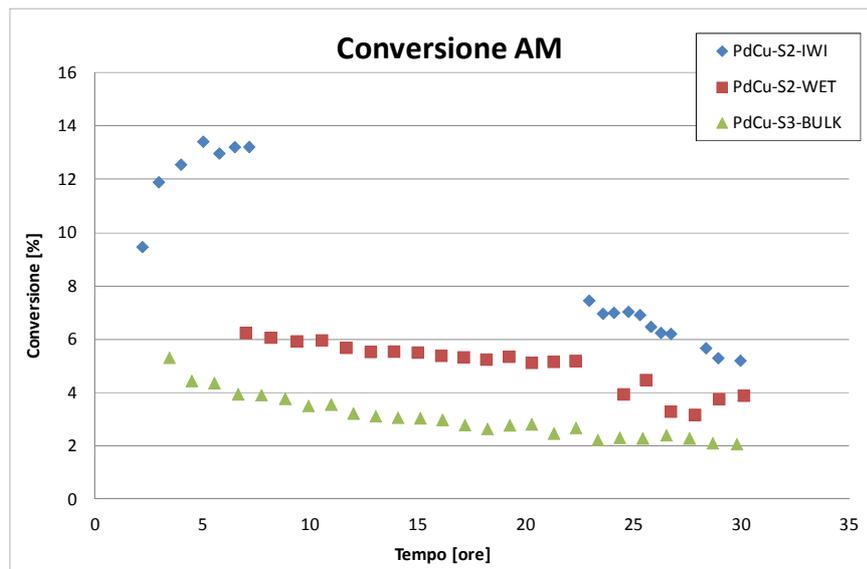


Figura 5. 1 Conversione di AM per diversi metodi di deposizione della fase attiva.

Per favorire la conversione dei AM sono stati preparati catalizzatori contenenti maggiori quantità di metalli al fine di studiare gli effetti di un diverso carico metallico in sistemi aventi la stessa tipologia di supporto.

I dati di conversione di AM (Figura 5.2) evidenziano come ad una maggiore quantità di metalli corrisponda un sensibile aumento dell'attività catalitica, anche per supporti diversi, probabilmente dovuta ad una maggiore capacità di attivazione dell'idrogeno^[5]. La differenza nei valori di selettività a MVE, per i diversi sistemi contenenti il medesimo carico metallico, sono correlabili ad una differente formazione di agglomerati metallici, dovuta alle diverse condizioni di sintesi e alla differente sorgente di silice. La formazione di fasi attive diverse risulta evidente anche dalle diverse selettività a MVE tra i sistemi preparati dalla medesima sorgente di silice, che presentano andamenti opposti all'aumentare del carico metallico.

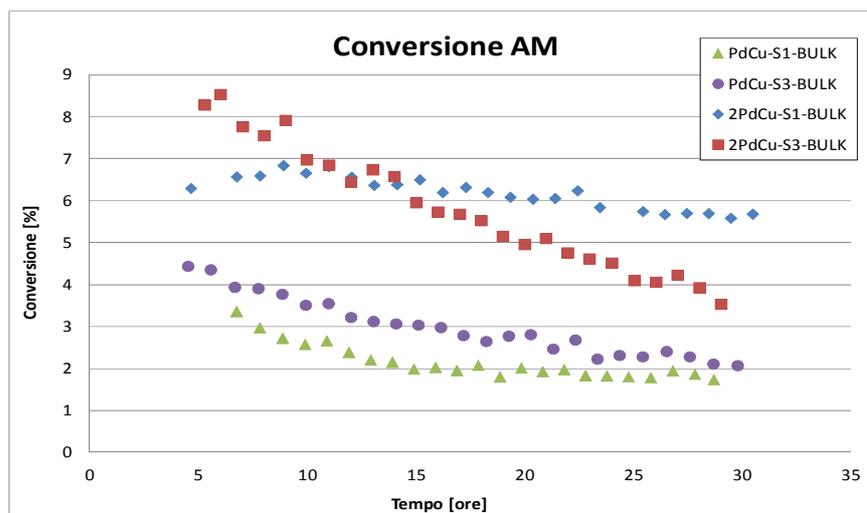


Figura 5. 2 Conversione di AM per sistemi a differente contenuto di fase attiva.

Si può quindi affermare che lo studio sul materiale di tipo MCM-41 ha portato alla definizione delle vie di sintesi e alla produzione di supporti mesoporosi altamente regolari e ordinati, utilizzati con successo nella preparazione di catalizzatori a base di palladio e rame per la reazione di idrodechlorurazione. Alla luce dei risultati ottenuti, appare di fondamentale importanza una caratterizzazione approfondita che permetta di meglio comprendere la natura delle diverse fasi attive presenti sui catalizzatori. In particolare risulta necessaria una valutazione dell'esatta composizione in superficie dei metalli costituenti la fase attiva e l'eventuale presenza di leghe metalliche attraverso analisi in microscopia elettronica, lo studio riguardante l'acidità dei supporti mediante l'adsorbimento e desorbimento di molecole sonda e l'analisi della natura delle interazioni del sistema catalitico con il reagente organico attraverso spettroscopia infrarossa^[6].

BIBLIOGRAFIA

CAPITOLO 1 - CLOROFLUOROCARBURI

- [1] E. Santacesaria, M. Di Serio, G. Basile, S. Carra, J. *Fluor. Chem* **44**, 87 (1989)
- [2] M. Vecchio “*Hydrocarbon Process*”, 49 (1970)
- [3] H. Yu, E. M. Kennedy, A. A. Adesina, B. Z. DLugogorski, *Cat. Surf. From Asia* **10**, 40 (2006)
- [4] T. Mori, J. Kubo, Y. Morikawa, *App. Cat. A: General* **69**, 271 (2004)
- [5] C. D. Thomson, R. M. Rioux, N. Chen, F. H. Ribeiro, *J. Phys. Chem* **104.**, 3067 (2000)
- [6] E-J. Shin, A. Spiller, G. Tavoularis, M. A. Keane, *Phys. Chem* **1**, 3173 (1999)
- [7] A. Weirisma, A. T. Cate, E. J. A. X. Van de Sandt, M. Makkee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 4158 (2007)
- [8] T. Mori, T. Yasuoka, Y. Morikawa, *Cat. Today*, **111**, 88 (2004)
- [9] C. Baird, *Chimica Ambientale*, Zanichelli, Bologna, Italia **1997**, cap.2
- [10] G. Guerzoni “*Idrodechlorurazione catalitica in fase gas di molecole fluorurate*” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale AA. **2007-2008**, Università degli studi di Bologna
- [11] A. Srebowata, W. Juszczuk, Z. Kaszkur, K. Karpinski, *Cat. Today* **124**, 28 (2007)
- [12] X. Liu, J. Chen, J. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 5362 (2008)
- [13] M. R. Tant, K. P. Darst, K. D. Lee, C. W. Martin, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **58**, 1074 (1988)

CAPITOLO 2 – MATERIALI MESOPOROSI

- [1] M. R. S. Manton, J. C. Davidtz, *J. Catal.* **60**, 156 (1979)
- [2] T. Yanagisawa, T. Schimizu, K. Kiroda, C. Kato, *Chem. Soc. Jpn.* **63**, 988 (1990)
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992)

Bibliografia

- [4] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992)
- [5] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.* **6**, 1816 (1994)
- [6] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. B. McCullen, J. S. Beck, K. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. D. Lutner, E. W. Sheppard, *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthesis Methods*, W. R. Moser, Academic Press, New York, US **1996**, p. 1
- [7] J. Yang, H. Tao, H.-W. Ma, L.F. Ray, *Chin. J. Process. Eng.* **6**, 268 (2006)
- [8] S.-E. Park, D. S. Kim, J.-S. Chang, W. Y. Kim, *Catal. Today* **44**, 301 (1998)
- [9] M.-G. Song, J.-Y. Kim, S.-H. Cho, J.-D. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* **21(6)**, 1224 (2004)
- [10] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **6**, 2317 (1994)
- [11] D. Klushalani, A. Kuperman, N. Coombs, G.A. Ozin, *Chem. Mater.* **8**, 2188 (1996)
- [12] S.A. Davis, S.L. Burkett, N.H. Mendelson, S. Mann, *Nature* **385**, 420 (1997)
- [13] A. Corma, *Top. Catal.* **4**, 249 (1997)
- [14] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **261**, 1299 (1993)
- [15] A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1571 (1994)
- [16] G. D. Stucky, J. E. MacDougall, *Science* **247**, 669 (1990)
- [17] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 56 (1999)
- [18] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **267**, 865 (1995)
- [19] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **368**, 321 (1994)
- [20] R. Ryoo, C. H. Ko, R. F. Howe, *Chem. Mater.* **9**, 1607 (1997)
- [21] Z. Luan, C.-F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **99**, 1018 (1995)
- [22] G. Fu, C. A. Fyfe, W. Schwieger, G. T. Kokotailo, *Angew. Chem.* **107**, 1582 (1995)
- [23] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **368**, 317 (1994)
- [24] K. M. Reddy, C. Song, *Catal. Lett.* **36**, 103 (1996)
- [25] K. M. Reddy, C. Song, *Catal. Today* **31**, 137 (1996)

- [26] R. K. Kloetstra, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1005 (1995)
- [27] T. Tabata, M. Kokisu, O. Okada, *Catal. Today* **22**, 147 (1994)
- [28] C. Fisher, *Chem. Ind.*, 461 (1995)

CAPITOLO 3 – PARTE SPERIMENTALE

- [1] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992)
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.* **6**, 1816 (1994)
- [3] M. Grun, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 207 (1999)
- [4] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* **14**, 2317 (2002)
- [5] P. I. Ravikovitch, S. C. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schuth, K. K. Ungert, *Langmuir* **11**, 4765 (1995)
- [6] J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and practice of heterogeneous catalysis, VCH, Weinheim, D **1997**, p. 149
- [7] A. Wiersma, E. J. A. X. van de Sandt, M. A. den Hollander, H. van Bekkum, M. Makkee, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **177**, 29 (1998)

CAPITOLO 4 – RISULTATI E DISCUSSIONE

- [1] S. Albonetti, M. Gregori, G. Fornasari, S. Millefanti, V. Tortelli, G. Marchionne, **European Patent 11153426.9** (2011), assegnato a Solvay Solexis
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992)
- [3] M. Grun, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 207 (1999)
- [4] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* **14**, 2317 (2002)
- [5] C.-F. Cheng, D. H. Park, J. Klinowski, *J. Chem. Soc.* **93**, 193 (1997)

Bibliografia

- [6] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **6**, 2317 (1994)
- [7] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.* **65**, 1 (2003)
- [8] C. Amarin, M. A. Keane, *J. Colloid Interface Sci.* **322**, 196 (2008)
- [9] A. Weirsmas, A. T. Cate, E. J. A. X. Van de Sandt, M. Makkee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 4158 (2007)
- [10] L. S. Vadlamannati, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri, *Catal. Lett.* **58**, 173 (1999)
- [11] T. Lopez, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gomez, *J. Catal.* **133**, 247 (1992)
- [12] T. Mori, J. Kubo, Y. Morikawa, *App. Cat. A: General* **69**, 271 (2004)
- [13] J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and practice of heterogeneous catalysis, VCH, Weinheim, D **1997**, cap. 5
- [14] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of Elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann Publishing, Oxford, UK **1998**

CONCLUSIONI

- [1] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992)
- [2] M. Grun, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous mesoporous Mater* **27**, 207 (1999)
- [3] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* **14**, 2317 (2002)
- [4] D. Trong On, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.* **22**, 211 (1998)
- [5] A. Weirsmas, A. T. Cate, E. J. A. X. Van de Sandt, M. Makkee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 4158 (2007)
- [6] M. Hunger, U. Schenk, M. Breuninger, R. Glaser, J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 261 (1999)